

# 酸素発生触媒系マンガン複核錯体の電子構造の解明

(<sup>1</sup>北大院総合化学、<sup>2</sup>北大院理) ○関 奈々美<sup>1</sup>、中山 哲<sup>2</sup>、武次 徹也<sup>2</sup>

## 【研究背景】

マンガン錯体は、中心金属の幅広い酸化数変化を伴った興味深い酸化還元反応特性を持つ。特に最近では、光合成反応における光化学系 II で酸素発生の役割を担うマンガン四核錯体： $\text{Mn}_4\text{O}_4\text{Ca}$  錯体<sup>[1]</sup>をヒントに、マンガン錯体を酸素発生触媒として応用するという観点からの研究が実験・理論の両面から広く行われるようになってきた。過去の研究では、 $\text{Mn}_4\text{O}_4\text{Ca}$  錯体の部分構造である di- $\mu$ -oxo dimeric Mn unit を持つ錯体に対して実験や理論計算に基づく酸素発生反応プロセスが提案されてきているが<sup>[2,3]</sup>、詳細な反応メカニズムについては未だ解明されていない。

そこで本研究では、マンガン錯体を用いた酸素発生触媒系の反応メカニズムを第一原理から解明することを目的として DFT および *ab initio* 電子状態計算を行った。錯体分子の反応ステップに沿った分子構造や、開殻 d 電子の多配置性を考慮した電子構造を詳細に導出し理解するとともに、反応プロセスの定量的な解明を目指す。

## 【計算方法】

マンガン複核錯体を用いた酸素発生触媒系<sup>[3]</sup>を計算対象とし、DFT(UB3LYP)法を用いて各反応中間体に対する構造最適化、基準振動解析および NBO 解析を行った。計算は気相中に加えて連続誘電体モデル(PCM)を適用した溶媒(水)中でも行い、結果の比較を行った。またマンガンの持つ開殻 d 軌道の多配置性を考慮するため MCSCF 法、CASPT2 法を適用し、高スピンおよび低スピン状態に対する電子構造の解析を行った。基底関数は、Mn に対し Stuttgart/Dresden ECP (SDD)、その他の原子に対しては 6-31G\*を適用した他、Sapporo-DZP<sup>[4]</sup>の適用も試みた。計算プログラムは、DFT 計算には Gaussian 09、MCSCF/CASPT2 計算には MOLPRO 2008 を利用した。

## 【計算結果】

DFT(UB3LYP)法を用いて各反応中間体の最大スピン状態の構造最適化を行い、得られた全ての構造に対して、基準振動解析により虚数の振動数を持たないことを確認した。各反応中間体の構造を気相中および PCM 溶媒中で比較したところ、マンガンに対する配位結合長の大半は気相中よりも PCM 溶媒中で短くなっていた。

MCSCF/CASPT2 計算の対象として、2つの反応中間体を選び、反応に関与しない配位子の構造を簡略化して計算を行った。計算結果の詳細は当日発表する。

## 【参考文献】

- [1] V. K. Yachandra, K. Sauer, and M. P. Klein, *Chem. Rev.* **96**, 2927 (1996).
- [2] F. A. Armstrong, *Phil. Trans. R. Soc. B* **363**, 1263 (2008).
- [3] J. Limburg, et al., *Science* **283**, 1524 (1999).
- [4] <http://www.sci.hokudai.ac.jp/sapporo/Welcome.do>