

OEC による S_2 から S_3 への状態遷移における
Mn-O 形成の反応機構に関する理論的研究
(北海道大学*, 三重大学**) 市野智也*, 三谷昌輝**, ○吉岡泰規**

Theoretical study on reaction mechanism of Mn-O formation
at the transition from S_2 to S_3 states by OEC

(Hokkaido Univ.*, Mie Univ.***) Tomoya Ichino*, Masaki Mitani**, ○Yasunori Yoshioka**

【序】 酸素発生複合体 (OEC) は光合成系の光化学系 II に存在し、水 2 分子を酸素分子へと 4 電子酸化を促進する触媒である。反応は $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow S_2 \rightarrow S_3 \rightarrow S_4$ と 5 つの状態を経て進行されるとされている (Kok サイクル)。暗所で安定であるとされている S_1 状態に対する 1.9 Å の高解像度 X 線構造が近年発表された[1]。反応中心は 4 つの Mn 原子を含む CaMn_4O_5 クラスタであり、図 1 に示すように CaMn_3O_4 は立方体様の構造となっている。周囲に水分子 (W1~W4) と思われる 4 つの酸素原子が Ca と Mn4 原子に配位している。

現在、多くの分光学的実験と理論化学計算によって反応機構の研究がなされている。図 1 に示す S_2 状態の構造が $[\text{Mn4-OH}]$ であるという提案には多くの研究者の合意が得られているが、反応機構の全容解明には至っていない。特に、明らかになっていないのは S_3 状態の構造と電子状態、そして、分光学的実験で測定されていない S_4 状態の構造と $S_3 \rightarrow S_4 \rightarrow S_0$ の遷移過程である。

大きく分けて、 S_3 状態に対して 2 つの構造が提案されている。その一つは $S_2 \rightarrow S_3$ の遷移過程で反応サイトに挿入してきた新たな水分子が substrate として作用し、 $[\text{Mn1-OH}, \text{Mn4-OH}]$ の構造をとり Mn 原子の価数は $\text{Mn}_4(\text{IV}, \text{IV}, \text{IV}, \text{IV})$ となる。続いて $S_3 \rightarrow S_4$ の遷移過程では $[\text{Mn1-O}, \text{Mn4-OH}]$ へと変化し、Mn1-O と O5 とのラジカルカップリングで O-O 結合が形成されるという提案である。もう一つは $S_2 \rightarrow S_3$ の遷移過程では新たに挿入してきた水分子が substrate として作用するのではなく反応サイトと complex を形成し、Mn4-OH が酸化されて $[\text{Mn4-O}]$ の構造となり Mn 原子が酸化されずに S_2 状態の原子価と同じく $\text{Mn}_4(\text{III}, \text{IV}, \text{IV}, \text{IV})$ となる。続いて W6 が Mn4-O に親核攻撃して Mn4-OOH となり O-O 結合が形成されるという提案である。

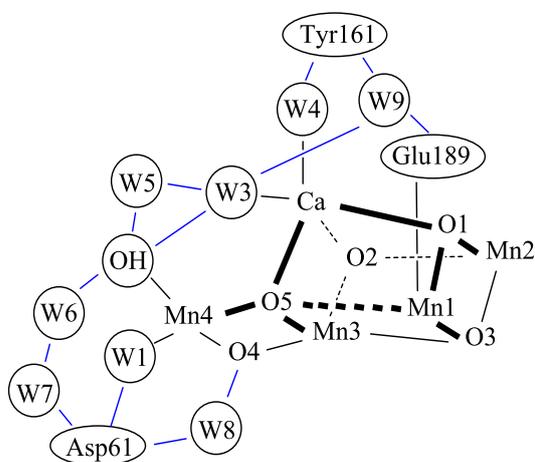


図 1. 反応サイトの概略図

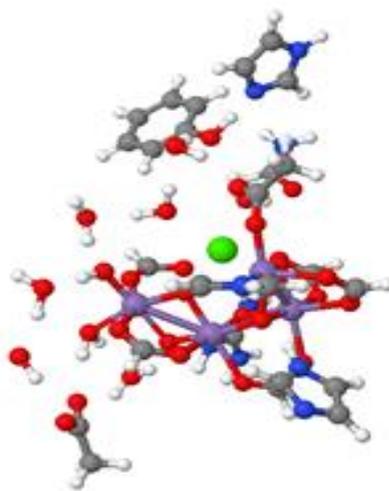
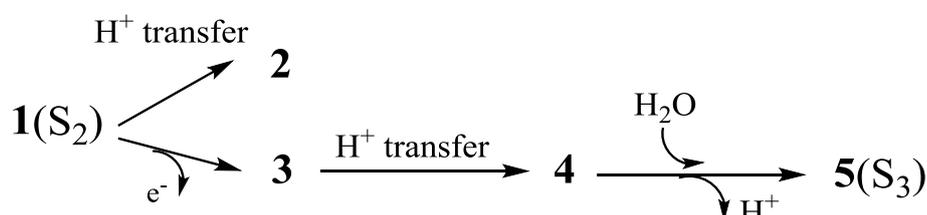


図 2. 1 電子酸化状態 3 の構造

我々は、[Mn4-OOH]が[Mn1-O, Mn4-OH]よりも 16.1 kcal/mol 安定であることから反応が後者の過程を経て進行すると提案している[2]。しかしながら、 $S_2 \rightarrow S_3$ の遷移過程を明確に示しておらず、本研究発表で無理なく[Mn4-OH] から[Mn4-O]が形成されることを示す。

【計算方法】 各状態の構造および電子状態の計算には Gaussian09 を使用した。電子状態計算は遷移金属を含む系に適した B3LYP 汎関数を用いた非制限法で実行した。Mn 原子には Wachters の DZ 基底を、H・C・N・O・Ca 原子には 6-31G*基底を使用した。CaMn₄O₅ コアの d 電子は強相関係であることから broken-symmetry 法により低スピン状態の電子状態を求め、Mulliken 法によってスピン密度を求めた。強相関係であることからスピン密度は Mn 上に局在しており、その値から Mn の原子価を決定した。

以前に発表した S_2 状態 (参考文献[3]に記載の 9) が本発表の起点になり、構造 (状態) 番号として 1 を当てる。対象とした反応モデルは以前のものであり、図 1 に示すように W1~W9 の水分子を含め CaMn₄O₅ コアと水分子を構造最適化した。検討する反応経路は、



である。

【結果・考察】 $S_2 \rightarrow S_3$ の遷移過程では、1 電子 ($1e^-$) と 1 個のプロトン ($1H^+$) が反応サイトから取り除かれる。 $1e^-$ は Tyr161 を介して、 $1H^+$ は Asp61 を介して除去されると指摘されている。 $1H^+$ の除去が先に取り除かれるとすると、プロトンが[Mn4-OH]の OH から W6 と W7 を経て Asp61 に到り Asp61COOH が形成されると考えられる。Asp61COOH に相当する状態が 2 であるが、プロトン移動前の 1 よりも 4.3 kcal/mol 高エネルギー状態であり、Asp61 への $1H^+$ 移動は考えられない。

$1e^-$ が Tyr161 を経て $1H^+$ よりも先に除去された 1 電子酸化状態 3 を図 2 に示す。W7-Asp61COO⁻の距離が 2.693 (1) から 2.884 Å (3) へと 0.191 Å 長くなっている。1 電子酸化状態にもかかわらず、四つの Mn 原子の価数は 1 と同じで CaMn₄O₅ コアが酸化されていない。しかし、Asp61COO のスピン密度が 0.481 e^- 、His337 が 0.333 e^- とラジカルが非局在化した状態となっている。さらに、 $\langle S^2 \rangle = 8.2281$ であり、CaMn₄O₅ コアに 6 組の反平行のラジカル対 ($8.2281 - 2.0 = 6.2281$)があり Mn1 に一つのラジカルが孤立している。

次に、1 → 2 への変化と同様に $1H^+$ が W6、W7 を経て移動した Asp61COOH の構造を 4 とする。4 は 3 よりも 7.6 kcal/mol 低エネルギー状態である。この時[Mn4-O]が形成されるが、四つの Mn 原子の酸化数は 3 から変化せず Mn₄(III, IV, IV, IV)である。Mn4-O の O 原子のスピン密度は 0.892 e^- であり、Mn(V)=O²⁻と Mn(IV)-O⁻ の中間的な結合状態であると考えられる。この後、Asp61COOH から $1H^+$ が除去されると同時に新たに水分子(W10)が反応サイトに挿入される。5 の状態は先の研究[2]の構造 [1•H₂O]に相当している。

$S_2 \rightarrow S_3$ の遷移過程では、まず $1e^-$ が反応系外に除去され、 $1H^+$ が Asp61 から除去されると結論される。

【参考文献】 [1] Y. Umena et al., *Nature* **2011**, 473, 55. [2] T. Ichino et al., *Chem. Phys. Lett.* **2014**, 595-596, 237. [3] T. Ichino et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2013**, 86, 479.