



酸素発生型光合成と生物模倣

公募 A 班 船橋 靖博

生体内の光合成や呼吸においては、電子移動や小分子の化学変換に遷移金属を含む活性部位を利用して、この様な天然の蛋白質の金属活性部位と人工的に合成した金属錯体の間には、その性質にしばしば共通点が見られる。一般に金属イオンはルイス酸で、酸化還元挙動を示すものもあり、金属錯体は配位子の設計によってそれらの性質が制御できる。生体高分子である金属蛋白質の活性部位、すなわちその金属中心の第一配位圏を含む狭小空間内においても同様である。

したがって、光化学系 II (PSII) で水の酸化を行う酸素発生中心(OEC)に含まれる Mn_4Ca クラスターの化学的原理を解明するため、錯体合成を主とした検討を行うことは重要である。これは生物無機化学の分野における「金属活性部位モデル」の研究である。このようなモデル化合物の合成で継続的な課題となっていることは、まず①第一・第二配位圏の構造を規制することであり、つぎに②非対称の多核構造を形成することであると考えている。

蛋白質中では、活性部位の金属中心周りの配位構造を共有結合性の低い四面体構造などに規制している。この第一配位圏の構造は第二配位圏以上の高次な蛋白質構造によって規制を受けており、Type I 銅蛋白質の研究で提唱された電子移動反応の遷移状態により近い『Entatic state』として知られた構造である。この合成的な課題①に対応した金属錯体モデルとして、配位子の骨格に多重の橋架け構造を有する脂肪族ジアミン型の配位子を用いた金属錯体を合成した。そしてこの剛直な配位子骨格を有する二核銅錯体が、カルボン酸イオンの軸配位を受容した結果、酸素分子付加体の電子構造が変化し、O-O 結合が形成することを見出した(*J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 16444)。この反応は OEC の Kok cycle において、 S_3 状態 ($Mn(IV)_4$ 状態)の Mn_4Ca クラスターで O-O 結合形成が示唆されていることと関連がある。この二電子酸化を伴う O-O 結合形成がマンガンを通して行われれば $Mn(III)$ 状態が生じるはずであり、類似の反応として前述の二核銅錯体では、 $Cu(III)_2$ 状態で O-O 結合形成が起こると $Cu(II)$ 状態に変化する。錯体化学の基礎である結晶場理論の観点から、 $Mn(III)$ と $Cu(II)$ の各状態は $3d^4$ と $3d^9$ でいずれも Jahn Teller 効果という共通の性質を示す電子配置である。したがってこれらの系で O-O 結合形成が起こることは、元素や酸化数の違いを超えて関連性が有ることを指摘したい。

さてその Mn_4Ca クラスターは、「歪んだ椅子」と呼ばれる非対称な多核構造を持っている。蛋白質空孔内の狭小空間とは異なり、分子が高分散した均一系溶液

中においてこのような金属クラスターを合成することは高い難易度を有する。この合成的な課題②に対応する手法として、我々は二重環状のクリプタンド型配位子を用いた非対称多核金属錯体の合成を行っている。このような籠状配位子はメタロホスト分子として限られたキャビティのサイズを持ち、その狭小空間内に補助配位子や遷移金属イオンなどをゲストとして取り込み非対称に集積化させることができる。単に架橋配位子によって自己集合した系とは異なり、多核金属クラスター構造を籠状の分子骨格の内部で安定に保持し、その酸化還元によって起こるクラスター構造の変化をその配位子骨格の構造変化で受容できれば、原理的に課題②を克服したモデル化合物が得られる。

しかし、非対称性の多核金属クラスター構造の反応の作用機序を真に理解するには、それと同時に以下の点について留意しなければならないはずである。すなわち、非対称性の多核金属中心では、①電荷や電子スピンの局在化や、②電子スピン間の交換相互作用の多様化が起こり、さらに③基底状態のスピン多重度も変動するということである。ここで OEC に含まれる Mn_4Ca クラスターにおいては、さらに④プロトンが各中間体種に関与する状況となっている。そして①~④の全ての点において⑤常温での熱的な揺らぎがあるはずである。

以上の留意点①~⑤を考慮すると、高い非対称性を有する多核金属クラスター構造が関与する反応において、妥当な電子構造と立体構造をもつ中間体種を定めて反応機構を精密に議論することは難しい。現在、我々の合成しているマンガンクラスター構造は OEC に倣って過還元状態からスタートしており、これをまず Kok cycle の酸化状態に発展させなければならないが、そのプロセスと同時並行で、留意点①~⑤に関する研究手法を確立し、その基礎的な知見をできる限り得ることを目標としている。

以上のようにして酸素発生型の光合成の理解や人工光合成の構築に寄与するべく開発された個々の活性な分子は、電子やプロトンの移動経路を備えた何らかの基盤や担体上に配置することが、最終的な機能の実現のために必須であろう。生物模倣を「金属活性部位モデル」で行ってきた我々の分野は、天然の蛋白質を多様に改変して新機能を獲得したものを選抜する「進化分子工学」の手法が一般化するなかで、それと相対するかまたは融合する新たな設計や合成手法の開発を求められているはずである。