

混合原子価錯体  $[\text{Mn}_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{q+}$  ( $q = 1, 2, 3$ ) の密度汎関数計算

(三重大工) ○三谷 昌輝・若松 洋平・桂田 武治・吉岡 泰規

【序文】光化学系 II (PSII) は水分子を酸素分子に酸化する反応を触媒することが知られているが、反応機構の詳細は明らかにされていない。反応は酸素発生複合体 (OEC) で進行し活性中心は四個の Mn イオンを含んでいると考えられているが、近年の X 線構造解析により Mn クラスタは  $\text{Mn}_3\text{CaO}_4$  のキューバン型構造を形成していることが示唆された (図 1)。

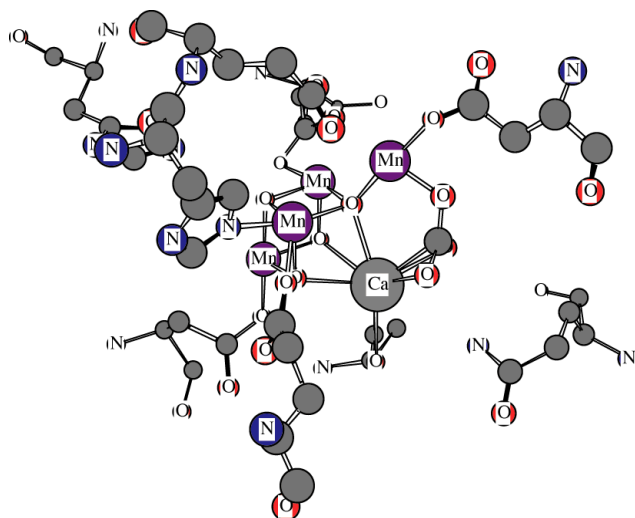


図 1. 酸素発生複合体の Mn クラスタの X 線構造 (PDBID: 1S5L)

触媒サイクルは五段階の反応過程であり電子とプロトンが段階的に放出されていくが、Mn イオンの酸化数として、これまでに  $\text{Mn(II)Mn(III)Mn(IV)}_2 \cdot \text{Mn(III)}_2\text{Mn(IV)}_2 \cdot \text{Mn(III)Mn(IV)}_3$  等が提案されている。したがって、活性中心の Mn クラスタ内には、等原子価および混合原子価の Mn イオン対が存在することになる。

本研究では、酸素発生複合体の触媒機構を理論的に検討するための第一段階として、活性中心のキューバン型構造の一つの面を構成する  $\text{Mn}_2\text{O}_2$  結合の電子構造を明らかにする目的で、混合原子価モデル錯体を用いて、密度汎関数計算により相対安定性・電子配置・配位構造を検討した。

【計算】モデル錯体として、Mn イオンを二つの  $\mu$ -オキソ ( $\text{O}^{2-}$ ) で架橋し、Mn が八配位となるように水分子を配置した錯体を用いた (図 2)。

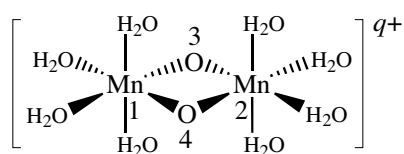


図 2. モデル錯体

Mn(II)-Mn(III)・Mn(II)-Mn(IV)・Mn(III)-Mn(IV)の混合原子価錯体に対して、二つの Mn イオン間でスピンの平行となる最高スピン状態と反平行となる最低スピン状態の安定構造を決定し、自然軌道解析を行った。計算方法は非制限 B3LYP 法を使い、基底関数は Ahlrichs の VDZ 基底 (Mn) および Pople の 6-31G(d) 基底 (O) と 6-31G 基底 (H) を適用した。

【結果】最安定構造のモデル錯体に対する、相対安定性 (表 1)・電荷密度とスピン密度 (表 2)・原子間距離 (表 3) を下表に示す。

Mn(II)-Mn(IV) 錯体では最高スピン状態と最低スピン状態は等エネルギー的であるが、Mn(II)-Mn(III) および Mn(III)-Mn(IV) 錯体では最低スピン状態は最高スピン状態よりも安定である。また、Mn イオンの電荷は形式電荷よりもかなり小さく電荷は錯体全体に非局在化しているが、一方、スピン分布はほぼ Mn イオンに局在化しており Mn イオンの d 電子数とよく対応している。Mn<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 部分の構造は、Mn(II)-O 距離が Mn(III)-O 距離および Mn(IV)-O 距離よりも長くなっている。

結果の詳細および自然軌道解析については、発表当日に報告する。

表 1. モデル錯体の相対安定性

Mn 酸化数	S	$\langle S^2 \rangle$	全エネルギー (a.u.)	相対エネルギー (kcal/mol)
Mn(II)-Mn(III)	9/2	24.80	-3063.54666	0.63
	1/2	4.77	-3063.54765	0.00
Mn(II)-Mn(IV)	8/2	20.05	-3063.21126	0.09
	2/2	4.99	-3063.21140	0.00
Mn(III)-Mn(IV)	7/2	15.88	-3062.72489	5.65
	1/2	3.76	-3062.73390	0.00

表 2. モデル錯体 (Mn<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) の電荷密度とスピン密度

Mn 酸化数	S	電荷密度				スピン密度			
		Mn1	Mn2	O3	O4	Mn1	Mn2	O3	O4
Mn(II)-Mn(III)	9/2	1.372	1.410	-1.008	-1.009	4.791	3.785	0.147	0.147
	1/2	1.375	1.408	-1.010	-1.011	4.762	-3.800	-0.018	-0.018
Mn(II)-Mn(IV)	8/2	1.408	1.566	-0.891	-0.891	4.772	2.662	0.250	0.250
	2/2	1.414	1.565	-0.895	-0.895	4.740	-2.615	-0.114	-0.114
Mn(III)-Mn(IV)	7/2	1.604	1.683	-0.759	-0.789	3.906	2.938	0.050	0.044
	1/2	1.599	1.664	-0.742	-0.772	3.939	-2.676	-0.201	-0.171

表 3. モデル錯体 (Mn<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) の原子間距離

Mn 酸化数	S	原子間距離 (Å)					
		Mn1-Mn2	O3-O4	Mn1-O3	Mn1-O4	Mn2-O3	Mn2-O4
Mn(II)-Mn(III)	9/2	2.840	2.622	2.127	2.128	1.753	1.754
	1/2	2.828	2.606	2.103	2.106	1.754	1.755
Mn(II)-Mn(IV)	8/2	2.740	2.542	2.057	2.058	1.695	1.695
	2/2	2.749	2.517	2.048	2.048	1.694	1.694
Mn(III)-Mn(IV)	7/2	2.696	2.356	1.827	1.829	1.748	1.757
	1/2	2.703	2.318	1.822	1.827	1.733	1.740