

課題名 (タイトル) :

分子の特性を引き出すナノサイズ構造体を作る場の研究

利用者氏名 : ○横島 智*, 緒方 浩二*, 畠山 允*, 若林 政光*, 打田 和香*, 由木 太一*, 中田 浩弥*, 椎野 健一*, 曾 旭*, 塩入 優紀**

理研での所属研究室名 :

*社会知創成事業 イノベーション推進センター 特別研究室プログラム 中村特別研究室

**和光研究所 基幹研究所 伊藤細胞制御化学研究室

報告内容

ムーアの法則の限界が指摘される中、さらに高い計算能力を得るためには、分子エレクトロニクスを実現することは極めて重要な課題である。それには、一つ一つの分子が周囲の環境の中でどのように振舞うかを解明し、さらにそれを生かした分子設計を行なえるようにしなければならない。また、このような問題は、エネルギー問題を解決する上で重要な役割を果たすと考えられる光合成の仕組みの解明などにおいても共通した課題である。本研究では、分子の励起状態ダイナミクスが特定の環境のなかでどのように変化するかを理解し、ひいては上記のような課題の解明していくことが目的である。

本年度は、昨年度までに行ってきた分子スイッチとして期待されているジアリールエテンの電子状態についての研究が論文化されたことに加え、昨年からの引き続いての課題として、主に Mn 錯体が触媒する水の酸化反応を研究した。光化学系 II における Mn クラスタールによる水の酸化反応は光合成の初期過程において重要な鍵となる反応であるが、現在に至るまで未解明の問題となっている。もちろん、光合成の機構を解明することは、エネルギー問題の解決にむけて大きな一歩となることは明らかであろう。したがって、その反応機構を解明するために様々な研究がなされているが、光化学系 II の複雑さが、この問題を解決することの一つの障害となっている。そこで、より単純な系を解析することにより、水の酸化反応の理解を進めるため、触媒活性を持つ人工 Mn 錯体が合成されてきている。

光合成における Mn クラスタールにおいても、人工 Mn 錯体においても、水の酸化反応のサイクルには、異なる Mn 酸化状態を有する反応中間体がいくつか存在することが実験で確認されている。しかし、各々の反応中間体の構造は特定されておらず、反応機構は不明である。そこで我々は McKenzie 等により合成された Mn 錯

体[1]に注目し *ab initio* MO 法により Mn が触媒する酸素発生反応機構の解明を試みた。

Mn 錯体の反応中間体においては、Mn への配位子であるカルボキシレートアニオンが溶媒に露出しており、そのため周囲の水の影響が大きいことが期待されたので、連続誘電体近似に加えて Mn 錯体にあらわに水分子を付加した計算をおこなった。

具体的には Gaussian 09 を用いて Broken-Symmetry 法による非制限密度汎関数計算を用いて各反応中間体、および遷移状態の構造を求めた。交換相関汎関数としては B3LYP を、基底関数としては Mn 原子には LanL2DZ を、その他の原子には 6-31G(d) を使った。

あらわな水分子を考慮した計算は連続誘電体のみの場合と比較して、構造、電子状態および物理的性質が変化し、水の酸化反応の最終段階における酸素発生に関わる遷移状態（酸素分子の 2 重結合の生成とその解離）の特定に成功した。その遷移状態の解析により、水の酸化反応における反応中心と周囲の溶媒の局所的な相互作用の重要性を明らかにした。

また、人工 Mn 錯体だけでなく、光化学系 II の反応中間体の初期構造と第二の反応中間体の安定構造を計算している。今後得られた反応中間体について振動計算や、分子軌道、そしてランジュバン方程式による時間発展による解析をおこない、実験との対応を検討する予定である。

参考文献

[1] A. K. Poulsen, A. Rompel and C. J. McKenzie, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, **44**, 6916.

平成 23 年度 RICC 利用研究成果リスト

【論文、学会報告・雑誌などの論文発表】

K. Motoyama, H. Li, T. Koike, M. Hatakeyama, S. Yokojima, S. Nakamura, and M. Akita

Photo- and electro-chromic organometallics with dithienylethene (DTE) linker, L_2CpM -DTE- $MCpL_2$: Dually stimuli-responsive molecular switch

Dalton Trans. **40**, 10643-10657 (2011).

S. Yokojima, T. Kobayashi, K. Shinoda, K. Matsuda, K. Higashiguchi, and S. Nakamura

π -Conjugation of Two Nitronyl Nitroxides-Attached Diarylethenes

J. Phys. Chem. B **115**, 5685-5692 (2011).

【国際会議などの予稿集、proceeding】

【国際会議、学会などでの口頭発表】

発表者名: 畠山 允、中田 浩弥、横島 智、中村 振一郎

講演題名: 二核 Mn 錯体で触媒された酸素発生反応の理論的研究

会議名: 日本化学会第 91 春季年会(2011)

発表年月日:2011 年 3 月 27 日

場所: 神奈川大学 横浜キャンパス

発表者名: 中田 浩弥、畠山 允、横島 智、中村 振一郎

講演題名: 水の酸化を触媒する 2 核 Mn 錯体の理論的研究

会議名: 2011 年生物物理学会年会

発表年月日:2011 年 9 月 17 日

場所:兵庫県立大学姫路書写キャンパス

発表者名: 畠山 允、中田 浩弥、緒方 浩二、横島 智、中村 振一郎

講演題目: 二核 Mn 錯体で触媒された酸素発生反応の理論的研究

会議名: 分子科学討論会 2011

発表年月日:2011 年 9 月 22 日

場所: 札幌コンベンションセンター

発表者名: 中田 浩弥、畠山 允、横島 智、中村 振一郎

講演題目: 水の酸化反応を触媒する 2 核 Mn 錯体の理論的研究

会議名: 2011 年物理学会秋季大会

発表年月日:2011 年 9 月 23 日

場所:富山大学

【その他】

発表者名: 中田 浩弥、打田 和香、由木 太一、横島 智、松下 信之、中村 振一郎

平成 23 年度 RICC 利用報告書

講演題名: *o*-フェニレンジアミン Pt 錯体の理論的研究

会議名: 2011 年光化学討論会

発表年月日: 2011 年 9 月 8 日

場所: 宮崎市河畔コンベンションセンター

発表者名: 畠山 允、緒方 浩二、横島 智、中村 振一郎

講演題名: 光化学系 II・四核 Mn クラスターの酸化数配置に関する理論的研究

会議名: 第 25 回分子シミュレーション討論会

発表年月日: 2011 年 12 月 5 日

場所: 東京工業大学 大岡山キャンパス

発表者名: 打田 和香、木村 嘉朗、畠山 允、若林 政光、中田 浩弥、緒方 浩二、横島 智、中村 振一郎

講演題名: 光合成膜タンパク質 PSII の Mn_4O_5Ca クラスターに熱ゆらぎを取り込んだ理論的研究

会議名: 第 25 回分子シミュレーション討論会

発表年月日: 2011 年 12 月 5 日

場所: 東京工業大学大岡山キャンパス