

TOPICS

光合成酸素発生錯体モデル：
不均一系マンガン錯体による水からの酸素発生

新潟大学教育人間科学部・超域研究機構

八木政行

1. はじめに

光合成では、光化学系IIで光励起中心 (P680) の太陽光励起により、酸素発生錯体 (Oxygen Evolving Complex ; OEC) と呼ばれるマンガンオキソクラスターからチロシン残基を介して P680 へ光誘起電子移動が達成される。逐次的な光誘起電子移動反応により四当量の酸化力が OEC に蓄積されたとき、その巧妙な酵素反応により水の四電子酸化 (式 (1)) が進行し酸素が発生する。



OECの活性中心は $\text{Mn}_4\text{O}_x\text{Ca}_1\text{Cl}_y$ の組成からなる四核マンガンオキソクラスターであることが知られている^{1,2)}。近年、光化学系IIのX線構造解析の結果が報告され、OECの電子密度の形状が示された³⁻⁵⁾。中心マンガニオンのX線吸収微細構造測定や赤外吸収スペクトル測定などの結果と合わせて、OECの化学構造が明らかにされつつある。構造が明らかにされるにつれて、OECの反応機構への関心は益々高まると予想される。合成OECモデル錯体を用いて実験化学的に実証された化学反応をヒントにOECの酸素発生機構を洞察する研究も行われている。しかし、OECモデルとして多様なマンガンオキソ錯体が合成され、多くの酸素発生実験が実施されてきたにもかかわらず、明確に水から酸素を発生させた例はほとんど報告されていなかった^{6,7)}。

筆者らは、OECのモデル化で錯体の構造のみならず反応場も重要との考えから、均一水溶液系に加え高分子膜や粘土化合物の不均一反応場にも着目して水の酸化触媒を研究してきた⁷⁻¹¹⁾。ここでは、これまで報告されている代表的な合成マンガンオキソ錯体のOECモデルをまず紹介し、筆者らの最近の不均一系OECモデルに関する研究について述べる。なお、合成OECモデル

錯体の詳細については別途総説を参照されたい⁶⁻⁸⁾。

2. OECモデルとしてのマンガンオキソ錯体

Ramarajらは溶解度以上の $[(\text{bpy})_2\text{Mn}(\mu\text{-O})_2\text{Mn}(\text{bpy})_2]^{3+}$ ($\text{bpy} = 2,2'$ -ビピリジン)錯体量を含む懸濁水溶液にCe(IV)酸化剤を加えて酸素発生実験を行い、錯体の残留固体表面から酸素の気泡が発生することを見出した。残留固体を含まない錯体水溶液では酸素発生が観察されないことから、残留固体表面で水の酸化が進行していることを明らかにした¹²⁾。彼らは更に $[(\text{bpy})_2\text{Mn}(\mu\text{-O})_2\text{Mn}(\text{bpy})_2]^{3+}$ 錯体をカオリン粘土に吸着させて同様の実験を行い、酸素が発生することを報告したが、錯体のターンオーバー数は0.38~0.76で1に満たず、錯体が触媒として働かないことを示した。

Limburgらは、水中で末端水配位子を有する $[(\text{OH}_2)(\text{terpy})\text{Mn}(\mu\text{-O})_2\text{Mn}(\text{terpy})(\text{OH}_2)]^{3+}$ ($\text{terpy} = 2,2',6'$ -ターピリジン)錯体と酸素原子供与剤である次亜塩素酸ナトリウム(NaClO)または過硫酸水素カリウム

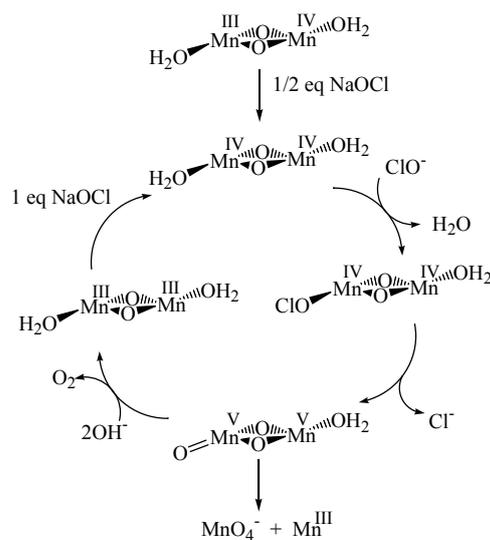


図1 次亜塩素酸ナトリウムを用いた $[(\text{OH}_2)(\text{terpy})\text{Mn}(\mu\text{-O})_2\text{Mn}(\text{terpy})(\text{OH}_2)]^{3+}$ による酸素発生で提案された機構

(KHSO₅)を反応させたところ、O₂が発生したと報告した^{13,14}。酸化剤により錯体は逐次酸化され、Mn^V=O末端を有するMn^V-Mn^V中間体を経由して水から酸素を発生する機構を提案した(図1)。H₂¹⁸Oを用いた同位体標示酸素発生実験で¹⁸O₂を検出したことから酸素発生酸素原子源が水であると主張した。しかし、酸素原子供与剤と水あるいはMn^V=Oとの酸素原子交換の議論が不十分であるうえ、NaClOまたはKHSO₅の不均化反応による酸素発生の可能性にも言及しておらず、提案された酸素発生機構には問題が指摘されている⁷。

筆者らはMn₄O₄⁶⁺立方体核を有し、立方体の6つの面にそれぞれジフェニルホスフィレートまたはビス(*p*-トリル)ホスフィレート(L)がキレートした金属錯体L₆Mn₄O₄を合成した。図2に示すように、L₆Mn₄O₄錯体への紫外光照射でキレート配位子の一つを光解離させることによりMn₄O₄核内の二つの酸素原子間の分子内カップリングから選択的にO₂とデオキシ型L₅Mn₄O₂⁺錯体を生じることを見出した^{15,16}。この結果は、四核立方体マンガンオキシ錯体から酸素発生を見出した初めての例であり、OECでの酸素発生機構に重要な示

唆を与えると考えられる。一方、L₆Mn₄O₄錯体とフェノチアジンとの反応では、フェノチアジンから核オキソへの水素原子移動により還元的に水分子が遊離することも報告されている^{15,17}。Mn₄O₄核の酸素原子がO₂分子ならびにH₂O分子に変換可能であることから、Mn₄O₄核が水の酸化触媒の基本構造として有望であることが示唆された。種々のμ-オキソマンガン錯体を用いてL₆Mn₄O₄と同様な光化学反応を行った結果、μ-オキソマンガン錯体は非選択的に光分解し、O₂は発生しないことが示された¹⁶。この結果は選択的にO₂を発生するL₆Mn₄O₄錯体の光化学反応と対照的であり、Mn₄O₄立方体核が酸素発生における特異構造であることが示された。

3. 粘土吸着ジμ-オキソマンガン錯体による酸素発生

筆者らは酸素発生実験で酸素原子源を明確にするために酸素原子を含まない酸化剤を使用すべきと考え、Ce(IV)酸化剤を用いて、[(OH₂)(terpy)Mn(μ-O)₂Mn(terpy)(OH₂)]³⁺(**1**)による酸素発生実験を行った。**1**水溶液とCe(IV)水溶液を混合して発生酸素を追跡したが、

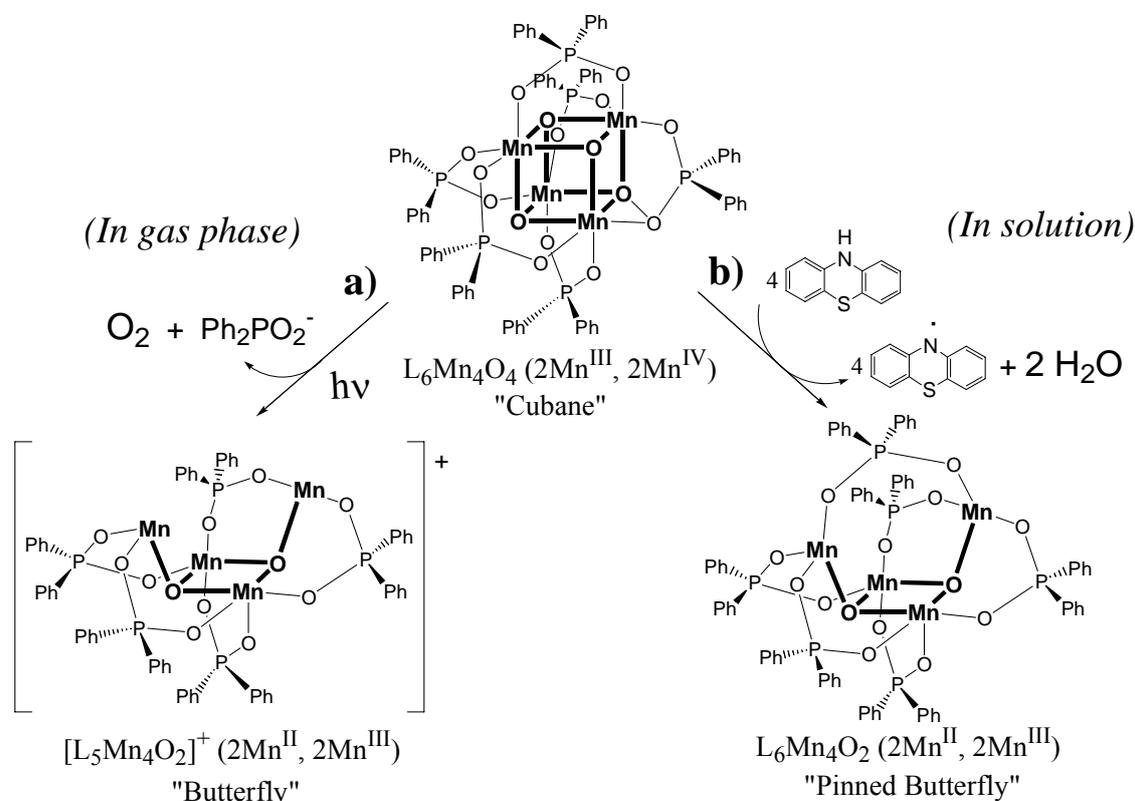


図2 L₆Mn₄O₄錯体の反応, (a) 光化学的O₂発生, (b) フェノチアジンを用いた還元によるH₂O生成

酸素発生は全く観察されなかった (図 3 a)。反応溶液の可視吸収スペクトル変化を追跡したところ、 MnO_4^- イオンが生成していることが分かった。 MnO_4^- イオン生成速度の解析により、**1** の二分子反応により MnO_4^- イオンが生成することが示された。高酸化状態に達した **1** の不均化反応による MnO_4^- イオンの生成が推定された。**1** からの MnO_4^- イオンの生成を抑制するために、粘土化合物に **1** を吸着させて同様の実験を行った。**1** 水溶液とほぼ同量の **1** をマイカ粘土に吸着させた場合、図 4 c) に示すように酸素が発生した¹⁸⁾。酸素発生量より算出される **1** の最大のターンオーバー数は約 15 ~ 17 回であった。これより **1** が触媒として働き酸素を発生することが示された。 H_2^{18}O を用いた同位体標示酸素発生実験では、図 4 に示すように $^{16}\text{O}_2$ 、 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ および $^{18}\text{O}_2$ が検出され、発生酸素中の ^{18}O の含有量が反応系中の H_2^{18}O の含有量に一致したことから、発生酸素の酸素原子源が水であることが明らかにされた¹⁹⁾。

粘土吸着 **1** による触媒機構を評価するために、**1** と類似した構造を有し、末端に水配位子を持たない $[(\text{bpy})_2\text{Mn}(\mu\text{-O})_2\text{Mn}(\text{bpy})_2]^{3+}$ (**2**) を用いて同様の酸素発生実験を行った。**2** 吸着マイカ粘土を用いたとき酸素はわずかに発生したが、そのターンオーバー数は 0.68 で、**2** は触媒として働かないことが示された。この結

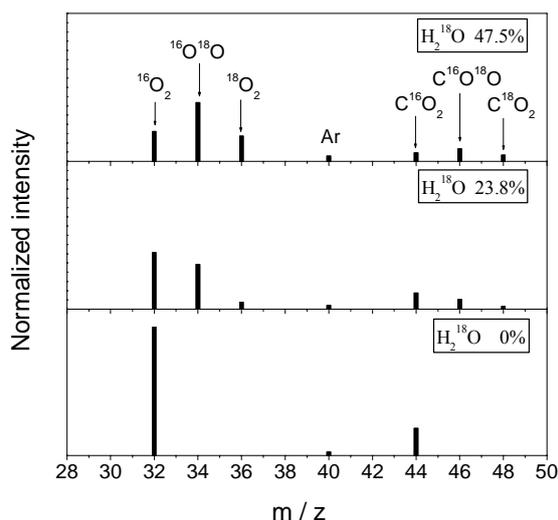


図 4 H_2^{18}O を用いた酸素発生実験における発生ガスの電子衝撃イオン化マスペクトル。Ar および CO_2 は内部基準物質。

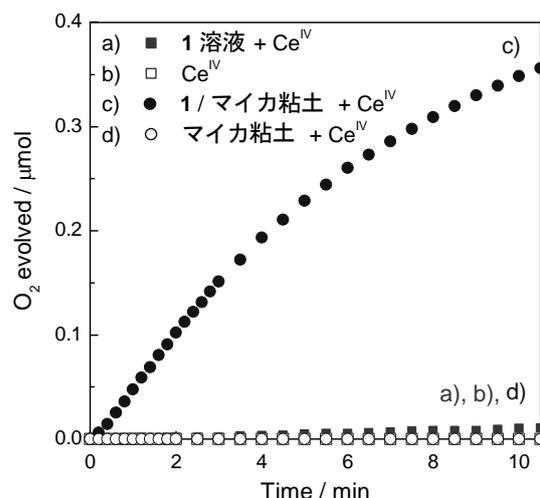


図 3 $\text{Ce}(\text{IV})$ 酸化剤を用いたときのマイカ吸着 **1** による酸素発生時の経時変化。

a) **1** 水溶液 (1.5 μmol ; 0.75 mM), b) **1** を含まない水溶液, c) マイカ吸着 **1** 懸濁液 (10 mg, 1.5 μmol **1**), d) マイカ懸濁液 (10 mg). Ce^{IV} oxidant: 50 mM; 溶液体積, 2.0 ml; pH = 1.0.

果は Ramaraj らによる酸素発生の結果と一致する。

図 5 に酸素発生速度 ($v_{\text{O}_2} / \text{mol s}^{-1}$) と吸着錯体量の関係を示す。**2** を用いた場合、(図 5 b と d) 酸素発生速度が **2** の吸着量に対して直線的に増加したことから **2** の一分子反応により酸素が発生することが示された。

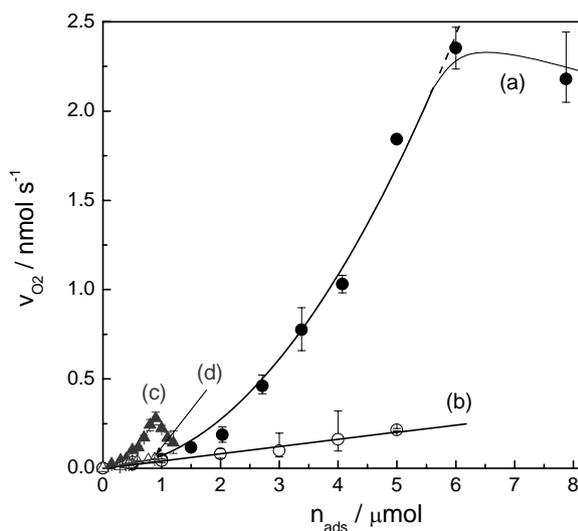


図 5 酸素発生速度 ($v_{\text{O}_2} / \text{mol s}^{-1}$) と **1** の粘土吸着量の関係。(a) **1** / モンモリロナイト K10, (b) **2** / モンモリロナイト K10, (c) **1** / カオリン and (d) **2** / カオリン。 Ce^{IV} oxidant: 50 mM; 溶液体積, 2.0 ml; pH = 1.0.

これらの結果より、**2** は一分子的な分解を伴って酸素を発生すると推定された (図6のスキームA)。おそらく、ジμ-オキソ架橋配位子に由来した酸素発生と考えられる。

これに対し、**1** を用いた場合には**1** の吸着量の増加にともない酸素発生速度が二次的に増加することが示された (図5aとc)。これより**1** が二分子間で協同的に働き水から酸素を発生すると考えられる (図6のスキームB)。**1** が粘土に吸着することによりMnO₄⁻イオンへの分解が抑制され、かつ分子間の協同触媒作用に有利な高濃度条件が与えられたため、粘土吸着により**1** の触媒活性が発現したと考えられる。**2** が触媒として働かなかったことから、**1** の末端水配位子由来の触媒機構が示唆された。末端水配位子が逐次酸化され、Mn^V=Oのような高酸化状態のマンガンオキシ種の分子間カップリングによる酸素発生機構が推定される。

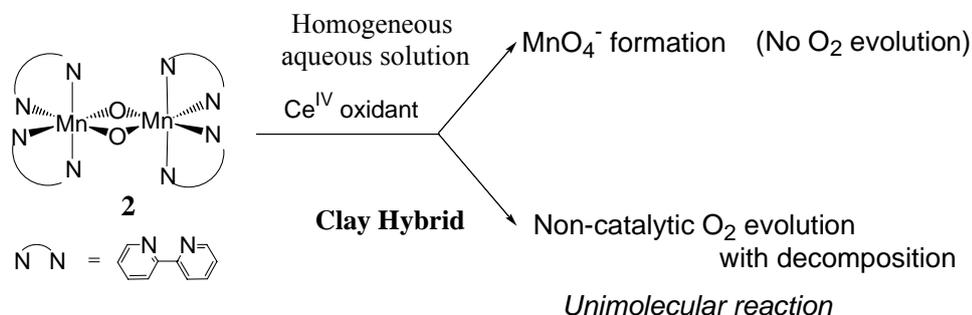
粘土吸着**1**による酸素発生に立脚してOECの酸素発生機構を考察すれば、水分子のマンガンオキシ種への外圏攻撃だけではなく、マンガンオキシ種間のカップ

リングによるO-O結合生成機構も除外できないかもしれない。OECでは蛋白のサポートによりマンガンオキシ種間の距離や配向が原子レベルで精密に制御され、効果的に水の酸化が進行していると考えられる。これはマンガンオキシ種同士が無作為に相互作用する人工モデルと大きく異なる点である。粘土吸着**1**による酸素発生にカルシウムイオンが関与していないことも重要かもしれない。カルシウムイオンはOECでの酸素発生でO-O結合生成に直接関与する働きよりむしろ、マンガンクラスターへの水分子の取り込みや光活性化において重要な働きをしているかもしれない。

4. おわりに

これまでマンガンオキシ錯体を用いて水の酸化の実現を指向したOECモデル研究が数多く報告されてきた。しかし、これらの研究では多くの場合、水からの酸素発生は困難であった。不均一な反応場を提供することにより**1**が触媒として働いたことは不均一反応場での研究の有用性を示しており、今後、均一溶液中で

(A) Reaction scheme for **2**



(B) Reaction scheme for **1**

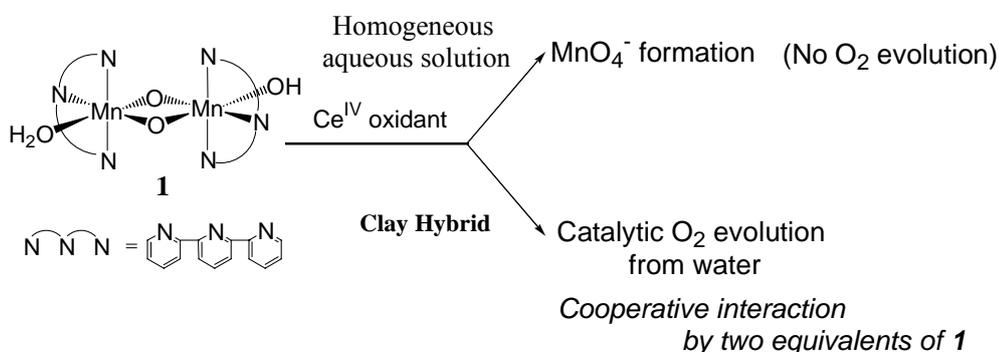


図6 錯体**1**および**2**とCe(IV)酸化剤との反応のスキーム

の反応のみならず、不均一系でのモデル錯体の反応にも注目すべきであろう。

参考文献

1. Special issue "Photosynthetic Water Oxidation" (2001) *Biochim. Biophys. Acta* **1503**.
2. Carrell, T. G., Tyryshkin, A. M. and Dismukes, G. C. (2002) *J. Biol. Inorg. Chem.* **7**, 2.
3. Zouni, A., Witt, H. T., Kern, J., Fromme, P., Krauss, N., Saenger, W. and Orth, P. (2001) *Nature* **409**, 739.
4. Kamiya, N. and Shen, J.-R. (2003) *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **100**, 98.
5. Ferreira, K. N., Iverson, T. M., Maghlaoui, K., Barber, J. and Iwata, S. (2004) *Science* **303**, 1831.
6. Ruettinger, W. and Dismukes, G. C. (1997) *Chem. Rev.* **97**, 1.
7. Yagi, M. and Kaneko, M. (2001) *Chem. Rev.* **101**, 21.
8. Yagi, M. and Kaneko, M. (2006) *Adv. Polm. Sci.* **199**, 143.
9. Yagi, M. (2002) *Expected Materials for the Future* **2**, 12.
10. Yagi, M., Sukegawa, N. and Kaneko, M. (2000) *J. Phys. Chem. B* **104**, 4111.
11. Yagi, M., Osawa, Y., Sukegawa, N. and Kaneko, M. (1999) *Langmuir* **15**, 7406.
12. Ramaraj, R., Kira, A. and Kaneko, M. (1986) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25**, 825.
13. Limburg, J., Vrettos, J. S., Liable-Sands, L. M., Rheingold, A. L., Crabtree, R. H. and Brudvig, G. W. (1999) *Science* **283**, 1524.
14. Limburg, J., Vrettos, J. S., Chen, H. Y., De Paula, J. C., Crabtree, R. H. and Brudvig, G. W. (2001) *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 423.
15. Ruettinger, W., Yagi, M., Wolf, K., Bernasek, S. and Dismukes, G. C. (2000) *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 10353.
16. Yagi, M., Wolf, K. V., Baesjou, P. J., Bernasek, S. L. and Dismukes, G. C. (2001) *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 2925.
17. Ruettinger, W. and Dismukes, G. C. (2000) *Inorg. Chem.* **39**, 1021.
18. Yagi, M. and Narita, K. (2004) *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 8084.
19. Narita, K., Kuwabara, T., Sone, K., Shimizu, K. and Yagi, M. (2006) *J. Phys. Chem. B* in press.