

## マンガン錯体を用いた酸素発生触媒系に関する理論的研究

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

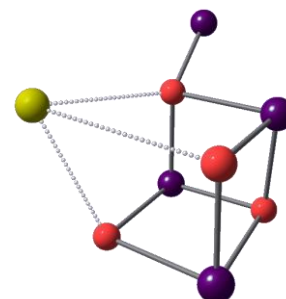
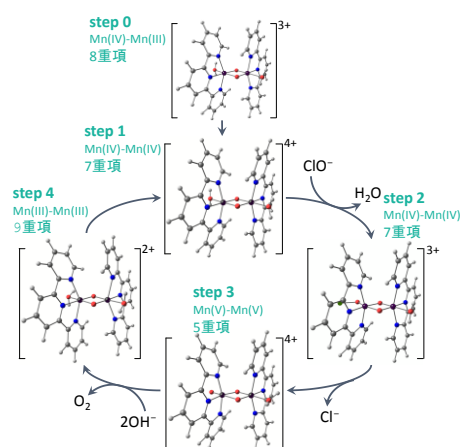
## 【研究背景】

マンガン錯体は、中心金属の多様な酸化数変化を伴う酸化還元反応特性を持つことから、長年にわたり実験・理論の両面から興味を持たれている。特に、光化学系 II における酸素発生中心ではマンガン四核錯体： $Mn_4O_4Ca$  錯体(Fig. 1)が高效率に水を酸化し酸素を発生することが知られており<sup>[1]</sup>、近年では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広く行われるようになってきた。過去の研究では、 $Mn_4O_4Ca$  錯体の部分構造である di- $\mu$ -oxo dimeric Mn unit (Fig. 2)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電子構造の変化、安定性について理解するとともに、自由エネルギーダイアグラムを求めることにより反応プロセスの定量的な解明を目指す。

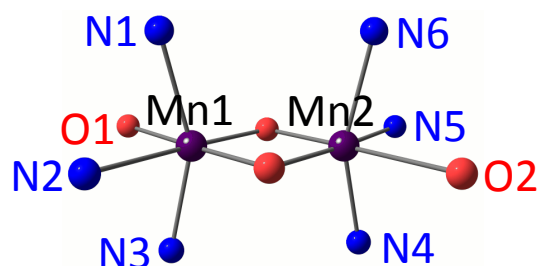
## 【計算方法】

マンガン複核錯体(Fig. 3)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\*を使用した。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。

Figure 1. 酸素発生中心： $Mn_4O_4Ca$  錯体Figure 2. di- $\mu$ -oxo dimeric Mn unitFigure 3. マンガン錯体による酸素発生触媒サイクル<sup>[3]</sup>

**Table I.** 各反応中間体の最安定構造における結合長 (PCM 溶媒中・単位: Å)

	step 0	step 1	step 2	step 3	step 4
Mn1-Mn2	2.720	2.714	2.729	2.761	2.730
Mn1-N1	2.277	2.031	2.040	2.046	2.310
Mn1-N2	2.089	1.983	2.000	1.994	2.157
Mn1-N3	2.303	2.035	2.042	2.045	2.339
Mn1-O1	2.136	2.084	1.861	1.699	2.156
Mn2-N4	2.046	2.031	2.041	2.057	2.310
Mn2-N5	2.015	1.983	2.011	2.032	2.157
Mn2-N6	2.051	2.034	2.050	2.061	2.340
Mn2-O2	2.126	2.084	2.108	2.098	2.156



**Figure 4.** 各原子のラベリング

### 【計算結果】

Fig. 3 に与えた各反応中間体の構造最適化を行うにあたり、Mn の電荷は形式的価数から決め、 $\mu$ -oxo 結合した O の電荷は -2 として系の全電荷を決定し、マンガンの持つ d 電子については最大スピン状態を想定して計算を行った。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。また、酸素発生の過程で変化する配位子の結合長 (Table I: Mn1-O1) について、Mn の形式的価数との間に大まかな相関がみられた。

NBO 解析の結果、マンガンの正味電荷は形式的価数 (+III~+V) よりもかなり小さい値 (+0.1~+0.3) となり、対応が見られなかった。そこで、マンガンの 3d 軌道に帰属された電子数のうち、配位結合に由来する電子数を調べ、この電子の持つ負電荷を差し引くことによって実際にマンガンが持つ電荷 (価数) を求めたところ、反応ステップに沿った価数の増減は想定した形式的価数と定性的に一致することがわかった。

DFT 計算において、反応中間体 step 3 は通常の SCF 計算手法では収束が難しかったことから、多配置性の影響が強く現れていると予想し、MCSCF/CASPT2 計算の対象に選んだ。計算に当たっては計算コストを削減するため、 $Mn_2O_2$  ユニットおよび配位子 tpy の N 原子の座標 (Fig. 4: N1~N6) を DFT 計算により得られた最安定構造に固定し、配位子を  $NH_3$  に置換した錯体を計算対象とした。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).