

1P129

Ab initio 多配置／多参照計算による酸素発生触媒系マンガン複核錯体の電子構造
(北大院総合化学¹、北大院理²) 関 奈々美¹、中山 哲²、武次 徹也²

Ab initio CASSCF/CASPT2 Calculations for Oxygen Evolving Manganese-oxo Binuclear Complexes
(Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido Univ.¹,
Graduate School of Science, Hokkaido Univ.²)
Nanami Seki¹, Akira Nakayama² and Tetsuya Taketsugu²

【研究背景】

人工光合成は、現代のエネルギー問題に対する解決策の1つとして広く注目を集めており、重要な研究課題となっている。特に近年では、光化学系 II (PSII) における酸素発生中心 (OEC) とよばれるマンガン四核錯体が高効率に水分子を分解し酸素分子を生成することから¹、実験・理論の両面から多くの研究がなされ、最近では OEC の詳細な結晶構造が解明されたところである²。また、Limburg らは、OEC の部分構造である Mn-(μ-O)₂-Mn ユニットを持つマンガン複核錯体：Mn₂O₂(tpy)₂(H₂O)₂ : tpy = 2,2':6',2''-terpyridine が水中で酸素発生を触媒することを報告したが^{3,4}、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 DFT 法が用いられる。DFT 法は、適度な計算コストで分子の構造や励起エネルギーなどを実験とも比較可能な精度で得られる非常に有用な計算手法であるが、単配置理論であるため、開殻系の非制限計算においてはスピン混入がおこり、正しい電子状態を解くことができない。一方で、ab initio 法である MCSCF 法は、波動関数が電子配置の線形結合で表される多配置理論であり、スピンの固有関数になる正しい電子状態を解くことができるが、遷移金属が複数含まれる系では活性空間が増大して計算コストが高くなるため、規模の大きな系にはほとんど適用されてこなかった。しかし、酸化還元反応を記述するにあたっては、各反応中間体における中心金属の酸化数、すなわち開殻 d 電子の数に応じたスピン状態の変化を正確に追うことが不可欠であることから、多配置理論に基づく電子状態計算を行うことが求められている。

以上の背景をふまえ、本研究では、Limburg らが報告したマンガン複核錯体に対して多配置／多参照計算を適用し、多配置波動関数に基づく電子状態を求めることを試みた。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・CASSCF 法を用いて算出し、酸化数に従った変化と計算手法による違いについて議論する。

【計算方法】

マンガン複核錯体：Mn₂O₂(tpy)₂(H₂O)₂ を計算対象とした。はじめに、2つのマンガン原子の酸化数の組み合わせを III-III、IV-III、IV-IV、V-IV の4通り設定し、各系の最高スピン状態について DFT(UB3LYP) 法を用いて構造最適化を行った。ここで、分子構造について等原子価状態では C_{2h} 対称性、混合原子価状態では C_s 対称性の拘束を用いた。得られた分子座標を用いて、DFT(UB3LYP) 法で最低スピン状態の1点計算を行い(1重項の場合は broken symmetry 法を適用)、さらに CASSCF/CASPT2 計算を行った。CASSCF 計算における活性空間には、2つのマンガンの d 軌道を主成分とする 10 個の軌道を含めた。CASPT2 計算においては、コストを削減するため下か

ら 100 個の軌道を frozen core として扱い、60 個の軌道からの励起を考慮した。基底関数は、マンガンに対し Stuttgart/Köln 擬ポテンシャル、その他の原子に対し Sapporo-DZP-2012 を適用した⁵。DFT 計算は Gaussian 09、CASSCF/CASPT2 計算は MOLPRO 2008, 2010 を利用して行った。

【結果と考察】

各酸化数の組み合わせで最適化構造を比較すると(表 1)、マンガン原子間距離 ($d[\text{Mn-Mn}]$) は酸化数の増加に従って大きくなり、配位結合距離 ($d[\text{Mn-N}]$ 、 $d[\text{Mn-O}(\text{H}_2\text{O})]$) は小さくなる傾向が示された。ただし、V-IV 状態については、価数による差がほとんど見られなくなった。また IV-IV 状態に対する最高スピン・最低スピン状態の相対エネルギーを比較すると(表 2)、ともに低スピン状態が安定で J が反強磁性相互作用を示す点は一致したが、DFT と CASSCF で J の絶対値に 10^2 のオーダーの差が生じた。今回の計算から得られた CASSCF 自然軌道には架橋酸素の p 軌道の成分が混合してきていることから、活性空間における架橋酸素を通じた電子の相互作用は十分表現されており、 J 値の差は波動関数の違いによって生じたものと考えている。詳細は当日報告する。

表 1. 主な原子間結合距離 (Å)

酸化数	$d[\text{Mn-Mn}]$	$d[\text{Mn-N}]:\text{long}$	$d[\text{Mn-N}]:\text{short}$	$d[\text{Mn-O}(\text{H}_2\text{O})]$
III-III	2.740	2.331	2.173	2.169
IV-III	2.746	(IV)2.062 / (III)2.273	(IV)2.028 / (III)2.079	(IV)2.159 / (III)2.195
IV-IV	2.752	2.056	1.995	2.124
V-IV	2.775	(V)2.077 / (IV)2.077	(V)2.013 / (IV)2.013	(V)2.118 / (IV)2.118

表 2. IV-IV 状態に対する相対エネルギー (kcal mol⁻¹)

	Septet	Singlet	
DFT	2.539	0	$J = -74.01 \text{ cm}^{-1}$
CASSCF	0.026	0	$J = -0.77 \text{ cm}^{-1}$

【参考文献】

1. V. K. Yachandra, K. Sauer, M. P. Klein, *Chem. Rev.* **96**, 2927 (1996).
2. Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen, N. Kamiya, *Nature* **473**, 55 (2011).
3. J. Limburg, J. S. Vrettos, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, *Science* **283**, 1524 (1999).
4. J. Limburg, J.S. Vrettos, H. Chen, J.C. de Paula, R.H. Crabtree, G.W. Brudvig, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 423 (2001).
5. T. Noro, M. Sekiya, and T. Koga, *Theo. Chem. Acc.* **131**, 1124 (2012).