



## 電子が先かプロトンが先か： 光合成水分解反応のメカニズム

名古屋大学 理学研究科

野口 巧

天然光合成の水分解触媒である Mn クラスタ (Mn<sub>4</sub>CaO<sub>5</sub>) の構造は、少なくとも暗中で安定な状態 (S<sub>1</sub> 状態) については、高分解能 X 線結晶構造解析により、ほぼ明らかとなったものの、実際の水分解・酸素発生反応の機構については、未だ解明には程遠い状況にある。一見、Mn クラスタを 4 回酸化してホールを溜めておいて、一気に水に流し込んで酸素分子を放出するのが効率的に思えるが、実際には、それでは正電荷が溜まり過ぎて、途中で Mn クラスタを酸化できなくなる。スムーズに電子移動を実行するためには、一回酸化するごとにプロトンを放出して、Mn クラスタに電荷を溜めないようにするのがよい。実際の水分解反応では、S<sub>1</sub>→S<sub>2</sub> 遷移ではプロトンは放出されず、S<sub>0</sub>→S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>→S<sub>3</sub> で 1 個、S<sub>3</sub>→S<sub>0</sub> で 2 個のプロトンが放出される (図 1)。電子は 1 個ずつ引き抜かれているので、S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub> 状態において 1 電子分の余剰正電荷が Mn クラスタに溜まる。そうすると、これらの S 状態では、Mn クラスタの酸化は難しくなるはずである。さて、そこで、「電子が先か、プロトンが先か」という議論が起こる。つまり、電子より先にプロトンが放出して Mn クラスタの電位を下げておけば、電子移動が可能になる。

実際のところはどうか。これを実験的に確かめるために、様々な分光測定の時間分解解析が行われてきた。酸素発生が起こる S<sub>3</sub>→S<sub>0</sub> 遷移については、だいぶ意見が集約されてきて、電子移動および酸素放出が起こる前に、200 μs 程のプロトン放出成分があることで多くの研究者が納得している (我々も時間分解赤外測定でこれを確認した)。S<sub>2</sub>→S<sub>3</sub> 遷移については、まだ意見が一致していない。ドイツのグループは、電子移動成分 (~300 μs) の前に速い (~30 μs) プロトン移動成分があると主張したが、我々の時間分解赤外測定では、そのような成分は検出できず、代わりに電子移動成分と同時にプロトン移動が起こることが示された。D<sub>2</sub>O 置換による同位体効果から、プロトン移動律速の電子移動が起こっていると考えられる。この場合でも、プロトンを直前に (時間的には同時に) 放出することによって、電子移動が可能になる。

この先には、どこのプロトンがどの遷移で放出されるかという問題が待っている。結晶構造でプロトンが見えるようになるのは当分先であろうから、それまでは、水が検出できる赤外分光などで調べていくしかない。まだしばらくは謎解きが楽しめそうである。

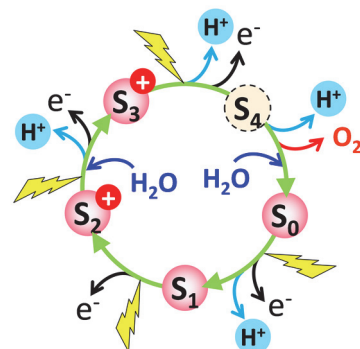


図 1. 水分解 S 状態サイクル