

【緒言】

多核 Mn 錯体は酸素発生反応を触媒することが知られており、その分子構造や触媒能が様々に研究されてきた。例えば、4つの Mn から成る Mn クラスタが光合成系における酸素発生反応触媒として知られており、水を用いて酸素を作るその反応機構は古くから注目されてきた。また幾つかの 2 核 Mn 錯体も、水溶媒中で酸素発生反応を触媒することが報告されている。例えば Brudvig らは、 $[\text{Mn}_2^{\text{III/IV}}(\mu\text{-O})_2(\text{terpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ (terpy=terpyridine, Figure 1)が水と酸化剤(NaOCl)を用いた酸素発生反応を触媒すると報告している[1]。またその反応機構は水配位子と OClの交換を含み、そこからの Cl脱離が律速過程であると提案された(Figure 2)。しかし、酸素分子自体の生成機構については実験的な知見は報告されなかった。これに対して Siegbahn らは、Cl脱離によって残った酸素と溶媒水分子が O-O 結合を形成すると考え、その過程を電子状態計算(DFT)で解析した[2]。しかし Cl脱離が律速という実験の提案を再現してはいなかった。

本研究では、 $[\text{Mn}_2^{\text{III/IV}}\text{O}_2(\text{terpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ と OClを利用した酸素発生反応の機構を明らかにするために、反応過程の解析を行った。具体的には、実験から提案された反応機構(Figure 2)に則り、反応進行によるエネルギーや電子状態変化の妥当性を検証した。O-O 結合過程については、Siegbahn らのモデル[2]を参考にし、より安定な電子状態変化について検討を行った。

【計算方法】

電子状態計算は B3LYP で行い、基底関数は Mn に LanL2DZ、それ以外の原子には 6-31G*を用いた。水溶媒の影響は PCM で考慮したが、H₂O の配位が反応過程に含まれる場合はそれを計算モデルに取り込んだ。各中間体の構造最適化は、まず High-Spin(S=7/2)状態で行い、後 Low-Spin(S=1/2)状態で再度最適化を行った。これらの手順は、一般的に 2 核 Mn 錯体が反強磁性を示すことと、2 核 Mn 錯体における Mn 間電荷移動の計算例[3]に倣った。また Mn 錯体の電子状態の指標として、Mulliken 原子スピン密度から各 Mn 上の 3 電子数を推定し、酸化数を計算した。

【結果と考察】

O-O 結合形成までの各中間体(①~⑥)と初期状態(①)に対する相対的エネルギー安定性(kcal/mol)の変化を Figure 3 にまとめた。H₂O と OClの交換(①→②)は -37.5kcal/mol の安定化となり、OClの配位が起こりうることが確認された。Cl脱離過程(②→③→④)は 1 段階では無く、O⋯Cl距離が 2.5Å に伸びた点で局所安定構造(③)を経由し、2 段階の過程となった。局所構造(③)では、Cl脱離して残った O が oxo-radical となり、そこから離れた Mn の酸化数が III から IV に減少した。Cl脱離後

の錯体(④)へ H₂O が配位すると(⑤)、-7.2kcal/mol の安定化となった。Oxo-radical と H₂O による O-O 結合形成(⑤→⑥)は-8.8kcal/mol のエネルギー安定化となり、O-O 結合を含むより安定な構造(⑥)が得られた。この結果は、Oxo-radical と溶媒水分子による O-O 結合形成が容易に起こることを示唆しており、Cl-脱離過程が酸素発生反応の律速であるという実験の提案と一致している。構造(⑥)では O-O 結合から離れた Mn の酸化数が III となり、O-O 結合に近い Mn の酸化数が III の状態は 14.7kcal/mol 分エネルギーが高くなった。当日は電子状態変化の詳細について報告する。

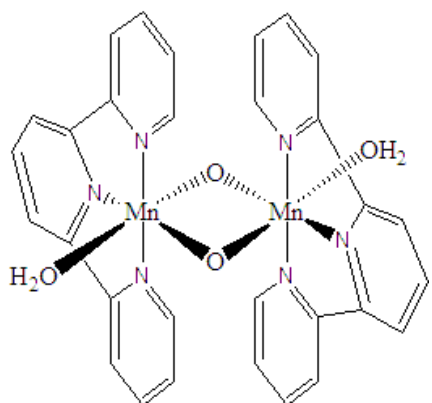


Figure 1. $[\text{Mn}_2^{\text{III/IV}}(\mu\text{-O})_2(\text{terpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ の分子構造

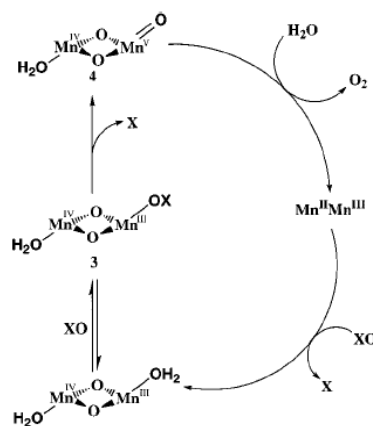


Figure 2. 酸素発生反応の反応機構[1]。terpyridine 配位子は省略した。X は Cl⁻ を表す。

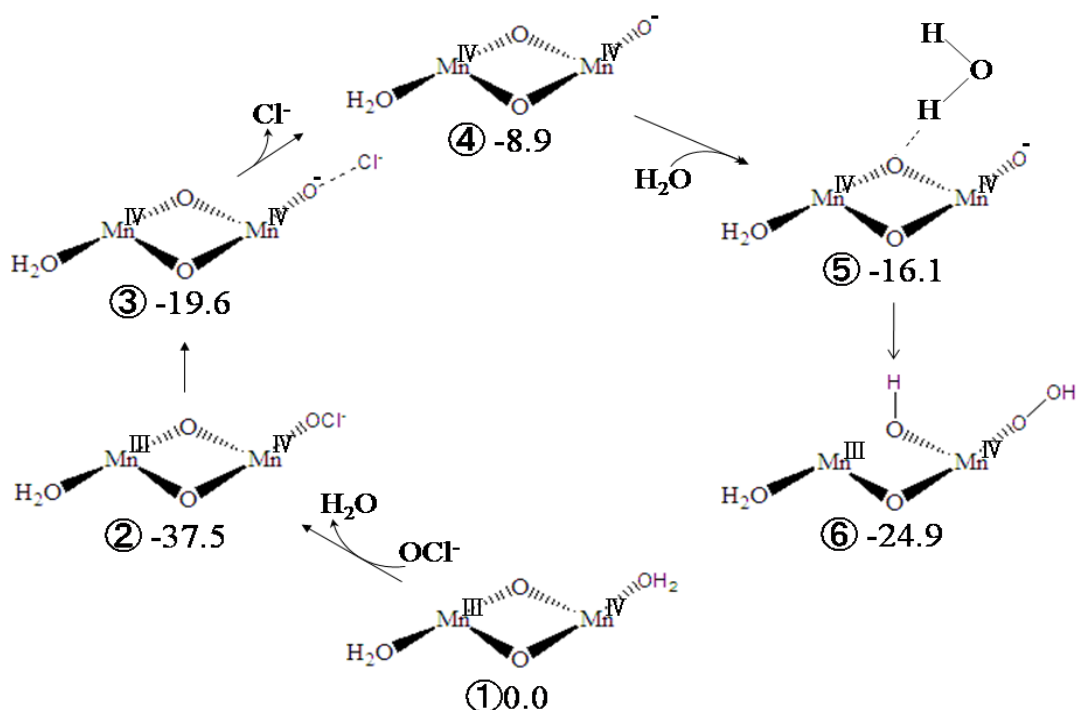


Figure 3. 酸素発生反応における各中間体の①に対する相対的安定性(kcal/mol) 【参考文献】

[1]J. Limburg, et. al., *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 423. [2]M. Lundberg, et. al., *Inorg. Chem.* **43** (2004) 264. [3]V. Barone, et. al., *Chem. Eur. J.* **8** (2002) 5019.