

## 多配置波動関数に基づくマンガン-オキソ錯体の電子構造の解明

(1 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、中心金属の多様な価数の変化を伴う酸化還元反応特性を持つことから、実験・理論の両面から幅広く研究されている。特に最近では、光化学系 II (PSII)における酸素発生中心(OEC)では酸素で架橋されたマンガン四核錯体:  $\text{Mn}_4\text{O}_4\text{Ca}$  (Fig. 1)が高効率に水を酸化し酸素を発生することが知られていることから<sup>[1]</sup>、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てきている。過去の研究から、 $\text{Mn}_4\text{O}_4\text{Ca}$  の部分構造を持つマンガン二核錯体:  $\text{Mn}_2\text{O}_2(\text{tpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ :  $\text{tpy} = 2,2':6',2''\text{-terpyridine}$  (Fig. 2)が酸素発生を触媒することが示されているが<sup>[2]</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。

遷移金属元素や大きな配位子を含むような、規模の大きな系に対して理論計算を行う場合、多くは密度汎関数論(DFT)法が用いられる。DFT 法は、結合長や結合角のような分子の構造パラメータについては適度な計算コストで実験とも対応した精度よい結果が得られる一方で、単配置理論であることから非制限計算においてはスピン混入(spin contamination)がおり、スピン状態間の相対エネルギーやこれに対応した磁気的パラメータの導出には難があることが過去の研究から示唆されている<sup>[3]</sup>。スピンに関して厳密に取り扱うには多配置波動関数に基づく MCSCF 法を用いる必要があるが、計算コストの観点から規模の大きな系には適用することができないため、やむを得ない側面もある。しかしながら、前述の酸素発生触媒サイクル<sup>[2]</sup>においても、各反応中間体において中心金属の酸化数、すなわち開殻 d 電子の数に応じて複数のスピン状態が存在し、反応段階に従って変化していくため、一連のエネルギーダイアグラムを求める際には各スピン状態が互いにどのようなエネルギー関係にあり、それらをどのように辿るのかを示す必要があり、これを DFT 法の範囲内でどこまで詳細に議論することが可能なのかについてはより深く検討する必要がある。

そこで本研究では、比較的小規模のマンガン-オキソ錯体に対し、中心金属のスピン状態に依存する物理量の一つである有効交換積分( $J$ )を DFT 法・MCSCF 法を用いて算出し、実験値と比較することにより、得られる精度について議論する。

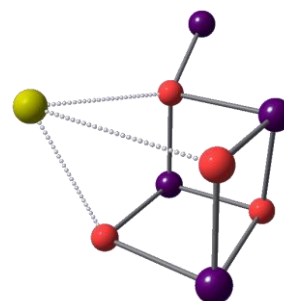


Figure 1. 光化学系 II (PSII)酸素発生中心(OEC):  $\text{Mn}_4\text{O}_4\text{Ca}$

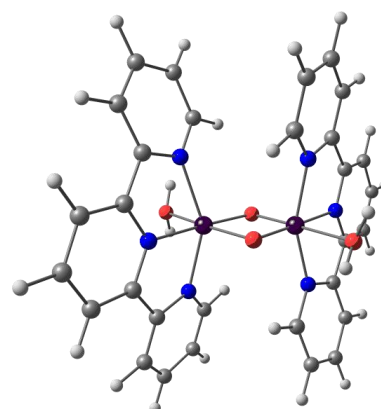


Figure 2. 酸素発生触媒:  $\text{Mn}_2\text{O}_2(\text{tpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2$

**Table 1.**  $\text{Mn}_2\text{O}_2(\text{tpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  の電子構造と有効交換積分( $J$ )

	最大スピン状態 (septet)	最小スピン状態 (singlet)		
形式酸化数 Mn1:Mn2	<b>IV : IV</b>			
形式 d 電子数 Mn1:Mn2	<b>3 : 3</b>			
全電荷	<b>+4</b>			
$S^2$ 期待値 (厳密解)	<b>12</b>	<b>0</b>		
$S^2$ 期待値 (DFT 計算値)	<b>12.10</b>	<b>2.95</b>		
MCSCF エネルギー /hartree	<b>-1982.57654846</b>	<b>-1982.57653778</b>	<b>0.0067</b>	<b>0.195</b>
DFT エネルギー /hartree	<b>-1973.9571</b>	<b>-1973.9641</b>	<b>4.39</b>	<b>-127.95</b>

septet-singlet  
エネルギー差  
/kcalmol<sup>-1</sup>

$J/\text{cm}^{-1}$

### 【計算方法】

$\text{Mn}_2\text{O}_2(\text{tpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  及び有効交換積分( $J$ )の実験値が示されているマンガン-オキソ二核錯体を計算対象とした。DFT 法を用いて構造最適化を行った後、最高スピン・最低スピン状態のエネルギーを DFT 法・MCSCF 法で求め、スピン状態間のエネルギー差に基づいて  $J$  を算出した。DFT 法において汎関数は UB3LYP を適用し、低スピン状態は broken-symmetry 法により計算した。MCSCF 計算における活性空間には、中心金属の開殻 d 軌道を主成分とする分子軌道を指定することとした。計算プログラムは、DFT 計算には Gaussian 09、MCSCF 計算には MOLPRO 2008 を利用した。

### 【結果と考察】

$\text{Mn}_2\text{O}_2(\text{tpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  に対する計算結果を Table 1 に示す。ここで2つのマンガンの価数はそれぞれ4価とした。DFT と MCSCF の計算結果を比較すると、DFT では低スピン状態が安定で  $J$  が反強磁性相互作用を示しているのに対し、MCSCF では最高・最低スピン状態間のエネルギー差が極端に小さく、 $J$  がゼロに近い値となり、スピン相互作用が現れないという結果となった。これは、MCSCF の活性空間に中心金属の d 軌道の成分しか考慮しておらず、2つの中心金属の距離が大きいため相互作用の効果が取り込まれなかったためと考えられる。従って、金属原子間を架橋する酸素の p 軌道の成分を活性空間に追加した上で再度計算することを考えている。詳細は当日報告する。

### 【参考文献】

- [1] V.K. Yachandra, K. Sauer, and M.P. Klein, *Chem. Rev.* **96**, 2927 (1996).
- [2] J. Limburg, J.S. Vrettos, L.M. Liable-Sands, A.L. Rheingold, R.H. Crabtree, and G.W. Brudvig, *Science* **283**, 1524 (1999).
- [3] E.M. Sproviero, J.A. Gascon, J.P. McEvoy, G.W. Brudvig, and V.S. Batista, *J. Inorg. Biochem.* **100**, 786 (2006).