

MgF_n²⁻ⁿ (n=2-6)の水中における安定構造及び溶媒和構造の理論的研究

京大院工 ○柴田尚人、横川大輔、佐藤啓文、榊茂好

【Introduction】一般に気相中におけるアニオンは不安定で、特に過剰な負電荷を持つ多電荷アニオン(MCA)は分子内の反発力が大きいため一般的には不安定である。一方、溶液中の MCA は過剰な負電荷が溶媒と強く相互作用し、分子の安定化に大きく寄与するため、安定に存在することができる。つまり溶液中の MCA は分子内の強い反発力と、溶媒との強い相互作用のバランスから安定性が決まっている。本研究で扱う MgF_n²⁻ⁿ 錯体は MCA であり、かつ単純なイオン結合で結び付けられているため、溶液中で様々な配位数を取りうる。これら様々な配位数の相対的安定性は MCA の物理化学的な観点から興味もたれている。また MgF_n²⁻ⁿ 錯体の一部は ADP や GDP のリン酸化を行う酵素反応を調べるための阻害剤として有用であることが知られている。酵素中の MgF_n²⁻ⁿ 錯体は実験的に調べられているが、水中でのそれは実験的・理論的に詳しく研究されておらず、酵素反応の全貌を明らかにする上でも重要である。

溶質周辺の溶媒を扱う方法には連続誘電体近似と分子シミュレーション法などがある。前者は溶媒を誘電体として扱う簡便な計算方法であり、すでに水中の MCA にも適用されている²。しかし、溶媒和構造についての情報は得られない。後者は溶媒を分子として扱い、統計平均を計算することで溶媒和構造を算出することができるが、過剰な電荷を持つ分子では、溶媒と強く相互作用してしまうため、適切な統計平均の計算は一般に困難である。

RISM-SCF-SEDD 法は溶媒を統計力学として扱い、動径分布関数として算出するため、溶媒和構造を得ることができる。また、溶媒を積分方程式で解くため、過剰な電荷を持つ分子に対しても適切に統計平均を計算できる。本研究では RISM-SCF-SEDD 法を用いて MgF_n²⁻ⁿ 錯体の安定性及び水中の安定構造と溶媒和構造を調べた。

【Method】構造最適化は DFT(B3LYP)法で、エネルギーは CCSD(T)法で計算した。基底関数は cc-pVDZ を用いた。MgF_n²⁻ⁿ 錯体の気相中及び水中の安定性を自由エネルギー G で評価するため図 1 のような熱力学 scheme を用いた。このとき配位数 n における気相中及び水中の G はそれぞれ G^{gas}(n)、G^{aq}(n)と定義する。

$$G^{aq}(n) = G^{gas}(n) + \Delta E_1^{reorg} + \Delta\mu_1 + \Delta E_2^{reorg} + \Delta\mu_2$$

ここで ΔE_1^{reorg} は電子再配置エネルギー、 $\Delta\mu_1$ は気相中の安定構造を保ったときの溶媒和自由エネルギーである。

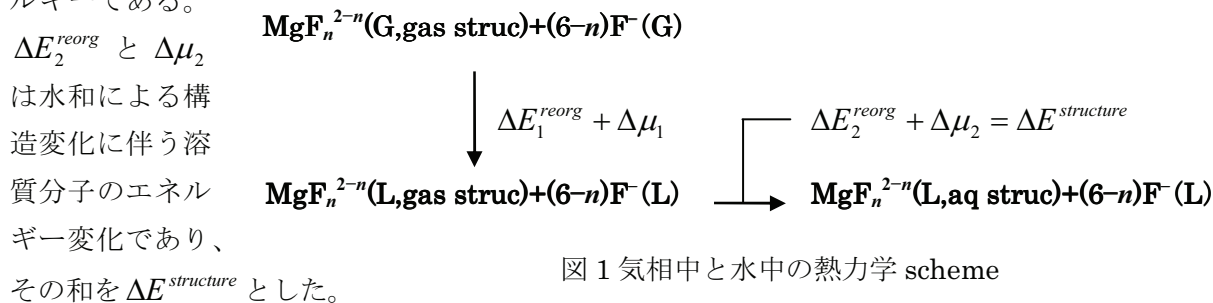


図 1 気相中と水中の熱力学 scheme

【Result and Discussion】計算で得られた $n=2-5$ の水中における安定構造を図 2 に示す。それぞれの安定構造は、 $n=2$ は折れ線構造(C_{2v})、 $n=3$ は四面体構造(C_{3v})、 $n=4$ は平面構造(C_{4v})、 $n=5$ は正方錐形構造(C_{4v})である。一方、気相中の安定構造は、 $n=2$ は直線構造($D_{\infty h}$)、 $n=3$ は平面三角形構造(D_{3h})、 $n=4$ は正四面体構造(T_d)、 $n=5$ は三方両錐形構造(D_{3h})であり、水中では気相中と比べ対称性が低下していた。

図 3 に $G^{gas}(3)$ を基準とした気相中と水中の安定性 $\Delta G^{gas}(n)$ 、 $\Delta G^{aq}(n)$ 及び $\Delta\mu_1$ を示す。 $\Delta G^{gas}(n)$ では $n=1-3$ まで急激に安定化し、 $n=4$ 以降は逆に急激に不安定化していた。これは分子内の原子間の静電相互作用に由来する反発のためと考えられる。一方、 $\Delta\mu_1$ は $n=1-3$ まで急激に不安定化し、 $n=4$ 以降は逆に急激に安定化していた。水中では気相中と比べて n に対する変化が緩やかで、配位数 $n=1-6$ の差が小さくなっており、過剰な負電荷を持つ錯体が水中では安定に存在しうることを示唆している。さらに水中では $n=4$ と 5 の安定性が拮抗していた。

MgF_n^{2-n} 錯体の $n=2-6$ における Mg と水の酸素(Ow)の動径分布関数(RDF)を図 4 に示す。第一ピークは $r=2.1 \text{ \AA}$ 付近で鋭いピークを示し、第二ピークの立ち上がりが $r=3 \text{ \AA}$ 付近であった。また MgF_n^{2-n} 錯体の配位数 n が大きくなるにつれ first peak が減少し、 $n=6$ では 0 となった。これは Mg 周りの水分子が F と共に配位していること、 n が増えるにつれ Mg に結合する F が増加したため水分子の配位できる空間が減少したこと、また n が増加するごとに錯体の負電荷が大きくなり水分子が近づきにくくなったことが考えられる。さらに $n=6$ のときに配位できる水分子がなくなったことは Mg^{2+} が水分子と 6 配位の構造を形成することに対応する。

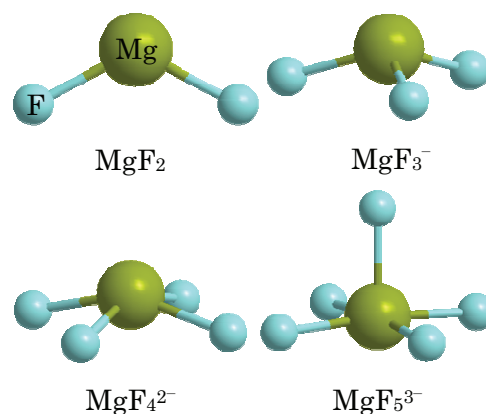


図 2 水中における $n=2-5$ の安定構造

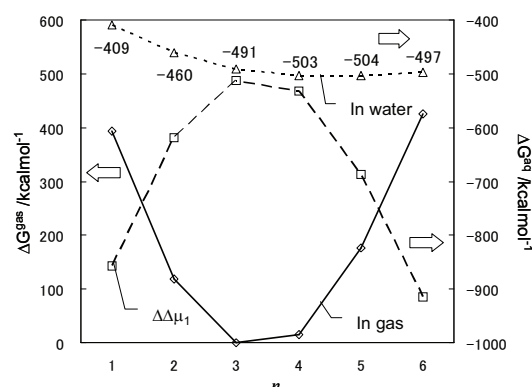


図 3 気相中と水中の安定性及び溶媒和自由エネルギーの変化

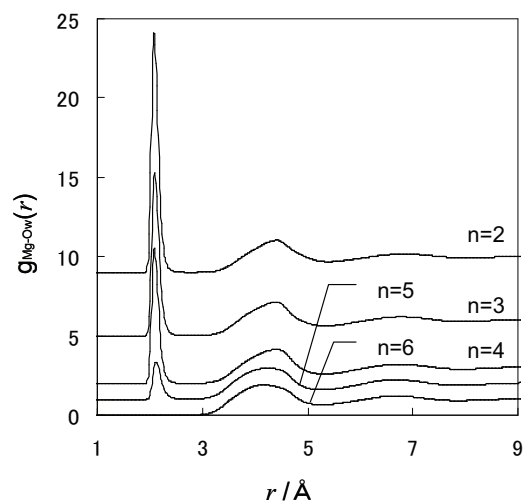


図 4 $n=2-6$ における Mg と OH の RDF

【References】 [1] Baxter, N. J. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3952

[2] Eugene V, S. et al. *J. Phys. Chem.*, **1998**, *102*, 4205.