



## 「歪んだ椅子」型構造は 唯一無二の存在

公募 A 班 磯部 寛

水を分解し、生物の生存に必要な酸素を作り出す触媒の構造が 2011 年に解明されました[1]。このたった 1 つの触媒が自然界を一変させたことを考えると、深い感銘を受けます。発表当初、1 つの Ca 原子と 4 つの Mn 原子が歪んだ椅子を連想させる奇妙な形にまとまっていることが注目されました。この椅子は周囲の環境変化により自在に膨張・収縮できる幾何学的 3 次元構造物です。低い酸化状態のときは電子を吐き出して収縮し、高い酸化状態になると電子を吸収して膨張を起こします。電子の出所は金属に捕捉された水分子で、行き先は Tyr<sup>z+</sup>を経由して P680<sup>+</sup>です。まるでスポンジのように電子を吸ったり吐いたりを繰り返すので、そのたびに椅子が膨張収縮を繰り返していることとなります。その様子は、最近 XFEL を用いた時間分解構造解析法により直接観測されました[2]。

原子・分子・物質の構造・反応・物性の多くは、それらが置かれている環境に適応した電子状態とその変化で決まります。したがって、化学研究において分子や物質を議論するためには、電子の振る舞いを記述する量子力学に基づいたエネルギー状態に関する知見を深める必要があります。しかしながら、触媒を担う酸素発生複合体は、電子相関が非常に重要となる多核金属酸化物とアミノ酸配位子からなる極めて複雑な電子系なので、従来からの DFT 法では取り扱いが困難です。このような巨大で複雑な電子系の定量的理論計算法の確立を目指した研究は、大阪大学の山口・川上・宮川らにより実施されているので、今後の進展に期待したいと思います。私自身は、公募研究を通して、電子のもつ属性である「電荷」と「スピン」をターゲットにして、「歪んだ椅子」型の触媒がどのように化学反応を進めているのかを探りました。機能を発現する上で本質的に重要だと考えられるコンセプトを見いだしたかったからです。ここでは、「電荷」に着目して、最近の研究結果をごく簡単に紹介したいと思います（「スピン」については触れません）[3]。

Mn<sub>4</sub>CaO<sub>5</sub> クラスタは、外部刺激に応答してその物理化学的挙動を変化させるスイッチング機能をもっています。スイッチングは、基質水分子が高い酸化状態にあるクラスタの配位不飽和金属サイトに結合することで、2 つの構造異性体 (open/closed cubane 構造) と金属の電荷状態 (4443 と 3444) の間の対応関係が反転する現象を利用して、分子レベルで起こります。このスイッチ機構において重要な役割を果たしているのが、基本構成原子である Mn イオンの電荷とスピンの可変性です。特に、Mn<sup>3+</sup>は Jahn-Teller 効果により

り e<sub>g</sub> 軌道から生じるきわめて強い方向性をもち、配位子の原子軌道と効果的な重なりを形成します。基質が捕捉されてスイッチが ON になると、3 つの Mn イオンの Jahn-Teller 歪みに起因する配位構造変化と電荷状態変化が協応し、Jahn-Teller 長軸が 1 つに集まるクラスタ内部の疎水空間において金属と基質間の共有結合性が高まります (スイッチ OFF のときは協応しません)。この協同効果により、基質の結合により引き起こされる金属の電荷状態変化を金属と基質間の多電子移動として効率よく取り出せるようになります。つまり、スイッチ機能により、非常に困難な化学反応 (水の酸化反応) を、適切なタイミングで、高い収率で、限りなく低い過電圧で触媒することができるようになると同時に、電荷キャリアの流れに整流性が発現します。このような触媒・整流器としての作動が分子レベルで可能になるのは、Jahn-Teller 効果を鍵要素とする構成原子が「歪んだ椅子」を形成するように配置されているからに他なりません。自然界を見渡してみても、室温による熱揺動だけで O-O 結合形成を伴う水の酸化反応を可逆的に実現できる触媒系は他に存在しません。「歪んだ椅子」が唯一無二であり、すべての酸素発生型光合成生物に共通した触媒構造である所以です。

それでは、「歪んだ椅子」を完全に模倣した人工 Mn<sub>4</sub>CaO<sub>5</sub> 錯体を合成できたら、高い触媒活性が得られるのでしょうか？私は高い活性は得られないのではと予想しています。「歪んだ椅子」型クラスタは、あくまで PSII に埋め込まれることで本領発揮するのだと考えています。実際に、Mn<sub>4</sub>CaO<sub>5</sub> 錯体の第一配位圏にあるアミノ酸残基も、原核生物であるシアノバクテリアから真核生物である高等植物に進化した後も保存されており、触媒活性において何らかの役割を果たしていることが示唆されています。私はむしろ、触媒作用に重要な概念や原理・法則を応用して、「歪んだ椅子」にこだわらず、生体系とは全く違った構成要素から新しい人工光合成系や機能性物質を構築した方が実現性が高く、興味深いと考えています。このニューズレターのタイトルが誤りであったと判明することを期待して、自然の叡智に学ぶ努力を続けたいと思います。

### 【参考文献】

- [1] Umena Y., *et al. Nature* **2011**, 473, 55–60.
- [2] Suga M., *et al. Science* **2019**, 366, 334–338.
- [3] Isobe H., *et al. J. Chem. Theory Comput.* **2019**, 15, 2375–2391.

新学術領域「革新的光物質変換」ニューズレター  
 第 3 巻・第 6 号 (通算第 30 号) 令和 2 年 6 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/>