

# 化学反応における対称性の破れの理論 (16)

## 高原子価遷移金属オキソ結合理論と 光合成水分解反応の学理解明

山口 兆<sup>\*1, \*5, \*6</sup> 磯部 寛<sup>\*2</sup> 庄司 光 男<sup>\*3</sup>  
宮川 晃 一<sup>\*3</sup> 川上 貴 資<sup>\*4</sup> 山田 悟<sup>\*5</sup>



### Fundamental Theory of the High-valent 3d Transition-metal Oxo Bonds and Elucidation of Water Oxidation in Photosystem II

\*山口 兆 元フェロー

Kizashi YAMAGUCHI<sup>\*1, \*5, \*6</sup>, Hiroshi ISOBE<sup>\*2</sup>, Mitsuo SHOJI<sup>\*3</sup>,  
Koichi MIYAGAWA<sup>\*3</sup>, Takashi KAWAKAMI<sup>\*4</sup> and Satoru YAMADA<sup>\*5</sup>

Historical development of the fundamental theory of the high-valent 3d transition-metaloxo bonds (M(n)=O, n=4,5) was revisited to elucidate their strong radical reactivity to alkanes. The oxyl-radical character was emerged from the small energy gap between the HOMO and LUMO of the M=O bonds, entailing the HOMO-LUMO mixing to provide the different orbitals for different spins (DODS) responsible for the ( $\bullet$ M(n-1)-O $\bullet$ ) bond with the local electron (spin) at the oxygen site. The oxyl radical character is now regarded as one of the fundamental concepts for understanding, explanation and prediction of common oxygenation reactivities of high-valent M=O bonds to many kinds of substrates in chemistry and biology. However, the high-radical reactivity of the  $\bullet$ M-O $\bullet$  species is often harmful in biological systems, indicating its subtle regulation by the coordination of Lewis acid such as the Ca<sup>2+</sup> (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> ion to provide a stabilized M=O $\cdots$ Ca<sup>2+</sup> bond. The isolobal and isospin analogy among triplet oxygen (O), molecular oxygen (O=O) and iron-oxo (Fe(IV)=O) species is useful for understanding and explanation of oxygenation reactions in a unified manner. Multi-center transition metal oxides such as Mn<sub>4</sub>O<sub>4</sub>, CaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub>, Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub> have been investigated to elucidate formations of the Mn=O bonds for the O-O bond formation of water oxidation in natural and artificial photosynthesis systems. The radical coupling mechanisms for the O-O bond formation were found to be operative for artificial systems. On the other hand, the Ca<sup>2+</sup> assisted concerted bond switching mechanism is feasible for the O-O bond formation at the oxygen evolving center (OEC) with the CaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub> cluster embedded in photosystem II (PSII). Finally, perspectives are also given in relation to quantum effects for water oxidation in PSII.

### 1. 序 章

2008年に名誉会長と井口先生との豊田理研での面接を受けてから17年が経過した。当時はまだ光合成システムII (PSII) の水分解センター (Oxygen Evolving Complex; OEC) に存在するCaMn<sub>4</sub>錯体の分子構造が確定してなく混沌とした状況であったが無事採用して頂き心から感謝している。感謝の気持ちを込めてその翌年から本シ

リーズの研究報告を書き続けて来たが、2011年には沈建仁 (岡山大学) 教授・神谷信夫 (大阪市立大学) 教授らによるPSIIの高分解能X線構造解析の発見<sup>1)</sup>があり、PSIIの理論的研究に信頼できる構造的基盤が齎された。さらに、その後両先生の研究グループとの共同研究にも参加させて頂ける幸運に恵まれた。周知のように、太陽光を利用した光合成 (明反応) は i) アンテナ系による太陽光の収集, ii) 収集した光を利用した電子移動反応によるOECに存在するCaMn<sub>4</sub>錯体へのホール導入, iii) 集積された4ホールを用いた水の酸化分解反応と酸素の発生, iv) 水分解で生成した電子とプロトンを利用したNADP<sup>+</sup>のNADPHへの2電子還元, v) 上記過程で能動輸送されたプロトンを利用したADPからATPの生

2026年2月16日 受理

\*1 豊田理化学研究所元フェロー

\*2 岡山大学異分野基礎科学研究所

\*3 筑波大学計算科学研究センター

\*4 大阪大学理学研究科

\*5 大阪大学産業科学研究所

\*6 大阪大学量子情報・量子生命研究センター

成、の5段階のプロセスから構築されている。未解明であったiii)のプロセスの解明の鍵となるPSIIの高分解能X線構造が判明<sup>1)</sup>したことにより水分解反応の学理解明を目指す基礎研究も急速に進展した。本シリーズではPSIIでの天然水分解酸素発生反応は太陽光を利用した水の4電子酸化反応であり、広い意味での酸化触媒反応であるとの認識のもと関連反応も含めてその学理の解明を目指して来た。本最終稿では、酸化反応理解の鍵となる高原子価遷移金属オキソ結合(M=O)の電子状態と反応性を再訪し、PSIIにおける水分解酸素発生反応を含む広義の酸化反応に共通する学理の解明を纏め、将来の展望を述べて本シリーズを終了したい。

## 2. 化学反応の基本概念：

### 軌道対称性保存と軌道対称性の破れ

筆者(KY)は1971年に阪大助手に採用されたが、翌年の1972年に出版された分子軌道理論(Molecular Orbital; MO)の特集号<sup>2)</sup>で一重項酸素分子(<sup>1</sup>O<sub>2</sub>)の電子構造と反応性<sup>2)</sup>を考察し、本シリーズでも光合成酸素発生の学理解明を目指してきたので、酸素との縁は半世紀に及んでいる。そこで本研究報告Iでは<sup>1</sup>O<sub>2</sub>分子のC=C結合への付加反応を考察し、 $\cdot\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{O}\cdot$ で表現される1,4ピラジカル中間体を経て、二重結合が切断される過程をMO理論で解明している。この切断反応は光化学系II(PSII)で発生する<sup>1</sup>O<sub>2</sub>分子による光障害の原因として良く知られている。一方、本研究報告IIでは強い電子供与体(Donor; D)からジオキセタノンの電子受容体(Acceptor; A)部位への一電子移動(One Electron Transfer; OET)で生成する電子移動ピラジカル中間体を經由する化学発光現象のMO理論を展開している。この化学結合エネルギーの光エネルギーへの変換は蛍光の原因として良く知られている。

然し乍ら、1970年代はWoodward-Hoffmann-Fukui則、あるいは軌道対称性保存則(Orbital Symmetry Conservation; OSC)<sup>3,4)</sup>が発見され、その基本概念による対称許容(Symmetry Allowed (SA) Concerted)非ラジカル(Non Radical)反応研究の隆盛期であり、その対極にある本シリーズの「軌道対称性の破れ(Orbital Symmetry Breaking; OSB)」の理論<sup>5)</sup>やその基本原理に基づくラジカル反応性の研究は黎明期であった。50年経過した現在ではOSB理論<sup>5)</sup>は本シリーズで紹介して来たように複雑な酸化反応機構を理解するための基本概念の一つに成長している。

遷移金属錯体系においても4d, 5d遷移金属オキソ結合の場合にはd軌道の広がり大きいのでM=O共有結合が保持される場合が多く、Oxyl Radical性は無視できる状況であった。しかし、1980年前後になると求核反応性を示す場合が多かった遷移金属オキソ結合(M=O)で

も高原子価の3d遷移金属(M=Mn, Fe)錯体ではOxyl Radical( $\cdot\text{M}-\text{O}\cdot$ )性を示す場合があることが発見された<sup>6)</sup>。本研究報告で紹介して来たように現在ではOxyl Radical性は高原子価3d遷移金属オキソ結合(M=O)の電子状態や反応性を考察するための鍵となっている。特に、本研究報告XIで紹介したように生体内遷移金属酵素の場合、Fe, Mn, Cuなどの3d電子系オキソ結合が触媒サイトに含まれている場合が多いので生体系での機能発現との関係でも重要である。さらに、PSIIのOECでの水分解酸素発生過程; Kokサイクル(S<sub>0</sub>~S<sub>4</sub>)の最終段階(S<sub>4</sub>)でも高原子価Mn=O結合が形成されることが判明しているのでM=O結合の理論モデル<sup>7,8)</sup>を再訪し酸化反応の統一的理解を深めたい。

## 3. 高原子価遷移金属オキソ結合(M=O)の理論モデル

### 3.1. Huckel-Hubbard (HH) modelによるM=O結合の解析

筆者が助手に採用された1970年代初頭を振り返ると協奏反応の理論的解析に電子間反発効果を考慮しないExtended Hückel (EH) MOが「軌道対称性の保存則」<sup>3)</sup>の実証に大変有効に使用されていた。一方、対称禁制反応に属するピラジカル反応の解析には、電子間反発項(U)を考慮しないEH MOでは不十分なのでU項も考慮したHückel-Hubbard (HH)モデルやunrestricted Hartree-Fock (UHF) MO計算手法<sup>5)</sup>を開発し多くの有機ラジカル種の計算を実行した。1980年代初頭には今回再訪する遷移金属オキソ結合の定性的描像を得るためにHHモデル計算を開始した。HHモデルでは遷移金属イオン(M)と酸素原子アニオンのクーロン積分( $\alpha$ )とM-O間の共鳴積分( $\beta$ )、および電子間反発積分(U)の値が必要になるが、当時のHHモデルではこれらの値は実測のイオン化ポテンシャル(Ip)などから半経験的に求められた。このレベルの理論モデルでも以下に述べる「軌道対称性の破れ」の概念<sup>5)</sup>の検証が可能であった。

遷移金属オキソ結合(M=O)の電子状態を決める要因として、化学者に理解しやすい共有結合指数(x)とイオン結合指数(y)を上記積分を用いて以下のように定義した。

$$x = \beta/U, \quad y = (\alpha_M - \alpha_O)/U \quad (1)$$

x値はM-O間の共鳴積分( $\beta$ )と電子反発積分(U)の比になっており、電子反発に対抗して共有結合の形成を齎す因子であり、y値はMとOの間のIpの差、あるいは電気陰性度の差で表現されるのでイオン結合性を表す因子である。HHモデルハミルトニアンはx, yを変数に持つ2電子系なので解析解を求めて見ると基底状態でのM=O結合の定性的特質が判明した。図1では理論計算で得ら

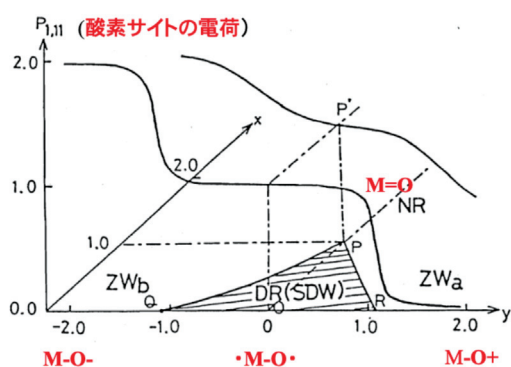


図1 Hückel-Hubbard (HH) モデルによる遷移金属オキシ (M=O) 結合の共有結合性 (x) とイオン結合性 (y) による結合状態の変化<sup>8)</sup>.

れた電荷密度とスピン密度の分布をもとにM=O結合の電子状態の変化を示し、特に極限構造に近い領域に4個の異なる構造を図示した。

例えば、3d遷移金属の中でもTiイオンの場合は3d軌道エネルギーレベルが浅いので、Ti-O結合のy値が大きく負の値 $y \ll 0$ となり図1の+M-O-双極イオン構造を持つ基底状態に近くなることが理解出来る。したがって、その求核反応性が予想され実測と対応する。このような場合でも、光励起により一電子逆電子移動を誘起すれば $\cdot\text{Ti-O}\cdot$ の状態になるのでオキシルラジカル反応性が発現し、光触媒機能を開発出来る。一方、Cu-O結合の場合にはCu電子の3d軌道エネルギーレベルが深いのでCuイオンに電子吸引的な配位子 (Ligand; L) を導入すれば $(y \gg 0)$ となり、-M-O+双極イオン構造を持つ基底状態となり求電子反応性が発現しうる。このように、M=O結合のイオン性はd軌道レベルに依存して大きく変動することがわかる<sup>7,8)</sup>。

図1に示すようにイオン結合性因子が弱まる $(y \sim 0)$ 領域では、共有結合因子 (x) が支配的となるが、 $x \sim 0$ に近い領域では電子反発効果が強く $\cdot\text{M-O}\cdot$ で表現されるオキシルビラジカル構造が基底状態になり、Oxyl Radical反応性が顕著になる。一方、共有結合因子 (x) が強くなる $(x \gg 0)$ に従い $\cdot\text{M-O}\cdot$ 性が弱まり最終的にはラジカル性の消えた共有結合M=Oが得られ求電子性が発現することが理解される。水分解反応で重要となる高原子価Mnオキシ結合Mn(V)=OではMn—O結合が伸びると共に $\cdot\text{Mn(IV)-O}\cdot$ 構造の寄与が大きくなりOxyl Radical反応性が顕著になるのはこのような電子状態変化の一例である。従って、理論的には図1はx, y 2次元面における高原子価遷移金属オキシ結合 (M=O) の電子的相図を表現しているように見える。図1で点線をいれた領域ではHHモデルでOxyl Radical性が無視出来ない領域である。本シリーズで紹介して来たように、実際の遷移金属オキシ錯体ではx, yの値が配位子や水素結合などで変化しうるので目的に応じて多様な結合状態を生成できる

ことになる<sup>9,10)</sup>。このように、電子反発効果 (U) を顕に考慮したHHモデルはM=O結合の電子-スピン状態の変化、特にOxyl Radical ( $\cdot\text{M-O}\cdot$ ) の発生、の理解と説明に有用であった。

### 3.2. Huckel-Hubbard-Hund (HHH) modelによる高スピンM=O結合の解析

上記の理論解析は2中心2電子系のモデルであるが、実在のM=O系では遷移金属サイト (M) の配位子 (L) が弱配位子と分類される場合が多いので3d遷移金属Mの局所スピン構造がhigh-spin (HS) になる場合が多い。実際、光合成Mn錯体でもMn(III), Mn(IV)イオンは $S=4/2, 3/2$ のHS状態である。従って、L-M=Oの基底スピン状態もHund則に従ってHSになる傾向がある。しかし、酸化反応が進むにつれ、全体としてlow-spin (LS) 状態の方が安定になり、spin crossover現象が生起する場合がある<sup>8-11)</sup>。特に、P450<sup>12)</sup>やTauD<sup>13)</sup>によるL-Fe=Oの水素引き抜き反応では反応中にスピン状態が変化する事例が多く見られる。始原系のL-M=O系のHS-LS相対安定性はHund則に対応する交換積分 (K) を考慮するHuckel-Hubbard-Hund (HHH) モデルで表現可能であるが、反応が進行していく場合のスピン間相対安定性の半経験的モデル化は困難であった。そこで、HHHモデルではなく全ての相互作用を考慮する*ab initio* (第一原理) 計算が必要であった。

## 4. 高原子価遷移金属オキシ結合 (M=O) の*ab initio*計算

### 4.1. Broken-symmetry Hartree-Fock and density functional theory models

*Ab initio* unrestricted Hartree-Fock (UHF) 理論は「軌道対称性の破れ」のMO表現を与えている。UHF法では閉殻軌道 (M=O) 構造よりも開核軌道 ( $\cdot\text{M-O}\cdot$ ) 構造の方が安定になることを示す三重項不安定性条件があり、その条件を満たす結合の場合にはHOMO-LUMOエネルギーギャップが小さくなるのでそれらの軌道を混合 (MIX)<sup>5)</sup>することにより、different orbitals for different spins (DODS) とよばれる (2) 式に示した開核分子軌道が得られる。

$$\begin{aligned} \chi_{HO} &= \cos\theta\phi_{HO} + \sin\theta\phi_{LU} \\ \eta_{HO} &= \cos\theta\phi_{HO} - \sin\theta\phi_{LU} \end{aligned} \quad (2)$$

ここで、 $\phi_{HO}, \phi_{LU}$  は近似縮退している閉殻状態のHOMO, LUMOを表し、 $\chi_{HO}, \eta_{HO}$  はDODS型の開殻HOMOを表す。図2に閉殻 $d\pi-p\pi$ 軌道のDODS開殻軌道への分岐 (bifurcation) 過程<sup>8-11)</sup>を図示した。

図2より $\chi_{HO}, \eta_{HO}$ 分子軌道はそれぞれM, Oサイトに大きく局在し、Metal-Oxyl Radical ( $\cdot\text{M-O}\cdot$ ) の構造に対応している。

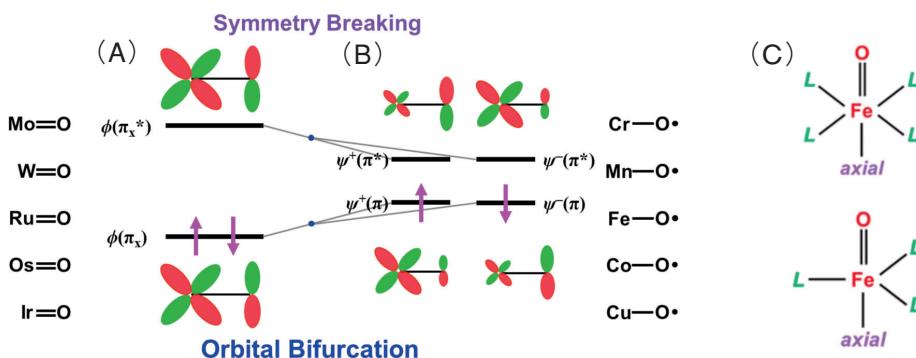
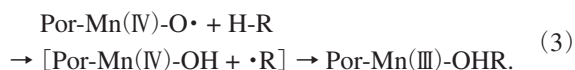


図2 (A) 4d, 5d軌道を使用する閉殻型Metal-Oxo結合, (B) 3d軌道を使用するMetal-Oxyl結合, (C) 6および5配位Fe=Oの概念図<sup>8-11)</sup>.

M=O結合のHOMO-LUMO gapが小さい場合には図2に示したDODS型のスピンの分極した軌道が出現する機構はKohn-Sham (KS) 非制限密度汎関数 (UDFT) 法の場合も同様である. さらにUDFT法とUHF法を組み合わせるHybrid UDFT法を構成した場合も(2)式は適用可能である. これらのDODS軌道を用いる手法はBroken Symmetry (BS) 法と総称される. 遷移金属オキソ錯体の場合, Mサイトは図2Cに示すようにOctahedral (Oh) 配位子 ( $L_{Oh}$ ) が配位していることが多いが, その場合でも3d遷移金属 $L_{Oh}$ -M=O結合の酸素サイトにはOxyl Radical性 ( $L_{Oh}$ -M-O $\cdot$ ) が顕著になる場合が知られている<sup>6, 8-13)</sup>. 実際, Hybrid UDFT計算によれば $L_{Oh}$ がporphyrine (Por) 配位子である高原子価PorMn(V)=O結合でも図2に示すようにPor-Mn(IV)-O $\cdot$ が形成され前述の水素原子引き抜き反応を含む再結合反応 (radical rebound機構)<sup>6)</sup>が可能であることを支持している<sup>14)</sup>.



人工光合成酸素発生反応との関係ではOxyl Radicalのradical coupling (RC) 反応が可能であることも実験, 理論の両面から結論されている.

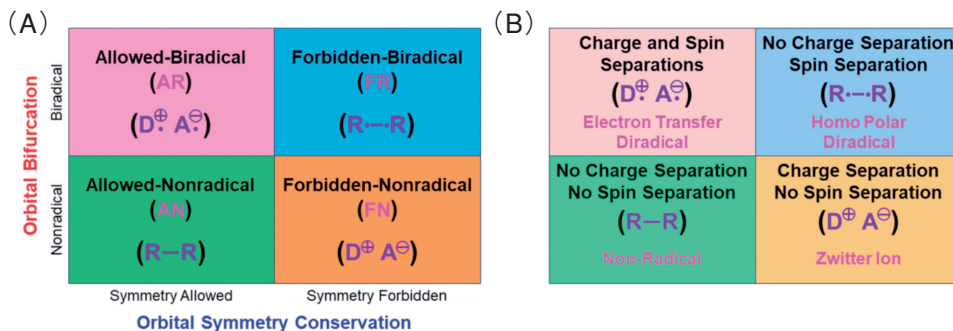
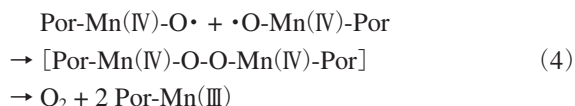


図3 (A) 軌道対称性 (Orbital Symmetry) とラジカル性を示す軌道の分岐 (Orbital Bifurcation) の基準による化学反応機構の分類, (B) 分類に対応する電荷及びスピンの分布<sup>8-11)</sup>.

しかし, PSIIではCa(II)イオンのLewis酸効果によりラジカル性が低下することも判明した<sup>9)</sup>. このように, Hybrid UDFT法は比較的大きな遷移金属オキソ錯体の反応機構の解析に有効である.

#### 4.2. Applications of broken-symmetry (BS) methods for oxygenation reactions

図2に示すように, 他の高原子価3d遷移金属 (M=Cr, Fe, Co, Cu) オキソ結合でもOxyl Radical反応性が顕著になる場合 (P450, TauD, etc)<sup>12, 13)</sup>が知られている. 本研究報告VIIIには幾つかの実例を紹介している. これらの実例から判断して, Oxyl Radical性<sup>8)</sup>は酸化反応機構を理解するための基本概念の一つと位置付けられる. BS (UHF, UDFT, Hybrid UDFT) 法は「軌道対称性の破れ」の理論モデルとして有用であり, その計算結果は, 軌道の対称性と軌道のラジカル軌道への分岐 (bifurcation) を基準に4種類の反応機構に分類可能である. さらに, 図3に示すようにBS計算により得られた電荷およびスピン分布でもこれらの機構は識別可能である. 実際, 図2の示した3d電子系は対称禁制 (Forbidden; F) biradical (R) 型の反応が可能であるが, 4d, 5d電子系は軌道対称性的には禁制であってもスピン密度の無視できる非ラジカル機構で進む反応が多く見られる. 本研究報告XIではその一例としてFischer型, Schrock型カルベン錯体のメタセシス反応を紹介した. このように, BS MO理論<sup>8-14)</sup>は3d, 4d, 5d遷移金属M=O結合の多様な反応機構の解析

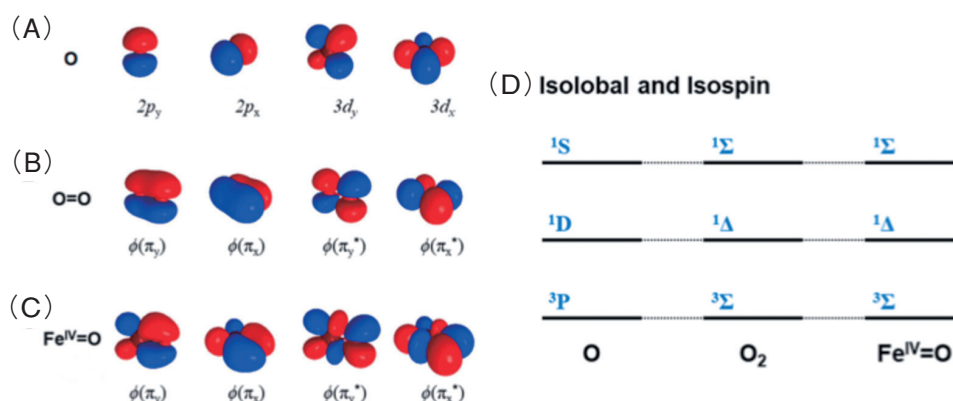


図4 酸素原子 (O), 酸素分子 (O=O) および鉄オキソ (Fe=O) 結合の isolobal-iso-spin 類似性<sup>11)</sup>.

に有用である。実際、2000年頃からBS法による遷移金属OXO錯体の理論計算が急増している。ここではその詳細は省略する。

#### 4.3. Isolobal and isospin analogy among molecular oxygen and metal-oxo bonds

1980年代に入るとHoffmann教授<sup>3)</sup>と福井教授<sup>4)</sup>が軌道対称性の保存 (Orbital Symmetry Conservation; OSC) の原理による協奏反応理論の構築と体系化でNobel賞を受賞された。Hoffmann先生はNobel賞講演<sup>15)</sup>で“isolobal”という分子軌道の形状類似性が有機化学と無機化学における化学反応を統一的に理解するための基本概念になることを明快に示された。高原子価遷移金属オキソ結合 (M=O) のOxyl Radical反応性を“isolobal”の視点から観視すると確かに開核軌道の類似性が認められ、さらにはスピン状態の類似性も判明した。そこで、“isospin”の概念も加えて“isolobal and isospin”に拡張<sup>8-11)</sup>し、有機及び無機系の開核分子の反応の類似性を解明した。図3はその目的に有用であった。

例えば上記視点から判断すると図4に示すように酸素原子 (O), 酸素分子 (O=O), 鉄オキソ (Fe=O) 結合は基底三重項状態であり、分子 (原子) 軌道の類似性も認められる。従って、これらはisolobal and isospinの関係にあると言える。酸素原子は基底三重項状態であり、そのOxyl Radical反応性は顕著でありalkaneからのラジカル水素引き抜き反応が可能である。一方、O原子の励起一重項状態はH-C結合への挿入反応が可能である。その原因はLUMOの求電子性に帰属される。酸素分子は基底三重項状態ではradical反応性は高くないが、励起一重項状態はLUMOの求電子性に起因して種々の反応が可能となる。Fe(IV)=Oの場合は基底三重項状態ではO原子と同様に水素ラジカル引き抜き反応が可能であり、励起一重項状態では<sup>1</sup>O原子及び<sup>1</sup>O<sub>2</sub>分子と同様の反応が可能である。そこで、Fe(IV)=O結合を持つ化合物の基底三重項状態には<sup>3</sup>O原子モデルを励起一重項状態では<sup>1</sup>O原子モデルを提案した。このように、isolobal and isospin類似

性の視点からは膨大な有機ラジカル反応の知識を複雑な無機ラジカル反応の解析に転用することが可能になる。検討結果の一部は本研究報告XIに纏めてある。P450<sup>12)</sup>やTauD<sup>13)</sup>酵素系もFe(IV)=O結合のラジカル反応性を基盤にしているので類似の議論が可能である。

#### 4.4. Applications of broken-symmetry methods to water oxidation in photosystem II

2011年沈建仁 (岡山大学) 教授・神谷信夫 (大阪市立大学) 教授<sup>1)</sup>らによるPIIのS<sub>1</sub>状態<sup>16)</sup>での高分解能X線結晶構造解析 (XRD) 結果が発表され、水分解CaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub>触媒の構造はMn(III)イオンによるJT効果を反映した「歪んだ椅子 (distorted chair) 構造」であることが判明した (本研究報告IV, V参照)。その後、X線自由電子レーザー (XFEL) を使用した連続フェムト秒結晶構造解析 (Serial Femtosecond Crystallography; SFX) 法<sup>17-21)</sup>が開発され、S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>状態の動的構造解析が進展した。本研究報告VI-Xで詳細に紹介して来たように、XFEL SFX実験結果より齎された動的構造は理論計算との連結により中間体の可能な分子構造、電子・スピン状態、Mnイオンの価数変化、配位水分子の酸化状態、水及びプロトンの移送ルートなど水分解反応の学理の解明に必須の情報を与えることになった。

然し乍ら、XFEL SFXといえども遷移状態 (Transition State; TS) に対応しているS<sub>4</sub>状態の構造解析は困難である。しかし、最近のHDFT計算法はS<sub>3</sub> → [S<sub>4</sub>] → S<sub>0</sub>の変化を実験及び理論計算情報もあるS<sub>3</sub>, S<sub>0</sub>状態の結果を基に[S<sub>4</sub>]状態の構造決定を行なうことが可能なまでに進歩して来ている。例えば、理論計算により解明された[S<sub>4</sub>]状態で可能となる酸素-酸素 (O-O) 結合反応の遷移状態構造を図5に示した<sup>22-24)</sup>。図5より明らかのように、Ca-O5, Ca-O6の距離が2.6 Åであり、O-O結合形成は(4)式で表現される単純なラジカル結合反応ではなく、本研究報告VIIIで紹介したようにCa<sup>2+</sup>のLewis酸効果が寄与したConcerted Bond Switching反応であると考えられる。そのdriving forceも図5に示すように、Mn4-

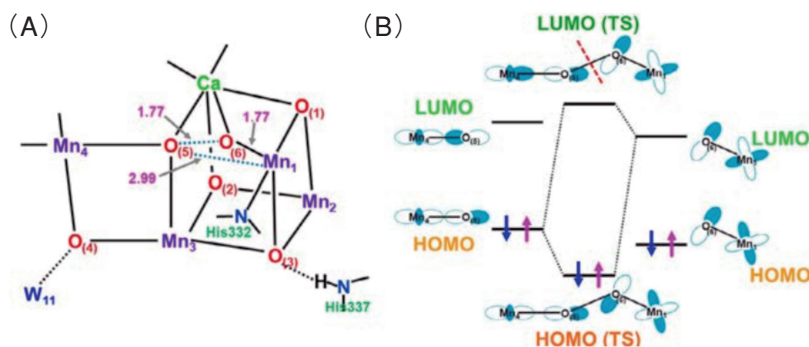


図5 (A) PSIIの水分解反応における酸素-酸素結合反応の遷移状態構造<sup>22,23)</sup>, (B) 同反応における軌道相互作用。

O5結合のHOMOからCa<sup>2+</sup>への配位により安定化されたMn1-O6のLUMOとの軌道相互作用に起因すると考えられる。このように、理論計算とXFEL-SFXなどの実験結果との連携によりS<sub>4</sub>状態の遷移状態構造も判明したので2008年の面接の時に頂いた課題「化学反応における対称性の破れの理論：天然水分解反応機構の学理解明」に辿り着いたのではないかとと思われる。

## 5. おわりに

本研究報告で紹介してきたように、「軌道対称性の保存 (Symmetry Conservation) の理論」が隆盛であった50年近く前に始めた「軌道対称性の破れ (Broken Symmetry; BS) の理論」<sup>5,7-11)</sup>が高原子価遷移金属オキソ (M=O) 結合のOxyl Radical (•M-O•) 性の発現の基礎概念と理論的解析法に発展し、M=O結合が関与するP450<sup>12)</sup>, TauD<sup>13)</sup>など種々の酸化反応の実験結果の学理解明、PSIIでの水の4電子酸化反応 (研究報告VI-XIV), CcOでの酸素の4電子還元反応の学理解明 (研究報告XV)などに有効であることが実証された。さらに同理論は余りに強いラジカル性が生体内では危険すぎる場合 (例えばP450, PSII)には種々の環境効果により上手く緩和されている状況の解明にも寄与する結果になった。実際、2007年にBarberの構造<sup>25)</sup>が発表された時、PSIIのOECではCa(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n=1, 2, 3) イオンのMn=Oへの配位がそのOxyl Radical性を制御している機構<sup>9)</sup>が理論的に解明された。その後のPSIIのBS計算により判明した図5に示したO-O結合形成のTS<sup>22,23)</sup>でもCa(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>のLewis酸効果<sup>9)</sup>や水素結合ネットワークなどの環境効果<sup>24)</sup>が重要であった。現在、BS理論は図6に示すように蛋白反応場における一電子移動 (Electron Transfer; ET) とプロトン移動 (Proton Transfer; PT) の連結過程を含む種々の遷移金属酵素系の理論的解析に有効に使用されている。

本研究報告で紹介してきた計算結果は主としてBS Hybrid UDFT法によるものである。DFT計算結果はより近似を進めたBS Coupled-Cluster (CC)<sup>26)</sup>法などの計

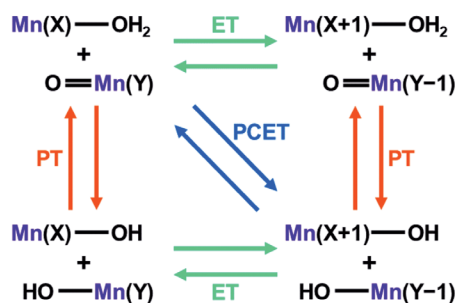


図6 Proton-Coupled Electron-Transfer (PCET: PC/ET) の概念図。

算結果との比較によりその信頼性の検討も必要であり、一例としてDLPNO CC計算結果も紹介した (研究報告XII参照)。さらには多配置参照MR CI(CC)<sup>26)</sup>などの高精度計算による精密化も期待される。本シリーズではBS DFT計算を反応中間体の構造最適化に利用し、その構造の信頼性をXFEL SFX実験結果<sup>17-21)</sup>と比較検討することにより検証して来た。さらに、得られた構造でスピン間の有効交換積分 ( $J_{ab}$ ) 値を求め、EPRの実験結果と比較検討し計算による電子-スピン状態の妥当性も検証した。本研究報告 (I-XV) で紹介して来た種々の定性的結論が今後若い世代の努力による1.5 Åを超える高分解能での構造解析やBS DFTを超える高精度計算により精緻な学理体系として完成することを祈念している。今後、PSIIにおける酸素発生とCcOにおける酸素還元の表裏の関係 (研究報告XV) などの研究が進み、生体エネルギー論の量子・分子理論の完成も期待したい。

図7に示すようにBS法はCaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub>, Fe<sub>7</sub>MoCS<sub>9</sub>などの多核遷移金属クラスターの構造最適化やスピン状態の理論的解析に適用可能であるが、より近似を進めてその基底状態のみならず励起状態などの定量的研究には波動関数法 (Wave Function; WF) と称される高精度計算が必要となる。

これらの複雑生体系のWF計算に進む前にBS解の自然軌道解析 (Natural Orbital Analysis; NO) を行い自然軌道 (UX (X=HF, MP, CC) Natural Orbitals; UNO) を求め、

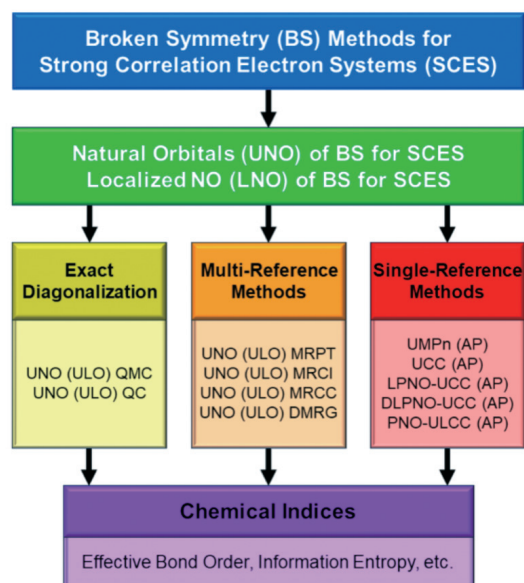


図7 BS計算結果の自然軌道解析により得られた自然軌道 (UNO, ULO) を用いたMR CI(CC)<sup>26)</sup>計算, 量子モンテカルロ (QMC) および量子計算 (QC).

得られたその占有数から擬縮退軌道の選択が可能となるのでこれらを用いて Complete Active Space (CAS)<sup>26)</sup>が構成出来る。すでに, UNO CASを参照にして開核系のMR CI<sup>26)</sup>を実行した結果も報告されている。ここで UNO CAS CCSはUNO CASSCFと等価である<sup>26)</sup>。さらに, CAS空間が大きくなる場合でも量子モンテカルロ (QMC) 計算や現在発展中の量子計算機を用いた対角化計算 (QC) が可能である。これらの高精度計算により得られた量子エネルギーレベルは光合成における励起エネルギー移動などの量子動力学 (Quantum Dynamics ; QD) 計算に使用される。

最近, 図8に示すように室温で機能発現をしている生体系における量子効果が注目されている。すでに1978年にスピンのcoherent motionと磁場効果の関係<sup>27)</sup>が指摘されており, 最近では光励起で生成した電子移動ピラジカル (研究報告II) は渡り鳥の地球磁場認識機能発現 (Bird Navigation)<sup>28)</sup>との関係で注目されている。はじめに述べた光合成アンテナ系のエネルギー収集移動 (Light Harvesting)<sup>29,30)</sup>でMolecular Quantum Coherence (MQC)とも言える量子効果が観測されている。さらに種々のセンサーの高感度化<sup>31)</sup>を目的として量子効果 (エネルギーレベル, 重なり, もつれ)<sup>32)</sup>を利用する量子センサー (Quantum Sensing) の開発も進行している。最近では, 光合成系 (Photosynthesis) や細胞呼吸 (Cell Respiration) 系でも量子効果が注目されている。これらの量子生命科学の基本問題<sup>32,33)</sup>は筆者の所属する量子情報・量子生命 (QIQB) 研究センターでも考究されており今後の発展が期待されている。

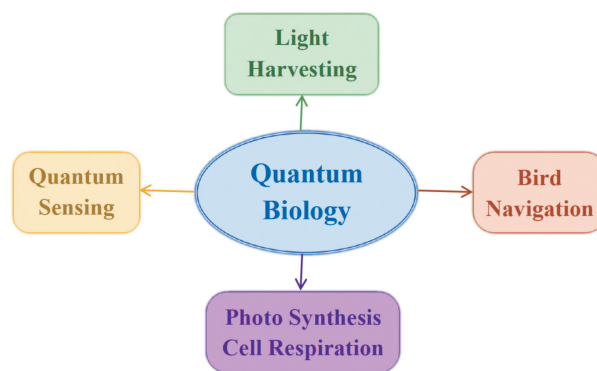


図8 生命科学に量子効果が観測あるいは期待される研究分野。

### 謝 辞

本シリーズを終了するにあたり定年後豊田理化学研究所に採用し理論研究を継続する機会を与えて頂いた名誉会長と井口先生に心より感謝いたします。さらに, 沈建仁 (岡山大学) 教授・神谷信夫 (大阪市立大学) 教授, さらに本研究でお世話になりました多くの先生方, 多くの共同研究者に感謝いたします。また, 自然科学研究所の計算機センターには長時間の計算時間の使用許可を頂き心より感謝申しあげたい。最後に本稿の内容に関して全ての責任は筆者 (山口) にある事を明記しておきたい。

### 文 献

- 1) Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen and N. Kamiya, *Nature*, **473** (2011) 55-60.
- 2) 山口 兆, *化学総説*, **1** (1973) 292-311.
- 3) R. B. Woodward and R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **8** (1969) 781-853.
- 4) K. Fukui, T. Yonezawa and H. Singu, *J. Chem. Phys.*, **20** (1952) 722-725.
- 5) K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **33** (1975) 330-335.
- 6) J. T. Groves, R. C. Haushalter, M. Nakamura, T. E. Nemo and B. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.*, **102** (1981) 2884.
- 7) K. Yamaguchi, *Ryousikagaku Saizensenn*, S. Aono, *et al*, Kagaku Dojin (1985) pp.19-29.
- 8) K. Yamaguchi, Y. Takahara and T. Fueno, *Appl. Quant. Chem.*, V. H. Smith, *et al. Eds*, Reidel, The Netherlands, (1986) pp.155-184.
- 9) K. Yamaguchi, S. Yamanaka, H. Isobe, M. Shoji, K. Koizumi, Y. Kitagawa, T. Kawakami and M. Okumura, *Polyhedron*, **26** (2007) 2216-2224.
- 10) K. Yamaguchi, K. Miyagawa, H. Isobe, M. Shoji, T. Kawakami and S. Yamanaka, *Adv. Quant. Chem.*, **84** (2021) 425-564.
- 11) K. Yamaguchi, H. Isobe, M. Shoji, T. Kawakami and K. Miyagawa, *Molecules*, **28** (2023) 63.
- 12) S. Shaik, D. Kumar, S. P. de Visser, A. Altun and W. Thiel, *Chem. Rev.*, **105** (2005) 2279-2328.

- 13) L. Que, Jr. and R. Y. N. Ho, *Chem. Rev.*, **96** (1996) 2607-2624.
- 14) K. Koizumi, M. Shoji, Y. Nishihara, Y. Maruno, Y. Kitagawa, T. Soda, S. Yamanaka, M. Okumura and K. Yamaguchi, *Int. J. Quant. Chem.*, **100** (2004) 943.
- 15) R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **21** (1982) 711-724.
- 16) B. Kok, B. Forbush and M. McGloin, *Photochem. Photobiol.*, **111** (1970) 457-475.
- 17) M. Suga, *et al.*, *Science*, **366** (2019) 334-338.
- 18) M. Suga, *et al.*, *Nature*, **543** (2017) 131-135.
- 19) J. Kern, *et al.*, *Nature*, **563** (2018) 421-425.
- 20) A. Bhowmick, *et al.* *Nature*, **617** (2023) 629-636.
- 21) H. Li, M. Suga, J.-R. Shen, K. Yamaguchi, H. Isobe, *et al.*, *Nature*, **626** (2024) 670-677.
- 22) M. Shoji, H. Isobe and K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **714** (2019) 219-226.
- 23) K. Yamaguchi, M. Shoji, H. Isobe, K. Miyagawa and K. Nakatani, *Mol. Phys.*, **117** (2019) 2320-2354.
- 24) K. Yamaguchi, K. Miyagawa, M. Shoji, T. Kawakami, H. Isobe, S. Yamanaka and T. Nakajima, *Photosynthesis Res.*, **162** (2024) 291-330.
- 25) S. Iwata and J. Barber, *Curr. Opin. Struct. Biol.*, **14** (2004) 447-453.
- 26) K. Yamaguchi, *Int. J. Quant. Chem.*, **18-S14** (1980) 269-284.
- 27) K. Schulten, C. E. Swenberg and A. Weller, *Zeit. f. Phys. Chem.*, **111** (1978) S.1-5.
- 28) P. J. Hore and H. Mouritsen, *Annu. Rev. Biophys.*, **45** (2016) 299-344.
- 29) G. S. Engel, T. R. Calhoun, E. L. Read, T.-K. Ahn, T. M. Y.-C. Cheng, R. E. Blankenship and G. R. Fleming, *Nature*, **446** (2007) 782-786.
- 30) A. Ishizaki and G. R. Fleming, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **106** (2009) 17255-17260.
- 31) C. L. Degen, F. Reinhard and P. Cappellaro, *Rev. Mod. Phys.*, **89** (2017) 035002 (45 pages).
- 32) K. Yamaguchi, *et al.*, *Bull Korean Chem. Soc.*, **24** (2003) 864-880.
- 33) T. Kawakami, S. Yamada, M. Taniguchi and K. Yamaguchi, *Quantum Rep.*, **8** (2026) 10 (36 pages).