



自然系における水分解酸素発生機構

筑波大学 庄司光男

自然界の光合成では、太陽光を使って、水と二酸化炭素を酸素と炭水化物に変換している。本反応は光を必要とする明反応と光を必要としない暗反応で構成されている。前者は葉緑体のチラコイド膜上で行われ、後者は葉緑体の中のストロマで行われている。明反応に関わるタンパク質は光化学系 II (PSII), シトクロム *b₆f*, 光化学系 I (PSI) であり、これら膜タンパク質複合体間ではプラストキノンとプラストシアニンによって電子伝達がなされる。水分子の分解反応（酸素発生）は PSII の酸素発生複合体 (OEC) で行われる。PSII は光を 4 回吸収することで反応サイクルを 1 回転させることができるので、 $2\text{H}_2\text{O} + 4h\nu \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ の化学反応式は本反応をよく表現している。OEC の状態（累積酸化数）は S_i ($i=0-4$) で記述される。水分子は化学的に安定であることから予想されるように、本反応には高い酸化力が必要となる。水分解で得られるプロトンおよび電子 (e^-) は、ATP の生合成や NADP⁺ を NADPH に還元するのに用いられる。生成された ATP や NADPH は暗反応で使用される。

自然系における効率的な水分解酸素発生の仕組みは PSII-OEC 構造により解き明かされてきた。2011 年に PSII-OEC の構造は Mn_4CaO_5 であることが沈・神谷グループによって報告された。この状態は暗所安定の S_1 状態である。2015 年頃から X 線自由電子レーザーでフェムト秒パルスを発生することができる様になり、結晶構造解析は時分割 (SFX) で行える時代に突入した。沈グループは、2017 年に S_3 状態の SFX 構造を発表している。その S_3 状態では、Mn クラスタに新たな酸素原子 (O6) が O5 原子近傍に導入されることが初めて報告された。2011 年の S_1 状態での Mn クラスタは歪んだ椅子型構造と

形容された様に、Mn1-Mn4 距離は長く、O5 原子はその間に長い Mn4-O5 距離で存在する特異的構造を取っていたが、 S_3 状態で O6 が O5 と Mn1 の間に入ってきたことは、 S_1 状態での歪んだ椅子型が本当に/正しく重要であったのだと再認識することとなった。つまり、Mn1-Mn4 距離を 5 Å まで伸ばす構造を取ることで、酸素分子形成 (O5-O6) に適した空間を作り出している。

Mn1-Mn4 の間で O-O 結合を形成することは P. E. Siegbahn が理論的に提唱してきた。そしてその O-O 結合生成機構はラジカルカップリング機構であると説明がなされてきた。これまで、O-O 結合生成の機構は大きく分けると 2 つであるとされてきた。つまり、ラジカルカップリング (RC) 機構と酸塩基 (Acid base (AB) or nucleophilic attack (NA)) 機構である。RC 機構は 2 つの反強磁性的に分極したオキソラジカルが σ 結合を形成する機構である。NA は塩基である hydroxo (OH) から酸である oxo に電子を与えることで σ 結合を形成する機構である。Oxo 種を生成するには Mn(V)-oxo が必要であり、かつ O-O 結合形成の反応障壁が大きくなる為、理論計算では NA に比べると RC の方がより妥当な機構に思える。

我々は、上記の反応機構以外の可能性も検討してきており、結合交替機構 (Concerted Bond Switching (CBS)) や電子移動により引き起こされる機構 (NA-OET) を提唱してきている。これらの反応機構は PSII-OEC における O-O 結合形成機構としてより正しいだけでなく、人工光合成系 (半導体触媒や錯体) においても、指針となる機構であると考えている。

現在私は、新学術領域 I⁺ LEC に参加させて頂き、自然系の水分解反応を人工系と比較しながら人工光合成の発展に向けた理論的取り組みを行なっている。未解明の反応機構の仕組みや多彩な水分解機構についても理論解明を進めている。太陽エネルギーを効率的に利用する技術を進展させることで、エネルギー問題や環境問題に貢献していきたい。