

# 生体必須元素 $Zn^{2+}$ の水溶液中での不安定な配位結合形成の理論化学計算による評価

八代盛夫\*<sup>1</sup> 平賀美奈子\*<sup>2</sup>

## Theoretical Study on Estimation of Weak Coordination Bond between Various Ligands and $Zn^{2+}$ , an Essential Element in Biological Systems

YASHIRO Morio\*<sup>1</sup> and HIRAGA Minako\*<sup>2</sup>

$Zn^{2+}$  complexes with various ligands were studied theoretically by using Density Functional Theory (DFT) or Hartree-Fock (HF) method. DFT calculation using 6-311G(d) or 6-311G+(d) basis set was found to be suitable in order to conduct structure optimization for a  $Zn^{2+}$  complex. Strength of the coordination bond was found to be estimated by the bond length in the optimized structure, and by increase in energy when the length of the coordination bond was forced to increase. Other possible methods for an estimation of a strength of a coordination bond were discussed.

### はじめに

亜鉛(Zn)は動物や植物を含むすべての生物に必須な元素であると考えられている。<sup>1,2)</sup>ヒトの体内では、微量元素としては鉄(Fe)に次いで2番目に多く存在し、一人あたり2g前後含まれる。欠乏症として味覚障害が有名であるが、他にも小人症、皮膚炎、脱毛、嗅覚障害などがあり、体のさまざまな機能を保つために不可欠である。生体内では+2価のイオン( $Zn^{2+}$ )として存在する。 $Zn^{2+}$ は酵素の触媒中心として働いたり、タンパク質分子の立体構造の形成に重要な役割を果たす。さまざまな欠乏症はすべてタンパク質分子の機能異常に関連付けられる。

多くの酵素の触媒中心に  $Zn^{2+}$  が利用されていることから、 $Zn^{2+}$  錯体を触媒(人工酵素)として高度利用することが期待されている。<sup>3,4)</sup> 有効な  $Zn^{2+}$  錯体の探索は試行錯誤に頼っており、どのような分子設計を考えたらよいのか指針が十分に確立されていない。 $Zn^{2+}$  と配位子間の配位結合の安定性が重要であると予想される。(註1) 配位結合が安定すぎるならば、 $Zn^{2+}$  の触媒作用を封鎖してしまう。一方、配位結合の安定性が低すぎれば、錯体を形成できずに

単に金属イオンとしてふるまう。両者の中間の適度に不安定な状態が  $Zn^{2+}$  錯体触媒として有効であることが予想される(図1)。 $Zn^{2+}$  を触媒中心とする酵素タンパク質では、ポリペプチド鎖による絶妙な分子設計で、適度に不安定な配位結合が形成されているものと考えられる。

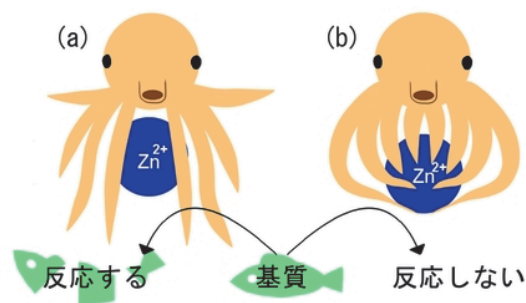


図1 配位結合の安定性と触媒作用との関係の作業仮説。

- (a) 配位結合が不安定。触媒作用が強い。
- (b) 配位結合が安定。触媒作用が弱い。

\*<sup>1</sup> 東京工芸大学工学部生命環境化学科/ナノ化学科 教授

\*<sup>2</sup> 東京工芸大学工学部生命環境化学科学部4年生

2012年9月14日 受理

$Zn^{2+}$ は遷移金属イオンに比べて配位結合の安定性が低いため、錯体の構造と性質を関連付ける研究が遅れている。新規  $Zn^{2+}$ 錯体を合成して、一個一個性質を調べる伝統的な研究方法に頼らざるを得ないのが現状である。触媒(人工酵素)として有用な新規  $Zn^{2+}$ 錯体の探索を飛躍的に進展させるためには、理論的予測に基づく合理的な分子設計を可能とする手段が必要である。

量子化学計算は、近年、精度の高い計算を効率良く行うための理論とコンピュータプログラムの充実、およびパーソナルコンピュータの高性能化によって、高精度の計算が容易に行えるようになってきた。本研究では、量子化学計算に基づく理論的手法で  $Zn^{2+}$ 錯体の構造を詳細に調べ、溶液内での配位結合の安定度を見積もる方法を検討した。まず  $Zn^{2+}$ 錯体について構造最適化計算を行い、理論計算のレベルによる精度の違いを検討した。さらに、配位結合の安定度が、理論計算の結果から評価しうるかどうかを検討した。

本研究で計算を行った  $Zn^{2+}$ 錯体を図2にまとめて示す。いずれも  $Zn^{2+}$ 周囲の配位結合が6本の、6配位正八面体型構造である。 $Zn^{2+}$ は溶液中で通常6配位構造をとることが知られている。一方、酵素の触媒中心ではしばしば5配位構造がみられる。 $Zn^{2+}$ が触媒として作用する時に6配位構造か5配位構造であるかが活発に議論されている。この問題は  $Zn^{2+}$ の作用の本質を理解する上で重要であるにもかかわらず、完全には解決されていない。 $Zn^{2+}$ は配位子交換反応が速く、6配位構造と5配位構造は流

動的に変化できることが主な理由である。この流動的な性質自体が  $Zn^{2+}$ の重要な特性である可能性も考えられる。本研究で6配位構造を検討した理由は、X線結晶構造解析で決定されている構造が6配位であること、および、配位子の解離を調べることによって、5配位構造との関係を明らかにしうるためである。

(1)はX線解析により実験的に構造が決定されている錯体である。<sup>5)</sup> 構造最適化計算を各種理論レベルで行った結果をX線解析の結果と比較し、理論計算の精度を検証するために取り上げた。

筆者らは  $Zn^{2+}$ 錯体触媒の分子設計において *N*-2-ピリジルメチル基を持つ多座キレート配位子が有用であることを見いだしている。これに基づいて現在検討を進めている一連の亜鉛錯体の基本となる構造が(2)である。<sup>3,4)</sup> この(2)についても各種レベルでの構造最適化計算を行い比較した。

(3)は、 $H_2O$ が6個配位した錯体で、 $Zn^{2+}$ を水に溶解させたときに生じる主な化学種である。また、配位結合が不安定なもの代表例である。<sup>6)</sup>

(4), (5), (6), および(7)は、(3)の6個の  $H_2O$ 配位子のうち1個をそれぞれ、 $Cl^-$ ,  $CN^-$ ,  $NH_3$ , ピリジンに置換した錯体である。これらの配位子の配位結合の安定度が計算結果からどのように評価できるかを検討した。図中太く示した結合( $Zn^{2+}$ から右側にのびた結合)が特に注目した配位結合である。

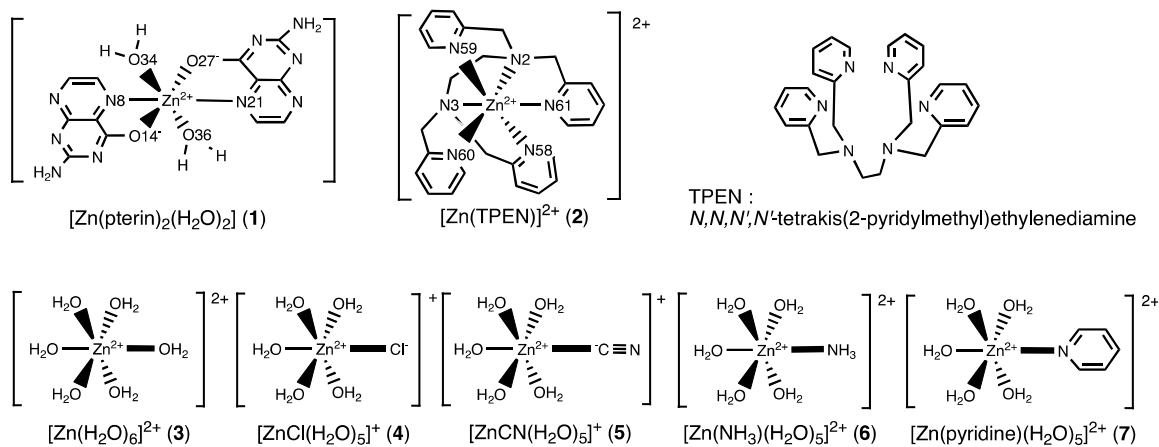


図2 本研究で計算を行った  $Zn^{2+}$ 錯体。

表 1 計算に用いた理論と基底関数系。

理論		
記号	説明	
HF	Hatree-Fock 法 (電子相関を計算しない)	
B3LYP	密度汎関数法 (電子相関を計算する), Hatree-Fock 法に比べて少し計算規模が大きくなるだけで精度の高い結果が得られるため多く用いられる	
基底関数系		
記号	説明	1 原子あたりの
		基底関数の数 (註)
		Zn C, N, O H
3-21G	小規模 split valence (double zeta)	29 9 2
6-31G(d)	標準 split valence (double zeta)	36 15 2
6-31G(2d)	6-31G(d)に対して C,N,O 原子に d 軌道型関数を追加	43 21 2
6-31G(df)	6-31G(d)に対して C,N,O 原子に f 軌道型関数を追加	45 22 2
6-31+G(d)	6-31G(d)に diffuse 関数を追加(H 原子を除く)	49 19 2
6-31+G(2d)	6-31G(d)に diffuse 関数(H 原子を除く)と d 軌道型関数を追加	56 25 2
6-311G(d)	6-31 系に対して原子価関数をもう 1 セット追加 (triple zeta)	46 18 3
6-311G(2d)	6-311G(d)に対して C,N,O 原子に d 軌道型関数を追加	53 23 3
6-311+G(d)	6-311G(d)に diffuse 関数(H 原子を除く)を追加	58 22 3
LANL2DZ	第 3 周期以降の原子について原子核近傍の電子を有効殻ポテンシャルで近似し計算を簡略化, 外側の電子については double zeta	18 9 2

(註) 例えば[Zn(pterin)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (**1**) (ZnC<sub>12</sub>N<sub>10</sub>O<sub>4</sub>H<sub>12</sub>)を 6-311+G(d)で計算すると基底関数の総数は 666 になる。

## 実験方法

量子化学に基づく構造最適化およびエネルギー計算は Gaussian03W を用いて行った。<sup>7)</sup> 計算のレベルは用いた理論と基底関数の組み合わせで規定される。本研究で用いた理論と基底関数を表 1 にまとめた。例えば、密度汎関数法(B3LYP)の理論を用いて、基底関数 6-31G(d)で行う計算は、B3LYP/6-31G(d)と表記する。

計算の規模は、用いた理論と分子の基底関数の総数によって決まる。計算に要する時間は基底関数の総数の 4 乗におおよそ比例する。今回用いた基底関

数のうち最も小規模のもの(3-21G)と最も大規模のもの(6-31+G(2d))とを比較すると、(**1**) の場合で基底関数の総数は 2.5 倍異なり、計算時間にすると約 40 倍の差となる。計算の規模が大きくなるにつれて、必要とするメモリとディスク領域が急速に大きくなった。不足した場合、途中で計算が停止することがあったが、十分に大きな記憶領域を指定して計算を行うことで解決した。例えば、メモリ 1024 MB、使用ディスク領域 20 または 40 GB で計算した。

(**1**) - (**7**)の初期構造は GaussView3.0 を使用して作成した。

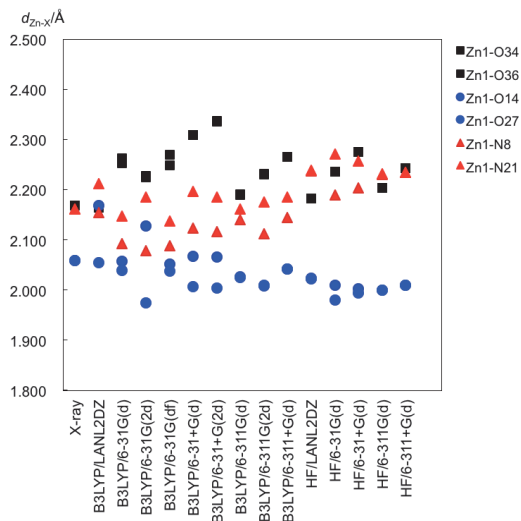


図3 [Zn(pterin)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (1)の種々の計算レベルでの最適化構造の配位結合距離 ( $d_{Zn-X}$ )。分子の対称性に基づき等価な配位結合を同じ記号で表した(例えば Zn-O34 と Zn-O36)。構造最適化計算結果は対称性が崩れており、同じ記号が1対ずつある。X線解析の結果は実験技術上の理由で完全に対称的な構造になっている。

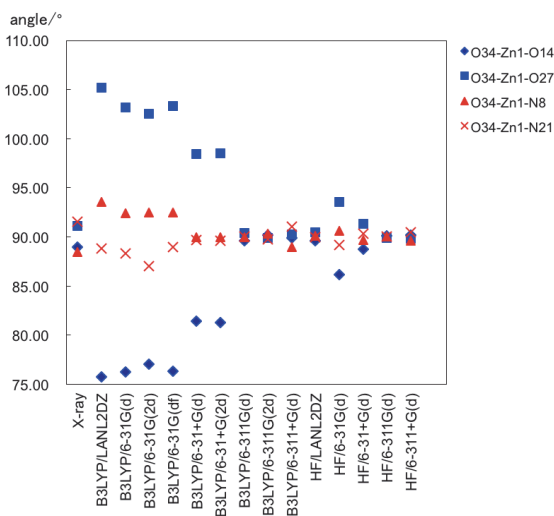


図4 [Zn(pterin)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (1)の種々の計算レベルでの最適化構造の配位結合角度。分子の対称性に基づき等価な関係にある O34 と O36 のうち、O34 に関する値のみを示した。O36 に関する値は同様な傾向を示した (データは記載していない)。

## 結果と考察

### 理論計算レベル依存性の検討

(1)を各種理論レベルで構造最適化計算を行った。配位結合の長さを図3、配位結合間の角度を図4にまとめて示す。

配位結合間の角度に顕著な計算レベル依存性が見られた。2個のプテリンが  $Zn^{2+}$  をはさんで平面を形成しているが、その平面内の4個の配位原子(N8, O14, N21, O27, 原子の番号は図2に示してある)と平面に対して垂直方向に配位結合した  $H_2O$  のなす角度が図4に示してある。上下2個の  $H_2O$  のうち、片方(O34)に関する角度のみを示した。もう一方(O36)に関する角度は記載していないが同様の傾向であった。X線解析による実測値は、一番左側に示してある通り、 $90 \pm 1.54^\circ$ つまりほぼ直角である。B3LYP計算の中でこれに近い値を再現できたのは、6-311G(d), 6-311G(2d), 6-311+G(d)の基底関数を用いた場合であった。6-31+G(d), および 6-31+G(2d)の場合、プテリンのN原子と  $H_2O$  のなす角度(O34-Zn-N8 および O34-Zn-N21)はほぼ  $90^\circ$  となったが、プテリンのO原子と  $H_2O$  のなす角度(O34-Zn-O14 および O34-Zn-O27)が  $81^\circ$  および  $98^\circ$  であった。6-31G(d), 6-31G(2d), 6-31G(df), および LANL2DZ の場合は、X線解析の結果とさらに大きく異なっていた。3-21G基底関数の場合は、全く異なる5配位型構造になった(データは記載していない)。

一方、HF計算の場合、いずれの基底関数を用いた場合も、B3LYP計算の場合よりも  $90^\circ$  に近い値になった。一般的に、電子相関を考慮していないHFに比べて、電子相関を考慮するB3LYPの方が精度が高いことが知られている。本研究の  $Zn^{2+}$  錯体の配位結合に関しては、B3LYP計算で不十分なレベルの基底関数を用いると、かえってHF計算よりも構造予測の精度が低くなり、大規模な基底関数を用いて初めて精度の高い計算が可能になることを示している。

距離に注目すると、どの計算レベルでもX線解析の結果に比べてある程度のばらつきがみられた(図3)。X線解析に比較的近い結果となったのは、

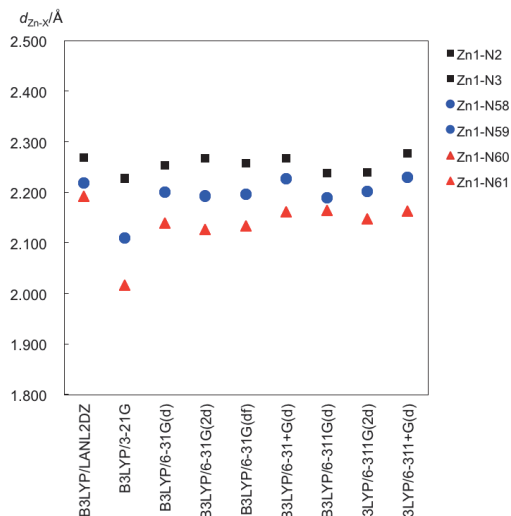


図5  $[Zn(TPEN)]^{2+}$  (2) の種々の計算レベルでの最適化構造の配位結合距離 ( $d_{Zn-X}$ )。分子の対称性に基づき等価な結合を同じ記号で示した(例えば Zn-N2 と Zn-N3)。各々ほとんど差が無く重なっている。

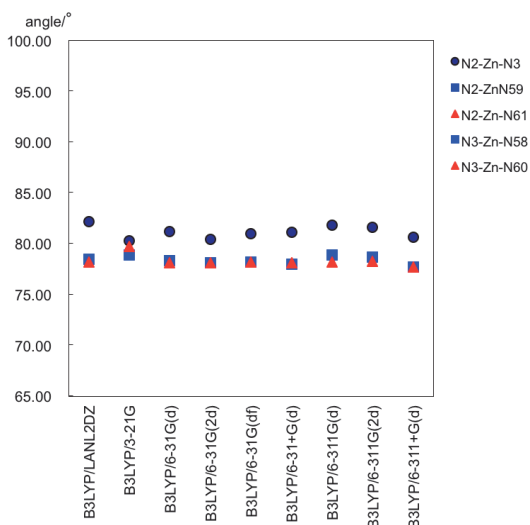


図6  $[Zn(TPEN)]^{2+}$  (2) の種々の計算レベルでの最適化構造の配位結合角度。5個の5員環キレートに關する Zn をはさむ角度を示した。分子の対称性に基づき等価な角度を同じ記号で示したが、各々ほとんど差が無く重なっている。

B3LYP/6-311G(d), B3LYP/6-311G(2d), および B3LYP/6-311G+(d) の場合であった。

図5、および図6には(2)の最適化構造の配位結合の距離および角度をそれぞれ示した。まず、角度に注目すると、計算レベルによるばらつきが小さく  $77.7\text{--}81.8^\circ$  の範囲であった(図6)。(1)の場合のように、計算レベルによって角度が大きく異なるような現象は特にみられなかった。図6に示した角度はすべて5員環キレート( $Zn^{2+}$ に配位した2個のN原子が2個のC原子で環状につながっている構造)である。得られた角度は、5員環キレートとして妥当な値である。配位結合距離も、3-21Gが顕著に他と異なっているのを除いて、計算レベルによるばらつきは比較的小さかった(図5)。6-31+G(d)と6-311+G(d)の結果が配位結合の距離、角度ともによく一致していることから、これが最も精度の高い予測構造であろうと考えられる。

(1)と(2)の異なる点は、(1)では2座キレート配位子(プテリン)と単座配位子( $H_2O$ )との混合配位であるのに対して、(2)はすべての配位原子がキレート環でつながっている多座配位子である点である。(2)の場合には、比較的規模の小さいレベルの計算でも十分な構造予測ができるものと考えられる。

以上をまとめると、精度よく構造を求めるためにはB3LYP計算で6-311系の基底関数を用いるのが最も適切であることがわかった。6-31系は精度が悪い場合がある。3-21系は特に精度が悪く錯体の種類によっては全くかけ離れた構造になった。また、6-31系の場合 diffuse 関数(+ の記号)を付けた基底関数で比較的よい結果が得られた。6-311G(d)や6-311+G(d)は原子数の多い金属錯体に用いると規模が大きすぎて計算不可能な場合があるので、6-31+G(d)を用いるのが次善の選択肢である。一方、括弧内のdを、2dあるいはdfに変更しても、計算規模が急速に大きくなる割には計算結果には大きな影響を与えないことがわかった。

### 配位結合の安定度の評価

配位結合( $Zn-X$ )の安定度を理論計算から評価する方法として、次の[1]から[4]が考えられる。

[1]  $Zn-X$  結合の距離

[2] Zn-X 結合を安定な結合距離から引き延ばすのに必要なエネルギー

[3] Zn-X 結合の振動数

[4] Zn 原子核と X 原子核間のスピン-スピン結合  
本研究では[1]と[2]を検討した。

[1] Zn-X 結合の距離

(3), (4), (5), (6), および(7)を B3LYP/6-311+G(d)のレベルで構造最適化計算を行った。配位結合の長さを表2にまとめて示す。(4), (5) は (3)の6個の H<sub>2</sub>O 配位子のうち1個を負電荷をもつ Cl<sup>-</sup>または CN<sup>-</sup>にそれぞれ置換したもの、Cl<sup>-</sup>は弱い配位結合、CN<sup>-</sup>は強い配位結合の例として取り上げた。<sup>8)</sup> (6), (7)は同様に(3)の1個の H<sub>2</sub>O 配位子を無電荷の NH<sub>3</sub> またはピリジンにそれぞれ置換したものである。

金属イオンに配位した H<sub>2</sub>O に関しては、交換反応の速度定数( $k\text{ s}^{-1}$ )が見積もられており、Zn<sup>2+</sup>の場合は  $k = 2 \times 10^7\text{ s}^{-1}$  である。<sup>6)</sup> 交換反応がかなり速い。また、Zn<sup>2+</sup>に対する Cl<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, および NH<sub>3</sub> の配位の強さは平衡定数(K)の形で以下の通り見積られている。

$$K = \frac{[\text{ZnCl}_4]^{2-}}{[\text{Zn}^{2+}][\text{Cl}^-]^4} = 1$$

$$K = \frac{[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}}{[\text{Zn}^{2+}][\text{CN}^-]^4} = 10^{16}$$

$$K = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = 10^9$$

ここで、各イオンについての角かっこは濃度を表す。例えば  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$  は  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$  の濃度である。また、

Cl<sup>-</sup>の場合、実際には  $[\text{ZnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  などの化学種を含む複雑な混合物が生じる。<sup>8)</sup>

平衡定数が示す配位結合の安定度と、表2の対応する配位結合の距離を比べると、おおまかな相関が見られる。平衡定数の見積もりから予想される安定度が  $\text{CN}^- > \text{NH}_3 > \text{Cl}^-$  の順番に低くなるにつれて、配位結合距離が  $\text{CN}^-$  (5) < NH<sub>3</sub> (6) < Cl<sup>-</sup> (4) の順番に長くなっている。また、交換反応が非常に速い H<sub>2</sub>O (3) の場合は、Cl<sup>-</sup> (4) に次いで長く、NH<sub>3</sub> (6) より長くなっている。配位原子の種類が異なれば、原子半径その他の要因が関与するであろうから、異なる配位原子間での比較は限定的と考えられる。しかし、同種の配位原子を持つ類似の配位子を比較する場合には、配位結合の長さから結合の安定性の予測が可能であろう。

表2 最適化構造の配位結合距離( $d_{\text{Zn-X}}$ )

	X 原子	$d_{\text{Zn-X}}/\text{\AA}$
(3)	O	2.116
(4)	Cl	2.238
(5)	C	1.977
(6)	N	2.101
(7)	N	2.075

計算方法: B3LYP/6-311+G(d)

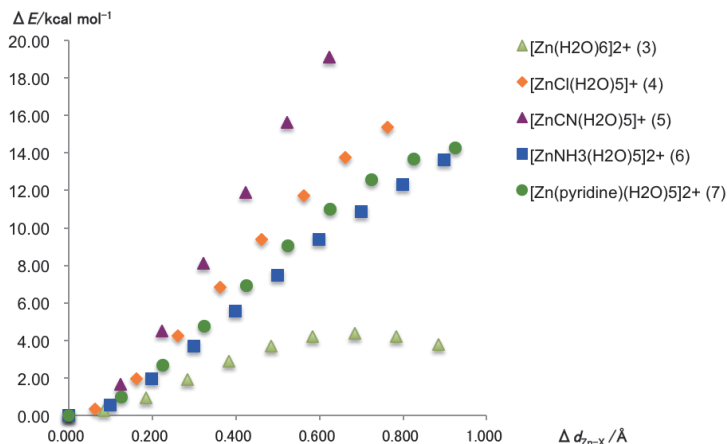


図7 配位結合長の増加とエネルギーとの関係。最安定構造から配位結合長を強制的に増加させその値に固定した条件下で各々構造最適化した。最安定構造の配位結合長とエネルギーを基準(原点)にして、結合長の増加( $\Delta d_{\text{Zn-X}}$ )とエネルギーの増加( $\Delta E$ )の関係プロットした。結合長を増加させた配位結合は図2に太線で示してある。

## [2] Zn-X 結合を安定な距離から引き延ばすのに必要なエネルギー

最安定構造から、注目する配位結合(図2に太線で示した)のみを強制的に長く伸ばし、その結合長を固定させた制限条件下で構造最適化計算を行った。最安定構造に対して配位結合距離が長くなるにつれてエネルギーが高くなることが予想される。これが配位結合の開裂に至る過程のエネルギー、従って配位結合の安定度を示すものと考えられる。

最安定構造から  $0.1 \text{ \AA}$  きざみで配位結合距離を増加させ、最長  $3.0 \text{ \AA}$  まで計算した。配位結合距離の増加( $\Delta d_{Zn-X}$ )に対してエネルギーの増加( $\Delta E$ )をプロットした結果を図7に示す。いずれの錯体でも、結合長が長くなるにつれてエネルギーが増加した。

$H_2O$  (3)に関しては、 $\Delta d_{Zn-O} = 0.7 \text{ \AA}$  付近にエネルギーのピークがみられた。他の配位子よりもずっと短い距離でエネルギー障壁を超え、そのエネルギー値も顕著に小さいことがわかった。

$NH_3$  (6)およびピリジン (7)の場合は  $H_2O$  (3)の場合に比べてエネルギー上昇の傾きが大きかった。 $NH_3$  やピリジンは、 $H_2O$  の場合よりも配位結合の解離に多くのエネルギーを要する、すなわち配位結合がより安定であることを示している。

また、負イオンどうしで比べるとエネルギー上昇の傾きは  $CN^-$  (5) >  $Cl^-$  (4)であった。これも上述の平衡定数に基づく安定性の序列とよく一致した。しかし、電荷の異なる配位子どうしで比べると  $Cl^-$  は  $NH_3$  より配位結合が不安定であるのにもかかわらず、計算結果は同程度のエネルギー勾配となった。計算は真空中に孤立した分子として扱っているのに対して、実験による平衡定数は周囲に溶媒分子が存在する条件での測定である。溶液中では、 $Cl^-$  イオンが溶媒和によって安定化されるのに対して、真空中では、 $Zn^{2+}$  と  $Cl^-$  とが裸のイオンとして引き合う力が大きく現れるためにこのような結果になったものと考えられる。溶媒の効果を考慮して計算を行えばこの問題は解決可能であろう。但し、溶媒の効果に関しても種々の計算方法が提案されており、系によって最適な方法を探る必要がある。配位原子が同一である配位子間の比較、特に無電荷の配位子どうしを比較する場合には溶媒の効果を考慮しなくても十分に結合の安定度を評価できるものと考えられる。

本研究では検討しなかった他の評価方法について、今後の展望を以下に述べる。

## [3] Zn-X 結合の振動数

弱い配位結合を評価する他の方法として、分子振動も考えられる。最適化構造について振動数計算を行って求めることができる。 $Zn-X$  結合の振動数は、赤外線吸収スペクトル(IR スペクトル)およびラマンスペクトルで測定できる。しかし、配位結合が不安定であると溶液内では平衡により種々の化学種が生じて複雑な混合物となる。従って、注目すべき分子が観察できる適切な試料が準備できるとは限らない。理論計算と実際の測定を組み合わせれば有効であろう。

## [4] Zn 原子核と配位原子核間のスピン-スピン結合 さらに、Zn 原子核と配位原子核間のスピン-スピン結合に注目する方法が考えられる。

原子核間のスピン-スピン結合は、NMR スペクトルで観測できる。理論計算でも最適化構造について NMR 計算を行って見積もることができる。原子核間のスピン-スピン結合には結合電子が関与することがわかっているため、 $^{67}Zn$ - $^{15}N$  間、あるいは  $^{67}Zn$ - $^{17}O$  間のスピン-スピン結合定数の値から配位結合の強さの評価が期待できる。

本学のナノ科学研究センターに設置されている NMR 装置は、標準の  $^1H$  や  $^{13}C$  に加えて、 $^{15}N$  や  $^{17}O$  の共鳴スペクトルをも測定でき、 $^{67}Zn$ - $^{15}N$  間、あるいは  $^{67}Zn$ - $^{17}O$  間のスピン-スピン結合定数の測定が可能である。但し、実際に測定した先例がほとんどなく、不安定な配位結合について観測可能かどうかは不明である。そこで、理論計算と組み合わせることで評価することが有効であろう。今後、NMR スペクトルの測定も実際に試みて、この手法の有効性を検証したい。

以上、配位結合の強さの評価の可能性を検討したが、今回行ったのは単座配位子の単純な系である。目的とする触媒(人工酵素)設計のためには、キレート配位子の系を対象にすることになる。今回の単座配位子の系での取り扱いをより複雑な多座キレート配位子の系で適用を試み、適度に不安定な錯体系

の分子設計に役立てられるか、今後検討して行く予定である。

(註1) 厳密には、配位結合の安定性あるいは強さには2通りの意味がある：(1) 配位子が解離(または交換)する前後のエネルギー差(平衡定数として観測できる)と(2) 配位子の解離(または交換)反応のエネルギー障壁(速度定数として観測できる)である。どちらを議論するのかを明確に区別すべきであるのは当然だが、錯体の溶液内反応の詳しい研究によって、配位結合に係る反応については、平衡定数と反応速度定数には相関があることが知られている。<sup>9)</sup> どちらの要因が触媒の性能を上げるのに有効かを明らかにすることは重要な課題である。

## 参考文献

- 1) 生命元素事典, 桜井弘編, オーム社, p. 94 (2006).
- 2) 生物無機化学の基礎, A. M. Fiabane and D. R. Williams, 原口紘丞訳, 丸善, p.34 (1981).
- 3) M. Yashiro, Y. Kawakami, J. Taya, S. Arai, and Y. Fujii, *Chem. Commun.*, 1544-1546 (2009).
- 4) M. Yashiro and R. Kawahara, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **9**, 914-921 (2004).
- 5) M. Mitsumi, J. Toyoda, and K. Nakasuji, *Inorg. Chem.*, **34**, 3367-3370 (1995).
- 6) (a) J. K. Kochi and R. D. Gilliam, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5251 (1964). (b) 無機反応機構 -溶液内における金属錯体-, F. Basolo and R. G. Pearson, 奥野久輝他訳, 東京化学同人, p. 165 (1971). (c) *Metal Ions in Biological Systems*, Ed. H. Siegel, Marcel Dekker, Inc., New York, vol. **1**, p. 69 (1974).
- 7) Gaussian 03, Revision B.01, M. J. Frisch, et al., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- 8) 無機化学, F. A. Cotton and G. Wilkinson, 中原勝儼訳, 培風館, p. 547 (1972).
- 9) 無機溶液反応の化学, 舟橋重信, 裳華房, p. 147 (1998).