

$[\text{Mn}_2\text{XY}(\text{H}_2\text{O})_8]^{q+}$ ($X, Y = \text{O}, \text{OH}$) の密度汎関数計算

(三重大院工) ○三谷 昌輝・車 匡史・吉岡 泰規

【序】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 $\text{Mn}_3\text{CaO}_4\text{-Mn}$ 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)。

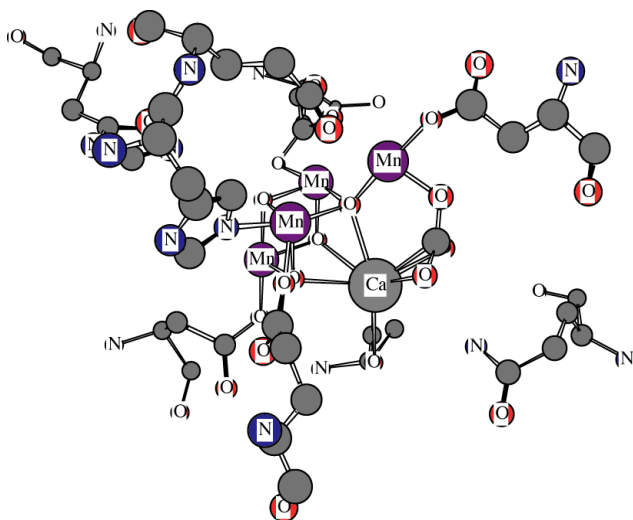
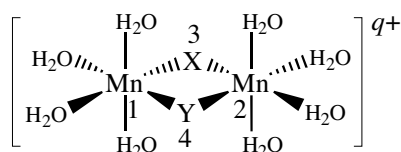


図 1. 酸素発生複合体の Mn クラスタの X 線構造 (PDBID: 1S5L)

活性中心のキューバン型構造は μ -オキソで架橋された三個の Mn イオンと一個の Ca イオンにより形成され、四番目の Mn イオンはキューバン型構造の μ -オキソに連結されている。Mn-Mn の原子間距離は約 2.7\AA (Mn_3CaO_4 内) および約 3.3\AA ($\text{Mn}_3\text{CaO}_4\text{-Mn}$ 間) と報告されており、キューバン型クラスター内の Mn イオンと四番目の Mn イオンの間で差異が見られる。反応の触媒サイクルは五段階の反応過程であり、反応の進行に伴い電子とプロトンが段階的に放出されていくと考えられているが、中間状態の 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。

本研究では、Mn-Mn の架橋様式と原子間距離の関係を明らかにする目的で、密度汎関数計算により Mn 二核中心間の架橋構造を検討し、その電子構造を解析した。

【計算】モデル錯体として、Mn イオンを μ -オキソ (O^{2-}) またはプロトン化した μ -オキソ (OH^-) で架橋し、Mn イオン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. モデル錯体の構造 ($X, Y = \text{O}^{2-}, \text{OH}^-$)

Mn(II)-Mn(II)・Mn(III)-Mn(III)・Mn(IV)-Mn(IV)の等原子価錯体および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法を適用し、基底関数はAhlichのVDZ基底(Mn)およびPopleの6-31G(d)基底(O)と6-31G基底(H)を用いた。

【結果】O²⁻架橋およびOH⁻架橋をもつ等原子価モデル錯体に対する、全エネルギー(表1)・スピン密度(表2)・原子間距離(表3)を下表に示す。O²⁻架橋では反平行スピン状態は平行スピン状態よりも安定であるが、OH⁻架橋では両スピン状態の安定性にほとんど差はない。スピン密度はMnイオンに局在しており、架橋様式による変化は小さい。Mn(III)-Mn(III)・Mn(IV)-Mn(IV)の酸化状態におけるモデル錯体のMn-Mn距離はX線構造のMn-Mn距離とよく対応しており、四番目のMnイオンはOH⁻架橋をもつ可能性があることが示唆される。

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. 等原子価モデル錯体の全エネルギー

| 酸化状態 | X, Y = O ²⁻ | | | X, Y = OH ⁻ | | |
|-----------------|------------------------|-------------------|---------------|------------------------|-------------------|---------------|
| | S | <S ² > | 全エネルギー (a.u.) | S | <S ² > | 全エネルギー (a.u.) |
| Mn(II)-Mn(II) | 10/2 | 30.00 | -3063.71090 | 10/2 | 30.00 | -3064.50710 |
| | 0/2 | 4.99 | -3063.71117 | 0/2 | 5.00 | -3064.50724 |
| Mn(III)-Mn(III) | 8/2 | 20.09 | -3063.23663 | 8/2 | 20.10 | -3063.35255 |
| | 0/2 | 4.01 | -3063.24788 | 0/2 | 4.07 | -3063.35184 |
| Mn(IV)-Mn(IV) | 6/2 | 12.19 | -3061.99682 | 6/2 | 12.18 | -3061.38353 |
| | 0/2 | 3.02 | -3062.00126 | 0/2 | 3.12 | -3061.38389 |

表2. 等原子価モデル錯体のスピン密度

| 酸化状態 | X, Y = O ²⁻ | | | | | X, Y = OH ⁻ | | | | |
|-----------------|------------------------|-------|--------|--------|--------|------------------------|-------|--------|--------|--------|
| | S | Mn1 | Mn2 | O3 | O4 | S | Mn1 | Mn2 | O3 | O4 |
| Mn(II)-Mn(II) | 10/2 | 4.756 | 4.755 | 0.138 | 0.137 | 10/2 | 4.818 | 4.818 | 0.086 | 0.086 |
| | 0/2 | 4.754 | -4.754 | -0.000 | 0.001 | 0/2 | 4.815 | -4.815 | -0.005 | 0.005 |
| Mn(III)-Mn(III) | 8/2 | 3.866 | 3.865 | 0.070 | 0.070 | 8/2 | 3.897 | 3.897 | -0.017 | -0.017 |
| | 0/2 | 3.814 | -3.814 | 0.003 | -0.003 | 0/2 | 3.872 | -3.872 | -0.034 | 0.034 |
| Mn(IV)-Mn(IV) | 6/2 | 3.024 | 3.024 | -0.046 | -0.046 | 6/2 | 2.955 | 2.953 | -0.218 | -0.010 |
| | 0/2 | 2.871 | -2.871 | -0.000 | 0.000 | 0/2 | 2.897 | -2.896 | -0.000 | -0.000 |

表3. 等原子価モデル錯体の原子間距離

| 酸化状態 | X, Y = O ²⁻ | | | X, Y = OH ⁻ | | |
|-----------------|------------------------|-------------|-----------|------------------------|-------------|-----------|
| | S | Mn1-Mn2 (Å) | O3-O4 (Å) | S | Mn1-Mn2 (Å) | O3-O4 (Å) |
| Mn(II)-Mn(II) | 10/2 | 2.948 | 2.949 | 10/2 | 3.162 | 2.720 |
| | 0/2 | 2.890 | 2.978 | 0/2 | 3.161 | 2.718 |
| Mn(III)-Mn(III) | 8/2 | 2.667 | 2.414 | 8/2 | 3.381 | 2.468 |
| | 0/2 | 2.651 | 2.397 | 0/2 | 3.385 | 2.475 |
| Mn(IV)-Mn(IV) | 6/2 | 2.748 | 2.302 | 6/2 | 3.270 | 2.287 |
| | 0/2 | 2.762 | 2.249 | 0/2 | 3.245 | 2.276 |