

3P103

Co-NO 結合の安定性に対する配位環境の影響についての理論的研究

(名工大院・工*、岐阜大・地域科学**) ○和佐田(筒井)祐子*、張子正*、和佐田裕昭**、小澤智宏*、増田秀樹*

【はじめに】一酸化窒素 NO は CO や O₂ との比較で、電子数と化学的特性や生体での役割との関係について様々な議論がなされている。特に、ヘムなどの金属タンパク質の活性中心との相互作用は、触媒や NO センサーへの応用などの観点から近年、注目を集めている。

配位化合物中の NO は、「あいまいな配位子」として知られている。結合する金属中心の電子状態によって、NO は NO⁺ としても NO⁻ としても振る舞うからである。このため、NO の不対電子数と金属 M の d 電子数を合計した電子数 {MNO}ⁿ が用いられている。五配位構造の錯体では、NO の配向と n との関係が Hoffmann により詳細に議論されている。⁽¹⁾

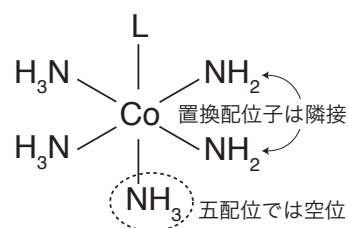
NO は後周期金属との親和性が高いとされ、Fe(II) および Fe(III) との結合エネルギーがヘムやニトリルヒドラーターゼ (NHase) との親和性の指標として計算されている。⁽²⁾ NHase には Co 型があり、NO の高選択性配位が期待されているが、結合エネルギーの計算例は少ない。

本研究では、NO の Co(III) との結合の安定性に対するトランス配位子の存在、共存配位子のドナー性や電荷などの配位環境の影響を、非経験的分子軌道法および密度汎関数法を用いて扱い、分子軌道および密度解析にもとづいて調べた。

【方法】各種配位環境下にある Co(III) イオンに対する NO の結合エネルギーを計算し、配位環境の結合エネルギーに対する影響を調べた。結合エネルギーは反応 (1) の反応エネルギーとして定義する。



[Co]^{(3-x)+} は [Co(NH₂)_m(NH₃)_n(HS)_s(H₂S)_t]^{(3-m-s)+} (m+n+s+t=4 または 5、m および s、t は 0 または 2) である。構造の模式図を右に示す。NH₂ および HS の導入により電荷の効果、HS および H₂S の導入により第三周期元素による供与性の効果を評価した。NH₂ および HS は目的化合物と同様に互いに隣接する位置



に導入した。また、L のトランス位の効果を評価した。たとえば、[CoL(NH₃)₅]³⁺ は典型的な六配位構造であり、[CoL(NH₃)₄]³⁺ は配位 L のトランス位が空になっている。また、NO は N と O いずれの配位も可能であるので、以下では NO は N での配位、ON は O での配位であるとする。アンモニアの結合エネルギーと比較し、NO の結合特性を調べた。Co のスピン状態は、低スピン、中間スピンおよび高スピン状態とした。

構造最適化および振動解析は B3LYP による密度汎関数法を用いた。Co の基底関数に 6-311G を使い、4p 用の p 型基底関数として Wachters の基底関数を用いた。アンモニアには 6-31G(d)、NO および NH₂⁻ に 6-31+G(d) 関数を用いた。また、[CoL(NH₃)₅]³⁺ について結合エ

エネルギーの汎関数依存性を調べた。電子状態計算は、Gaussian 09 を用いて名古屋大学情報基盤センターの HX600 システムで行った。

【結果および考察】 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO})]^{3+}$ および $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO})]^{3+}$ の構造を図 1 に、Co のアンミン錯体およびアンミン-アミド錯体に対する NH_3 と NO の結合エネルギーの計算結果 (BSSE 未補正) を表 1 に示す。

表 1 Co のアンミン、アミド混合錯体に対する NH_3 と NO の結合エネルギー。^a

[Co]	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$	$[\text{Co}(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3)_3]^+$	$[\text{Co}(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3)_2]^+$
L				
NH_3	-282.9	-284.9	-78.4	-25.3
NO	-120.5	-169.8 ^b	-26.5	
		-121.8		
ON	-87.3	—	—	—

^a 単位は kJ/mol。—は安定構造が得られなかったことを示す。

^b 上の $[\text{Co}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4]^{3+}$ は $S=1/2$ 、下は $S=3/2$ である。

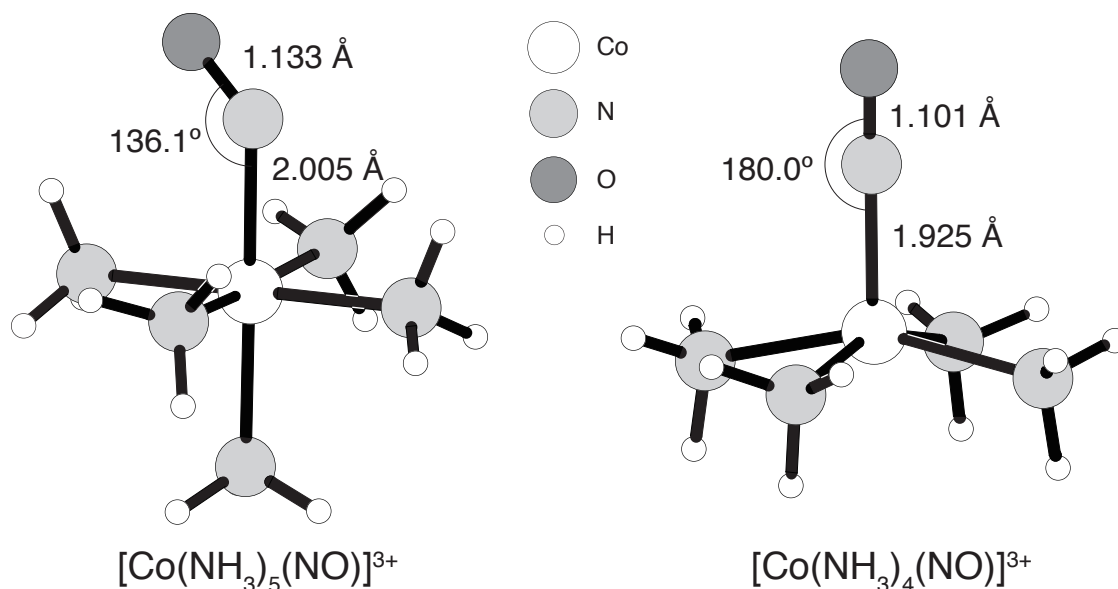


図 1 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO})]^{3+}$ および $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO})]^{3+}$ の最適化構造

NO は N 側で配位しやすいが、結合エネルギーはアンモニアの半分程度である。Rado'n らのヘム Fe(II) の結合エネルギーは五配位型 -151.9 、六配位型 -58.6 kJ/mol であるので⁽²⁾、電荷が異なるが等電子の五配位型はよく似た値になっている。ヘムの結果同様、L のトランス位にアンモニアが入ると、 NH_3 のトランス影響により NO の配位結合が著しく弱まる。図 1 に示したように配位結合長が伸びるだけでなく、L 側で強められた反結合性を緩和するために屈曲配位になる。また、 NH_2 が存在すると Co の電荷が中和されて結合が弱くなる。

【参考文献】

- (1) 大塚齊之助、巽和行「分子軌道法に基づく錯体の立体化学」第 10 章、講談社 (1986)。
- (2) M. Rado'n, K. Pierloot, *J. Phys. Chem. A*, 112, 11824-11832 (2008)。