

【緒言】

光エネルギーを用いて酸素・糖合成を行う光合成は、その高い量子収率及び反応機構が古くから注目されてきた。特に酸素発生反応については、触媒である四核 Mn クラスターの構造解析を中心に精力的に研究されてきた。その一つに、より小規模な Mn 錯体で触媒された酸素発生反応の探索・解析が挙げられる。例えば Limberg らは、 $[\text{Mn}_2^{\text{III/IV}}(\mu\text{-O})_2(\text{terpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ (terpy=terpyridine、Fig.1-(a))が水と酸化剤(OCl^-)を用いた酸素発生反応を触媒すると報告している[1]。

これまで Mn 錯体で触媒された酸素発生反応は、 Mn(V)=O 構造の形成を経由すると考えられてきた[2]。Limberg らが報告した Mn_2 錯体の反応も、同様に Mn(V)=O 構造を経由すると考えられ、Fig. 1 の反応機構が提案された。しかし、DFT(B3LYP)計算によって解析された水の Mn(V)=O への攻撃過程によると、その障壁は 19.0 kcal/mol と高い値が得られている[3]。

以上の結果を考慮して我々は、 $[\text{Mn}_2^{\text{III/IV}}\text{O}_2(\text{terpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ 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、(i) Mn(V)=O 構造を経由した反応機構の改善 (ii) Mn(V)=O 構造を経由しない反応機構(以下 **New-model**)の構築にそれぞれ取り組んできた。本発表では、**New-model** の詳細及びその遷移状態の計算結果を報告する。

【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(d)を用いた。水溶媒効果は連続誘電体近似(PCM, 誘電率 $\epsilon=78$)で考慮した。反応によるエネルギー変化は Gibbs 自由エネルギーで評価し、振動エネルギーは調和近似の下で求めた。実験環境では酸化剤 OCl^- が Mn_2 錯体よりも過剰に存在する事を考慮して、反応障壁の評価には Mn_2 錯体が OCl^- で中性化された複合体を用いた。 OCl^- は、エネルギーが最も低下する位置に付加した。

【結果と考察】

Fig. 3 は、**New-model** の O-O 結合形成までを示している。(a)→(a)'は、中性化による Mn_2 錯体の構造変化を表し、構造最適化によって Mn 配位水から OCl^- へ H^+ 移動した計算結果に対応する。 OCl^- を terpyridine の H に付加した場合は、 H^+ 移動は起こらず、エネルギーも 10~20 kcal/mol 程(系の全電荷に依存)Mn 配位水に付加した場合に比べて高い結果が得られた。(a)'→(TS-1)→(b)は、プロトン化した OCl^- が($\mu\text{-O}$)へ移動する過程であり、(TS-1)が遷移状態である。その際の障壁は 7.4 kcal/mol であった。(b)→(TS-2)→(c)は、Mn に配位した HO^\cdot と HOCl による O-O 結合形成過程であり、障壁は 10.9 kcal/mol であった。O-O 結合形成過程では、 HO^\cdot から Cl への 1 電子移動が起き、その障壁は系の全電荷に大きく依存した。例えば、O-O 結合形成に

参加しない OCl^- を除いた場合(系の全電荷: +2)の O-O 結合形成の障壁は 24.0 kcal/mol であった。また(a)~(c)の遷移中で、各 Mn のスピン密度は微小な変化であり、その値は ± 0.04 であった。当日は、 O-O 結合形成過程の詳細、及び酸素発生の機構について報告する。

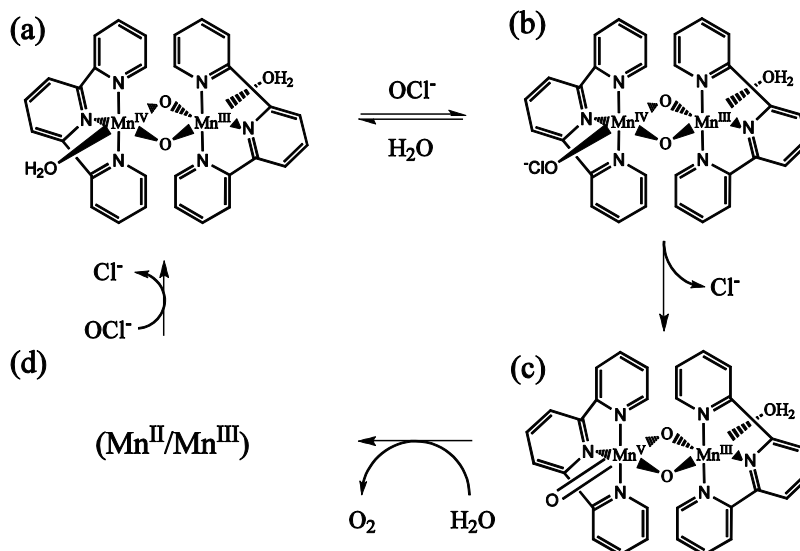


Fig. 1 Limburg らの提案した酸素発生機構[1] ; (a) [Mn₂^{III/IV}(μ-O)₂(terpy)₂(H₂O)₂]³⁺. (b)-(d)反応中間状態

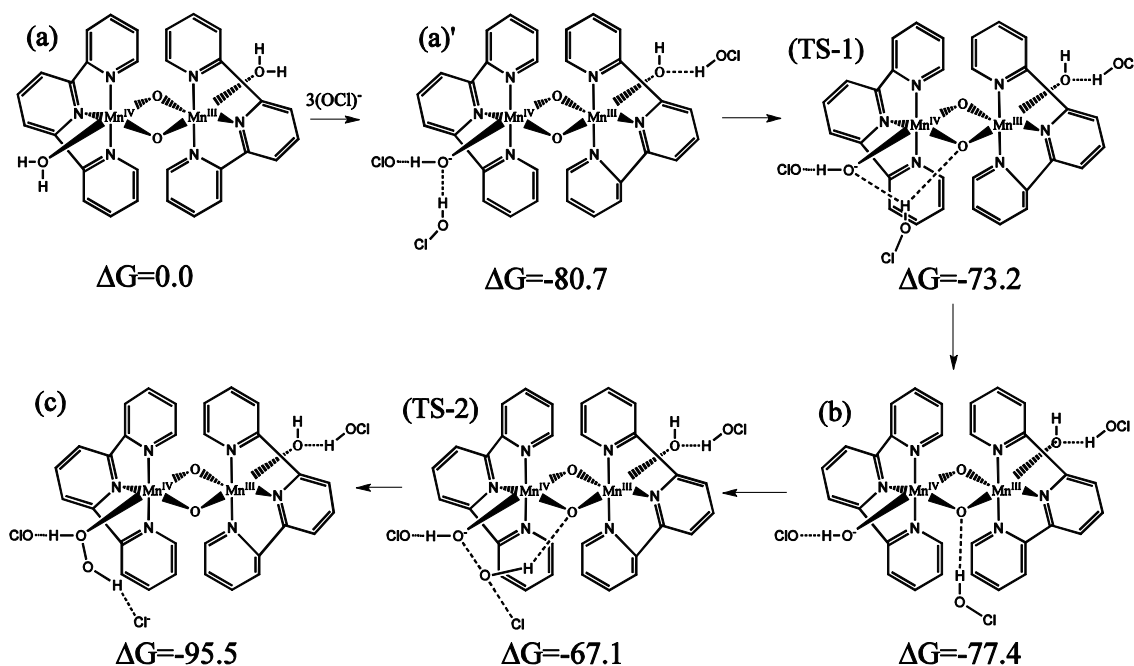


Fig. 2 New-model における O-O 結合形成機構(ΔG :自由エネルギー変化(kcal/mol)) (a) [Mn₂^{III/IV}(μ-O)₂(terpy)₂(H₂O)₂]³⁺. (a)'-(c)反応中間状態

【参考文献】

[1] J. Limburg, *et. al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **123** (2001) 423. [2] J. S. Vrettos, *et. al.*, *Biochim. Biophys. Acta*, **1503** (2001) 229. [3] M. Lundberg, *et. al.*, *Inorg. Chem.*, **43** (2004) 264.