



● 反応機構の理論解明

公募 A 班 庄司 光男

本新学術領域研究「革新的光物質変換」では天然光合成の解明と人工光合成系の開発の両研究分野の推進と融合研究がなされることが目標となっています。私はこれまで主に前者についての理論研究をおこなってきました。そのため、本新学術に参画させて頂いた機会に、本学術領域研究が目指す融合研究まで研究を進める計画を設定させて頂きました。

6月22日から24日に伊東で行われた班会議では、本新学術領域研究に関わる国内の研究者と交流させて頂きました。私の実家は神奈川県に有るので、場所的に近いはずなのですが、伊東には訪れた記憶がなかったので、大変新鮮でした。会議では各研究領域における優秀な先生方の研究発表があり、広範囲の研究課題と研究手法を知ることができました。ゆっくり温泉に入ってリラックスしつつ、研究アイデアについて色々討論および検討をさせて頂きましたので、非常に貴重な機会をすごさせて頂きました。学生の頃の夏の学校のような自由な雰囲気でしたので、分野の垣根が無く交流させて頂き大変助かりました。討論内容は今後の研究で大いに活用できそうです。

現在、天然光合成の研究領域は非常に激しい国際競争が繰り広げられています。世界トップレベルの研究グループが精力的に研究を進めていますので、急激に解明が進んでいます。また、極めて古くから核心的研究が多くなされているので、研究しても既に報告されていたりする場合も多々あります。最先端手法もすぐに導入されているので、国際会議に参加するとその進歩にいつも圧倒されています。

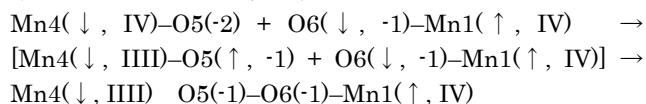
理論計算（第一原理計算）は原理的に非常に高い精度で分子の構造、物性、反応性を予測できるはずなのですが、実際はそんなに理想的にはいきません。特に光化学系 II 酸素発生中心や多核マンガン中心では計算する分子サイズが大きく、かつ電子状態も複雑なので、反応性機構を検討するには多くの試行錯誤が必要になります。特に広域の最安定構造を計算・予言することは大変手間がかかるので、定量的に議論するは膨大な計算をためる必要があります。近年、我々は広域な構造探索を行い、反応経路を自動的に見つけ出すことができる自動探索アルゴリズム（GLAS 法）を独自に開発しております（BCSJ に掲載決定）。本方法は少分子系では上手く機能することを確認しておりますので、今後は光合成系のような系で活用できるように手法を整備し、独自の研究を進展させたいと思っております。

新学術領域で狙う天然光合成の解明と人工光合成系開発を融合していくには、やはり、理論的に反応機構を十分に解析し、双方を理論的に橋渡しできる事が重要になると考えます。理論計算で分子設計までできればもっと素晴らしいのですが、それはちょっと難しすぎるとしても、そのための様々な準備や検討を重ねていくことは、今後非常に重要になってくると考えております。

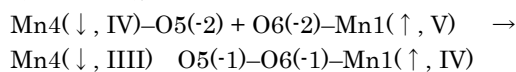
天然系の光合成である光化学系 II 酸素発生中心での酸素

結合の反応機構 ($2\text{H}_2\text{O} + 4h\nu \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$) については、これまでに acid base, nucleophilic attack, radical coupling 機構が提案され、妥当性について大いに議論されてきました。基質の酸素原子の候補には O2(W2), O3(W3), O4, O5 が考えられます。現時点で最も信憑性が高い結果は、2017 年の菅先生、沈先生らによる X線自由電子レーザー (XFEL) を用いた時分割構造解析の結果であり、それによると O5 原子と Mn1-O5 間に新しく入ってくる酸素原子 (O6) の 2 原子であることが指摘されています。このタイプの酸素酸素結合経路で最も反応障壁が低くなるのは radical coupling 機構であり、他の acid base や nucleophilic attack 機構はそれぞれ反応障壁の高さや XFEL が示唆する反応サイトの位置からすると合致しない。

我々は O5 原子が S₃→S₀ 遷移過程で反応を起こす反応経路について詳細に電子状態を検討し、radical coupling 経路は天然系では非ラジカル的に反応が進行することを見出しています（現在論文投稿中）。つまり、radical coupling (RC) 機構では以下のスピン分極反応を考えるが



非ラジカル機構では



で記述されるように、O6 上の 1 電子が Mn4 に移動すると共に Mn4-O5 間の結合が O5-O6 間の σ 結合に移動する協奏反応になっています。そのため、本機構を特に Concerted Bond Switching (CBS) 機構と呼んでいます。RC と CBS の違いは単に形式的な原子電荷の割り振りだけの違いしかないように思われるかもしれませんが、用いる電子状態が違うので反応を効率的にする方法も異なります。両者の相異を明確にすると、CBS 機構では Mn1 が高原子荷 Mn (V) を用いている事、Ca 原子は Lewis 酸として働き、酸素酸素結合生成前状態を安定化すること、不安定なラジカル状態を生成せずに反応が進行することが挙げられます。CBS は RC よりも酸素酸素生成過程をより正確に説明します。より詳細な議論は現在投稿中の論文を参考にしてください。

人工系の反応機構がどのような反応機構になっているについて今後比較検討していくと、効率的水分分解生成の本質を探求することができ、多くの展開・応用が可能になると考えられます。それにより光合成研究は今後益々興味深い研究領域になっていくと思われます。以上我々の狭い見解ですので、間違いのご指摘や多くのご意見頂けましたら大変有り難く存じます。良い研究を推進できるよう精一杯努力致しますので、どうぞよろしくお願いたします。

新学術領域「革新的光物質変換」ニュースレター
 第 1 巻・第 9 号（通算第 9 号）平成 30 年 9 月 1 日発行
 発行責任者：沈 建仁（岡山大学 異分野基礎科学研究所）
 編集責任者：八木政行（新潟大学 自然科学系）
<http://photoenergy-conv.net/>