

Co-NO 結合に対する N₂S₂ 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*、橋本智裕**、和佐田裕昭**、猪股智彦*、船橋靖博*、小澤智宏*、増田秀樹*

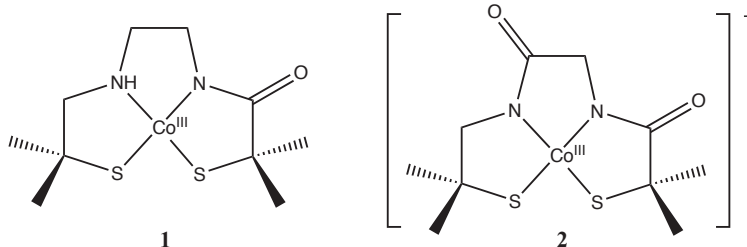
【はじめに】CO、NO および O₂ などの 14、15 および 16 電子の二原子分子と金属中心との相互作用は生体内での代謝や調節機構で重要な役割を果たす。とくに、ヘムなどの金属タンパク質の活性中心との相互作用は、触媒や NO センサーへの応用などの観点から近年注目を集めている。

NO は後周期金属との親和性が高いとされ、配位化合物中の NO は、「気まぐれな配位子」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。五配位錯体では、NO の配向と電子数との関係が Hoffmann により詳細に議論されている。⁽¹⁾

ニトリルヒドラターゼ (NHase) は、ニトリルを水和してアミドを生成する酵素であり、その活性中心が 2 個のアミド N および酸化状態の異なる 3 個のチオール S を配位座とする Fe(III) または Co(III) 錯体であることが知られている。窒素や硫黄の数、電荷や酸化状態の制御により本来の機能であるニトリルの水和反応から NO の選択的吸着までさまざまな機能が期待されている。Co 型 NHase には NO の高選択性が期待されているが、結合エネルギーの計算例は少ない。

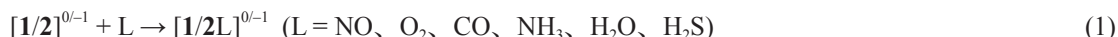
本研究では、典型的な NHase モデル錯体 **1** および **2** に対する NO の吸着特性を密度汎関数法を用いて検証した。N をアミンからアミド

に変更して配位子のドナー性や電荷を変更し、結合エネルギーへの影響を評価した。選択性の評価のために、分光化学系列上のいくつかの小分子の結合エネルギーを比較した。さら



に、結合エネルギーの違いの原因をモデル化合物 $[\text{Co}(\text{NH}_2)_m(\text{NH}_3)_n(\text{HS})_s(\text{H}_2\text{S})_t]^{(3-m-s)+}$ ($m+n+s+t=4$ または 5、 m および s 、 t は 0 または 2) により評価し、電子密度解析により解明した。

【方法】**1** および **2** に対して小分子 L が配位したときの、N 配位座の違いが結合エネルギーに及ぼす影響を調べた。結合エネルギーは反応 (1) の配位安定化エネルギーとして定義する。



鉄-ポルフィリン錯体の電子状態の研究から、スピンの反転しやすい環境にある遷移金属で安定性を議論するには、電子対形成の効果を補正したハイブリッド汎関数よりも、勾配補正交換相関汎関数をそのまま用いるほうがよいことが示されている。⁽²⁾ 気まぐれな配位子 NO が配位するときには、中心イオンの酸化数やスピン多重度が変化して NO の電子状態を多様に行っている。このため、構造最適化および振動解析には、OPTX 交換汎関数と PBE 相関汎関数からなる OPBE 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、その他の元素に 6-31G(d) を用いた。また、N、O および S に diffuse 関数を加えて 6-31+G(d) とした。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】配位安定化エネルギーの計算結果を表 1 に示す。**1** および **2** に対する配位安定化エネルギーの順序は、分光化学系列にある CO、NH₃ および H₂O については系列に沿っている。実験では NO が配位しやすく **2** については CO が配位しないが、配位安定化エネルギーの傾向は一致している。いずれの配位子でも **2** の方が配位安定化エネルギーが大きい。NO と他の配位子との配位安定化エ

エネルギー差も大きい。

表1 NHaseモデル錯体1および2に対する各種小分子Lの配位安定化エネルギー (kJ/mol, BSSE 補正)

配位子 L	S	1	2
NO	1/2	-65.0	-125.6
CO	0	-49.5	-95.3
O ₂	1	47.5	6.8
NH ₃	0	21.1	6.6
H ₂ O ^a	0	124.1	113.1

^a S=1 の状態では、L が配位した安定構造が得られなかった。

これらの結果から、配位子の π 電子受容性が高く、N₂S₂ 錯体の電子供与性が高いときに結合が強いこと、また、2の方が分子の選択性が高いと考えられた。

図1の差電子密度から、錯形成によりNOの σ 、 π_{σ} およびCoの d_{σ} 電子が減少して、NOの π_{ν} およびCoの d_{π} 電子が増加しており、分光化学系列からの結論と一致している。また、Natural population analysisによる原子電荷の解析から、NOの電荷は、1で-0.029、2で-0.003であるが、スピン密度は、-0.303および-0.153である。結合形成により、1の方が2よりもNOの負電荷が高く、スピン密度も

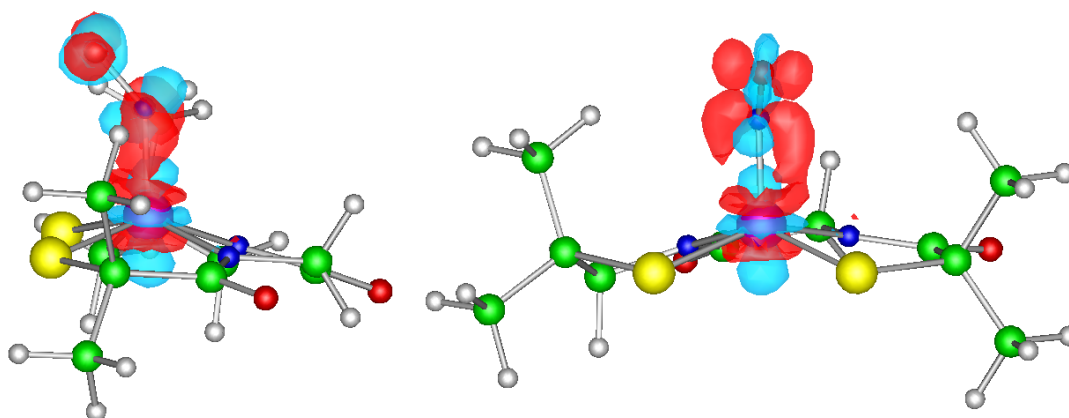


図1 2 (S=1) と NO の錯形成における差電子密度。Co-N-O がなす面上 (右) および垂直方向 (左) からの図。差電子密度の等値面は、赤が +0.01 a.u.⁻³、青が -0.01 a.u.⁻³ である。

高いことから、2では、Co-N間の電子の非局在化が進んでいて、結合が強くなっていると考えられる。

また、Coのスピン密度は、錯形成前が1.778、形成後が0.853であり、錯形成後のS原子上のスピン密度も上昇している。また、S=1/2のNO錯体が、NOの1個の β スピンと錯体2の2個の α スピンから形成されていると考え、NOの配位によりCoのスピン状態が低スピンになるので、Coの d_{z^2} の α スピンとNOの π_{σ} 軌道の β スピンの間で形成した電子対は d_{π} 軌道に移動する。同時に過剰の d_{π} 軌道の β スピンのNOの π_{ν} 軌道に逆供与され、 α スピンの2の配位座に分布していると考えられる。

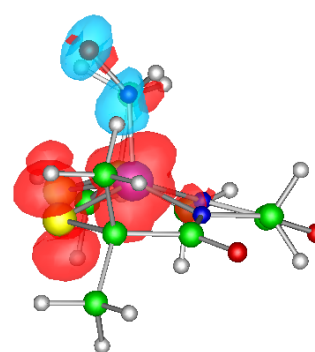


図2 2のNO錯体 (S=1/2) のスピン密度。赤が +0.0035 a.u.⁻³、青が -0.0035 a.u.⁻³ である。

【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. Radón, K. Pierloot, *J. Phys. Chem. A*, 112, 11824-11832 (2008)。