

N,N-ジメチルホルムアミド中における Co^{2+} の溶媒和構造

(九大院・理) ○竹下 快仁, 関谷 博, 大橋 和彦

Solvation structure of Co^{2+} in *N,N*-dimethylformamide

(Kyushu Univ.) ○H. Takeshita, H. Sekiya, K. Ohashi

【序論】生理的条件下において、遷移金属イオンは主としてアミノ酸、ペプチド、タンパク質と強く結合することが知られ、その相互作用様式は多種多様である。*N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF)はアミド骨格を持つ最小の分子の1つであり、分子間相互作用が小さい溶媒として知られている。DMFの構造を図1に示す。この分子は2種類の共鳴構造により記述され、気相中では中性型の寄与が大きいものに対して、液体中では双性イオン型の寄与が増すとされている。金属イオンに対するDMFの配位サイトとしてOおよびN原子が考えられる。本研究では赤外分光法及び量子化学計算により溶液中における Co^{2+} とDMFの相互作用について調べた。

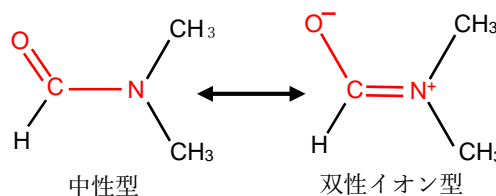
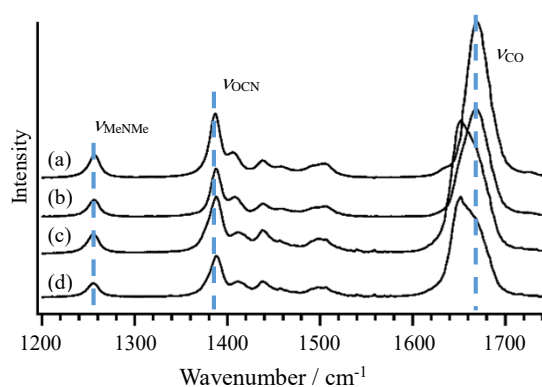


図1 DMFの共鳴構造

【実験】 $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ のDMF溶液(0.2 - 0.8 M)についてATR-IRスペクトル(JASCO FT/IR-4100)を測定した。 Co^{2+} -DMF間の相互作用様式とスペクトルシフトとの関係を明らかにするために密度汎関数(B3LYP)法による計算を行った。溶媒効果はPCM(polarizable continuum model)法により考慮した。

【結果・考察】純粋DMF及び $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ のDMF溶液(0.2 - 0.8 M)のATR-IRスペクトルを図2に示す。純粋DMFのスペクトル(図2a)において 1671 cm^{-1} に極大を示すバンドはDMF分子のCO伸縮振動(ν_{CO})に起因する。 Co^{2+} の濃度増加に伴ってこのバンドの低波数側に新たなバンドが現れる。他のバンドについては Co^{2+} の濃度増加に伴う明確な変化は見られなかった。0.8 M溶液のスペクトル(図2d)の $1600\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ の領域を成分分解した結果を図3に示す。 1650 および 1671 cm^{-1} を中心とする

図2 DMF及び $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ のDMF溶液のATR-IRスペクトル。(a)純粋DMF, (b)0.4 M, (c)0.6 M, (d)0.8 M溶液

2成分の重ね合わせで、ほぼ実測のスペクトルを再現することができる。これら2成分を用いることにより他の濃度におけるバンドの形状も再現できることがわかった。 Co^{2+} の濃度増加に伴い 1671 cm^{-1} の成分の強度は減少し、新たな成分(1650 cm^{-1})は増加する。このことから 1650 cm^{-1} の成分を Co^{2+} の影響を受けたDMFの ν_{CO} に帰属した。つまり、 Co^{2+} との相互作用によりDMFの ν_{CO} は低波数にシフト

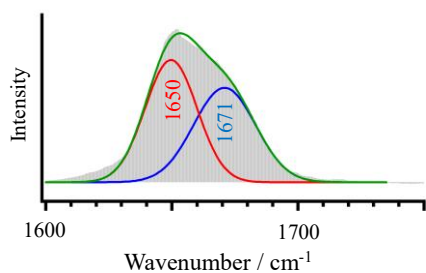


図 3 0.8 M 溶液のスペクトルの ν_{CO} 領域の成分分解

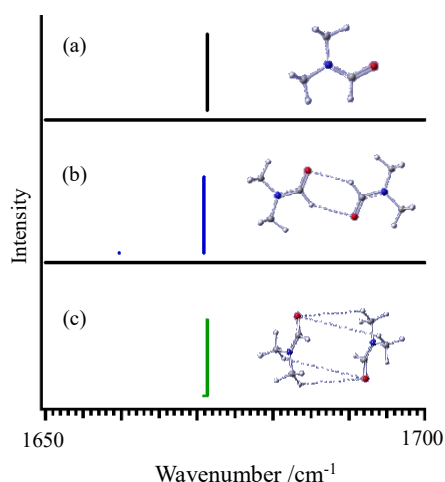


図 4 (a)DMF 単量体, (b)2本の $\text{CH}\cdots\text{O}$ 水素結合を有する平面型 DMF2 量体, (c) スタック型 DMF2 量体の最適化構造と ν_{CO} 波数

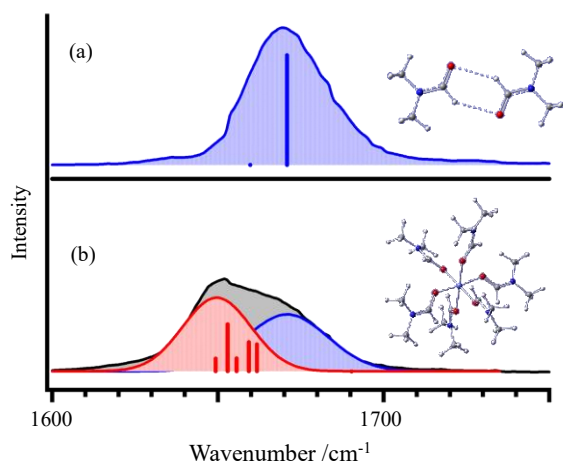


図 5 (a)純粋 DMF の実測スペクトルと $(\text{DMF})_2$ の計算スペクトル, (b)0.8 M 溶液の実測スペクトルと $\text{Co}^{2+}(\text{DMF})_6$ の計算スペクトル

【参考文献】

- [1] K. Ozutsumi, K. Tohji, Y. Udagawa, and S. Ishiguro, Bull. Chem. Soc. Jpn., 64, 1528-1532 (1991).
 [2] 引石, 大橋, 関谷, 分子科学討論会 2015, 1P070.

する。以上の結果から Co^{2+} 存在下では DMF の共鳴構造における双性イオン型構造の寄与がさらに増加すると考えられ、DMF は O 原子を配位サイトとして Co^{2+} に配位していることが示唆される。

共鳴構造に基づいた直感的な解釈の妥当性を確かめるために量子化学計算を行った。純溶媒に対するモデルとして、DMF 単量体と様々な構造の 2 量体について計算を行ったが DMF の ν_{CO} のシフトは 1 cm^{-1} 以下であった。典型的な結果を図 4 に示す。以下では、純溶媒に対するモデルとして平面型 DMF2 量体を採用した。一方、石黒らは $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ の DMF 溶液の EXAFS スペクトルを測定し、 Co^{2+} は DMF 溶液中で 6 配位であり DMF は O 原子側で Co^{2+} に配位すると報告している [1]。この情報を基に溶質存在下の DMF 分子に対するモデルとして $\text{Co}^{2+}(\text{DMF})_6$ (図 5b) を採した。これら 2 つのモデルの理論スペクトルを比較したところ、 ν_{CO} は実験結果と同様に Co^{2+} との相互作用により低波数シフトする傾向を示した。

以上のように、DMF 溶液中で Co^{2+} は DMF の O 原子に結合し、 ν_{CO} の低波数シフトをもたらすことが示された。 Co^{2+} - DMF に類似する系として我々のグループでは Co^{2+} - ホルムアミド (FA) についても同様の実験を行ってきたが、 ν_{CO} バンド位置が溶質濃度に対してほとんど変化せず、 Co^{2+} - DMF 系とは挙動が異なることを報告している [2]。 Co^{2+} - FA 系の結果は溶液中の Co^{2+} - FA 相互作用と FA - FA 相互作用の競合として説明することが可能である。