

Title	Theoretical studies on the electronic and spin structures of multinuclear transition metal complexes : Developments of the computational methods and their applications to the active sites in metalloproteins
Author(s)	庄司, 光男
Citation	大阪大学, 2007, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/47688">https://hdl.handle.net/11094/47688</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"&gt;大阪大学の博士論文について&lt;/a&gt;</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	庄 司 光 男
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 2 0 8 6 1 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 19 年 3 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科化学専攻
学 位 論 文 名	Theoretical studies on the electronic and spin structures of multinuclear transition metal complexes : Developments of the computational methods and their applications to the active sites in metalloproteins (多核金属錯体の電子状態と磁性に関する理論的研究 : 計算方法の開発から金属酵素における活性中心への適用)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 山 口 兆  (副査) 教 授 鈴 木 晋 一 郎 教 授 中 澤 康 浩

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文では実験と一対一で比較することで複雑な電子状態を解析するための理論的アプローチとして、スピンハミルトニアンを用いたスピン構造の解析方法と Mössbauer パラメーターを用いた電荷状態の解析方法について議論した。必要なプログラムの新規開発から多核金属錯体 (1、2、3)、酵素活性中心の電子状態、有機強磁性体への理論解析適用例についてまとめた。

#### 1. Ni<sub>9</sub> 核錯体における磁性と配位子効果についての理論的研究

Ni<sub>9</sub> 核クラスター (Ni<sub>9</sub>L<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CMe)<sub>8</sub>((2-py)CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>) は基底状態の磁性を配位子によって変える事ができるため非常に興味深い。配位子 L=N<sub>3</sub><sup>-</sup> において強磁性体 (基底状態のスピン多重度が S=9) であり、配位子 L=OH<sup>-</sup> では最小 (S=1) となる。また L=N<sub>3</sub><sup>-</sup> においては強磁性体であるため、実験からは磁氣的相互作用の解析はできなかった。(一般に強磁性体では非常に困難)

そこで Ni<sub>9</sub> 核クラスターについて第一原理計算を用いた解析を試み、磁氣的相互作用の解析と電子状態解析を行った。その結果、L=OH<sup>-</sup> において計算から求めた有効交換積分値  $J$ 、磁化曲線はともに実験値に良い一致を示した。L=N<sub>3</sub><sup>-</sup> においても  $J$  値を求めることができ、初めて磁化曲線の解析をする事に成功した。

#### 2. Cu 七核錯体における電子状態とスピン構造についての理論的研究

Cu 三核、四核錯体は典型的な量子スピン系として実験、理論共に多く研究されてきた。近年になり、Cu 七核などのより多核の銅錯体が合成されてきている。しかしながら、磁化曲線からでは磁氣的相互作用の大きさを決めきれないためそのスピン構造は解析しきれなかった。

そこで二種類の Cu 七核錯体について第一原理計算による解析を行い、電子状態とすべての磁氣的相互作用の大きさを解明した。その結果、幾つかの弱い相互作用経路において実験 fitting 値と異なる  $J$  値が得られた。しかしながらこの計算により求められた  $J$  値でも実験の磁化曲線を定性的に再現しうることが分かった。さらに磁気構造モデル

の検討と基底スピン構造、温度依存スピン密度 (EPR hyperfine structure)、スピン相関関数を求めることによって、より詳細に Cu 七核錯体の電子状態、スピン構造について解析することができた。

### 3. 鉄硫黄クラスターについての理論的研究

鉄硫黄クラスターが生体酵素中で電子伝達中心や反応中心として用いられているため非常に重要になっている。そこで [2Fe-2S] フェレドキシン、Rieske 中心、[4Fe-4S] クラスターについての電子状態解析をおこなった。これらの系では還元電子が非局在化する混合原子価系になる場合もあるため、拡張したモデルハミルトニアン (t-J モデル) を適用した場合や、第一原理計算レベル (GSO) での解析も実行した。

[8Fe-7S] クラスターはニトロゲナーゼに見られ、P-cluster や FeMo cofactor として窒素固定に関わっている。ニトロゲナーゼは構造、反応機構解明や電子状態について未だ議論の余地が残っているが、近年無機錯体の構造モデル錯体が合成された。このモデル錯体は P クラスターの [8Fe-7S] 構造を良く再現している。しかしながらその電子状態や磁気構造についての解明はなされておらず、[8Fe-7S] 特有の電子状態、磁気構造という点で興味深い。

そこで [8Fe-7S] 錯体について磁氣的相互作用の大きさを求め、基底スピン構造、磁化曲線についてスピン構造の解析を行った。さらに Mössbauer パラメーターを帰属することにより電荷分布についても初めて帰属することに成功した。この結果は native の [8Fe-7S] クラスターの電子状態を考察する上でも非常に重要であると考えられる。

## 論文審査の結果の要旨

多核金属錯体は量子性が顕著であり、豊富な物性、電子状態、反応性を持っている。この様な系は生体内酵素活性中心から無機錯体まで近年多くの実例が報告されてきている。これらが生体反応や化学において非常に重要な系であるにもかかわらず、この様な系は実験的測定では電子状態が解明しきれず、また第一原理計算も非常に難しい。なぜならばこの様な強相関電子系は多体問題を含むため、実在系の第一原理計算は極めて困難であった。そのため多くの実験結果から総合的に判断する事が必要であり、実験結果の解釈についても多くの議論の余地が残っていた。

庄司君は第一原理計算をモデルハミルトニアンと組み合わせて用いることによって多核金属錯体の豊富なスピン状態、電子状態についての理論解析を可能にした。特に実験と一対一に対応する観測量を第一原理計算より求めることによって実験データの持つ意味や計算結果の妥当性を検証し、さらにより詳細な電子状態解明につなげた。特に多核金属錯体の磁氣的相互作用をより正確に求める方法の提案やメスバウアーパラメータ、磁気シフト、磁化率曲線を求めるためのプログラムを新規に開発しており、これにより独自性の高い研究を可能にした。電子状態解析を報告した系は銅七核錯体とニトロゲナーゼ P-cluster モデル錯体である。

銅七核錯体は磁化測定がなされていたが、その詳細なスピン構造については相互作用が多くあり実験的に決まらなかった。庄司君は第一原理計算よりすべての磁氣的相互作用を求め、実験による磁化率曲線を再現すると共に磁性モデルの妥当性、スピン構造、スピン相関関数、スピン状態の理論的解析を行っており、理論的解析ならではの詳細な電子状態、スピン構造の解析を実験結果と対応させて議論を行った。特に実験では分からなかった非対称磁気構造を報告した。

ニトロゲナーゼは窒素固定を行っている酵素であり P-cluster や FeMocofactor などの多核金属中心を持っている。近年電子伝達を担う P-cluster の電子伝達のモデル錯体が報告されたがその詳細な電子状態、スピン構造は磁化率曲線、メスバウアー測定からでも決定しきれなかった。庄司君は第一原理計算よりすべての磁氣的相互作用を求め、実験の磁化率曲線を再現するとともに磁氣的励起エネルギー準位、スピン構造について理論的解明を行った。またメスバウアーパラメータを求めることによって、鉄の電荷状態の帰属に初めて成功した。

庄司君の研究内容は量子化学のみならず生物無機化学、無機化学、物性物理学、計算科学の幅広い分野に対して深い学識を持っている。そのため議論の内容も豊富であり、新規見解と、理学的な真摯な好奇心と将来への発展性、豊かな構想力が感じられる。特に実験との相補的なアプローチは非常に有効であり、極めて高く評価される。よって、本論文は博士 (理学) の学位論文として十分価値のあるものと認める。