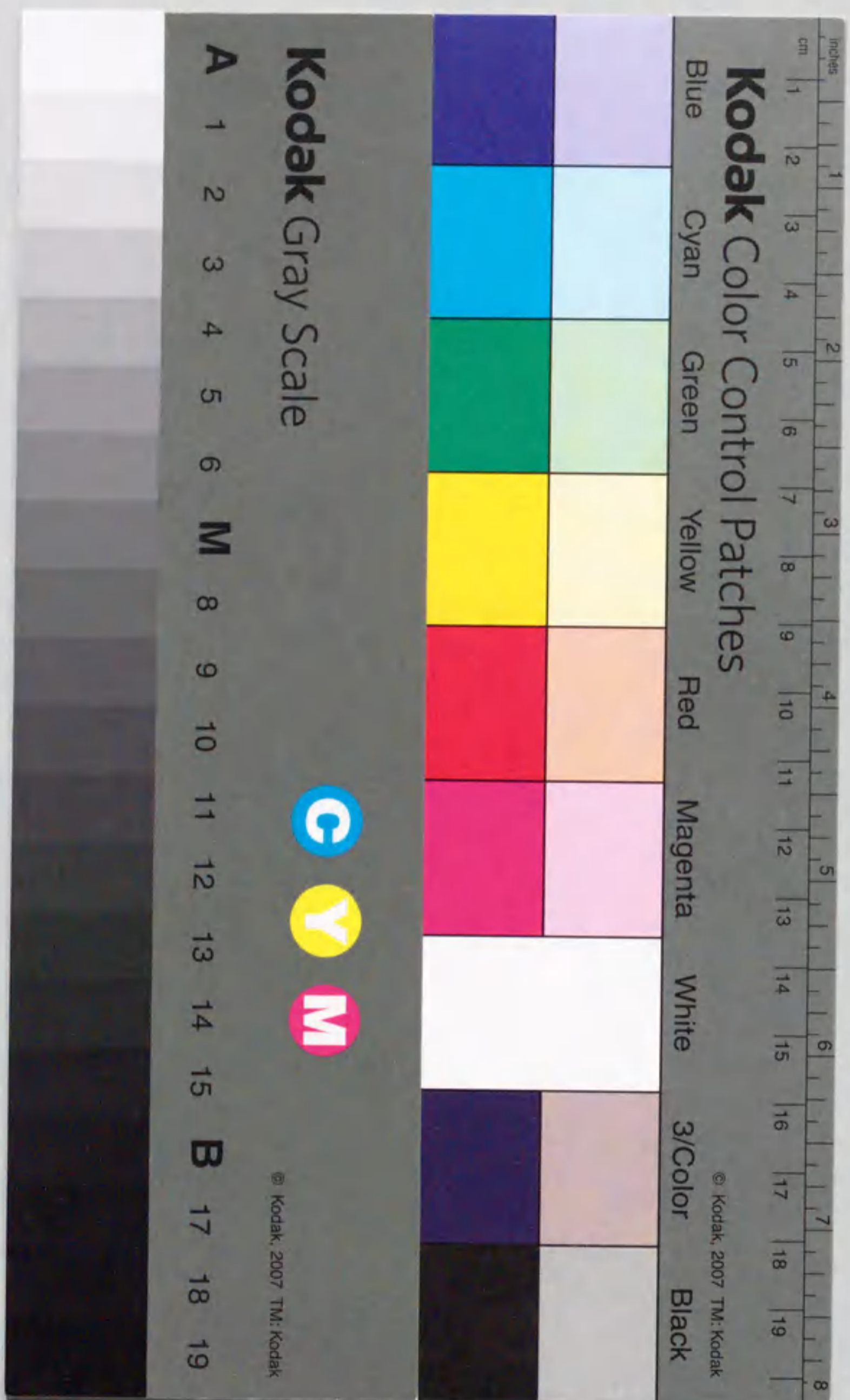


報告番号 甲第 2988

学位論文

生体関連芳香環を有する
金属錯体における非共有性相互作用

杉森保



目次

| | |
|---|----|
| 第1章 序論 | 1 |
| 1.1 分子認識に関する従来の研究 | 1 |
| 1.2 本研究の目的および概要 | 5 |
| 1.3 配位子の構造と略号 | 6 |
| 引用文献 | 11 |
| 第2章 側鎖に芳香環残基を有するジペプチド含有三元金属錯体の構造と溶液中の挙動 | 13 |
| 2.1 緒言 | 13 |
| 2.2 実験 | 14 |
| 2.2.1 試薬 | 14 |
| 2.2.2 錯体の合成 | 14 |
| 2.2.3 スペクトル測定 | 14 |
| 2.2.4 pH滴定および溶液平衡の解析 | 15 |
| 2.2.5 X線結晶構造解析 | 15 |
| 2.3 結果 | 16 |
| 2.3.1 pH変化に伴うスペクトル変化 | 16 |
| 2.3.2 溶液平衡の解析に基づく銅(II)錯体の構造と安定度の検討 | 17 |
| 2.3.3 [Cu(phen)(L-tyr•gly)]•3H ₂ O(1)の結晶構造 | 19 |
| 2.3.4 [Pd(bpy)(L-tyr•gly)]•3H ₂ O(2)の結晶構造 | 20 |
| 2.4 考察 | 21 |
| 2.4.1 平面4配位型ペプチド含有錯体における配位子間相互作用 | 21 |
| 2.4.2 5配位型三元銅(II)錯体における配位子間相互作用 | 22 |
| 2.4.3 配位様式の違いによるスタッキング構造の差異 | 23 |
| 引用文献 | 41 |
| 第3章 フェニルアラニン誘導体を含む三元銅(II)錯体の合成と溶液中の挙動 | 43 |
| 3.1 緒言 | 43 |
| 3.2 実験 | 44 |
| 3.2.1 試薬 | 44 |
| 3.2.2 錯体の合成 | 44 |
| 3.2.3 スペクトル測定 | 44 |
| 3.2.4 X線結晶構造解析 | 44 |
| 3.3 結果 | 45 |
| 3.3.1 紫外可視吸収スペクトル | 45 |
| 3.3.2 CDスペクトル | 46 |

| | | |
|-------|----------------------------------|-----|
| 3.3.3 | 結晶構造 | 47 |
| 3.4 | 考察 | 50 |
| 3.4.1 | 溶液中でのスタッキング構造と置換基の影響 | 50 |
| 3.4.2 | 分子内スタッキングの存在と置換基効果 | 50 |
| 3.4.3 | ハロゲン置換基の関与する分子間相互作用 | 52 |
| | 引用文献 | 92 |
| 第4章 | トリプトファン誘導体を含む三元銅(II)錯体の合成と溶液中の挙動 | 93 |
| 4.1 | 緒言 | 93 |
| 4.2 | 実験 | 94 |
| 4.2.1 | 試薬 | 94 |
| 4.2.2 | 錯体の合成 | 94 |
| 4.2.3 | スペクトル測定 | 94 |
| 4.2.4 | X線結晶構造解析 | 95 |
| 4.3 | 結果 | 95 |
| 4.3.1 | 紫外可視吸収スペクトル | 95 |
| 4.3.2 | CDスペクトル | 96 |
| 4.3.3 | 結晶構造 | 96 |
| 4.4 | 考察 | 97 |
| 4.4.1 | 溶液中での挙動 | 97 |
| 4.4.2 | スタッキングに伴う電荷移動 | 98 |
| 4.4.3 | 結晶中での芳香環スタッキングとその効果 | 98 |
| | 引用文献 | 112 |
| 第5章 | 分子間芳香環スタッキング会合体の合成とスペクトル挙動 | 113 |
| 5.1 | 緒言 | 113 |
| 5.2 | 実験 | 114 |
| 5.2.1 | 試薬 | 114 |
| 5.2.2 | 会合体の合成 | 114 |
| 5.2.3 | スペクトル測定 | 114 |
| 5.2.4 | X線結晶構造解析 | 115 |
| 5.2.5 | 拡張ヒュッケル (EHMO) 法による分子軌道計算 | 115 |
| 5.3 | 結果 | 115 |
| 5.3.1 | 紫外可視吸収スペクトル | 115 |
| 5.3.2 | CDスペクトル | 116 |
| 5.3.3 | 結晶構造 | 116 |
| 5.4 | 考察 | 117 |
| 5.4.1 | スペクトル変化に基づく溶液中での相互作用様式の考察 | 117 |

| | | |
|---------|--|-----|
| 5.4.2 | 結晶構造および分子軌道から見た会合体形成 | 118 |
| | 引用文献 | 131 |
| 第6章 | 分子内芳香環スタッキングを有する三元金属錯体の密度汎関数法による <i>ab initio</i> 分子軌道計算と構造最適化 | 133 |
| 6.1 | 緒言 | 133 |
| 6.2 | 密度汎関数法による巨大金属錯体の安定構造の理論的理解への適用 | 134 |
| 6.2.1 | 孤立系における錯体構造研究の意義とその現状 | 134 |
| 6.2.2 | 密度汎関数法 | 134 |
| 6.2.2.1 | 密度汎関数法の歴史 | 135 |
| 6.2.2.2 | 計算法の概略 | 136 |
| 6.2.2.3 | ガウス型軌道法 | 137 |
| 6.2.2.4 | 密度汎関数法の信頼性と補正 | 139 |
| 6.3 | 計算 | 140 |
| 6.4 | 結果 | 140 |
| 6.4.1 | [Cu(bpy)(L-Trp)(H ₂ O)] ⁺ 系の最適化構造と分子軌道 | 140 |
| 6.4.2 | [H(bpy)(L-Trp)(H ₂ O)]系の分子軌道 | 142 |
| 6.5 | 考察 | 143 |
| 6.5.1 | 結晶構造と最適化構造 | 143 |
| 6.5.2 | 分子内芳香環スタッキングにおける分子軌道 | 143 |
| | 引用文献 | 167 |
| 第7章 | 総括 | 169 |
| | 謝辞 | 172 |
| 付録A | <i>ab initio</i> 分子軌道計算に関するデータ | 173 |
| 付録B | 副論文および参考論文 | 189 |

第1章 序論

1.1 分子認識に関する従来の研究

生物がその生命活動を維持していくうえで、各種の酵素反応が重要な役割を果たしていることはよく知られている。酵素はその高選択性、高活性、高反応性などの点ですぐれた触媒であり、生物の活動し得るような温和な条件での触媒としては驚異的な性能を示す。このような特徴を示す理由として、基質を的確に認識する能力が高いことが挙げられる。酵素はタンパク質でできており、その構成成分はわずか二十種類ほどのアミノ酸である。単純な構造を持ったこれらの分子が単純にペプチド結合でつながっただけのタンパク質が上記のような高度な基質認識能力を持つことは、その複雑な高次構造も含めてひとえにこれらアミノ酸残基の組み合わせのなせるわざといえる。アミノ酸は文字どおりその分子内にアミノ基とカルボキシル基を持つ両性電解質で、その α -炭素から伸びる側鎖の種類によって多様な性質を示す簡単な分子であるが、この側鎖には疎水的なものや親水的なもの、酸性のものや塩基性のもの、金属イオンに配位できるものなど、様々な性質のものがあ、これら残基の性質によってタンパク質中での機能発現や構造維持に重要な役割を果たしている。

生体内における高度な分子認識機構が、これらアミノ酸残基の関与した水素結合、静電的相互作用、疎水的相互作用などの非共有性相互作用によるということは、すでに酵素-基質複合体の結晶構造解析などから数多く明らかにされている¹⁾。さらに、最近ではDNAの特定の塩基配列を認識して結合するタンパク質とDNAの会合体についての結晶構造が明らかにされつつあり²⁾、そこでは上記の弱い力が組み合わされ、高度な分子認識がなされている。これらの非共有性相互作用はいずれもその相互作用のエネルギーが数kJという非常に弱い力である³⁾。そのためこれらの相互作用に対する化学的な視点からの研究は、生体内に存在するタンパク質などの巨大分子を直接扱っていたのでは研究の焦点がしぼりにくく、効果的な研究は行えないことから、低分子を用いてモデル系を構築し、分子認識の詳細について明らかにしていくという方向でおこなわれてきた。このような低

分子において効果的にこれらの相互作用を再現する方法としては、生体関連分子を用いて系を構築していく方法と、相互作用し得る基を合成化学的手法によってひとつの分子内に配置し、これにより相互作用ばかりでなく生体系の模倣をも行なおうとする方法がある。後者の例として、最近では効果的に設計された有機化合物によって、様々な分子認識モデルが構築されており、生体系における分子認識モデルとして、またさらに自己複製能力などをふくめた動的なモデル系として注目されている⁴⁻⁸⁾。たとえば、Rebekらは比較的簡単な有機化合物の組み合わせによって水素結合を中心とする分子認識モデルを構築し、有機溶媒中における会合体の安定度や生成定数などについて報告している⁴⁾。Rebekらはさらにその応用として水素結合による分子認識とエステル結合やペプチド結合の生成を組み合わせた自己複製モデル⁵⁾、さらには水素結合とスタッキング、静電的相互作用の3つの相互作用による複合認識モデル系⁶⁾などについて、NMRなどの手法を中心として興味深い研究を行なっている。このほか我が国でも青山らによって、レゾルシノールアルデヒドの環状4量体(カリックスアレーンの一種)による有機溶媒中での水素結合を利用した糖の異性体の認識に関する研究^{7a,b)}や、水溶液中におけるヌクレオチドの認識についての研究^{7c)}が行なわれているほか、生越らによっても、ポルフィリン環をシクロデキストリンによって修飾した分子認識ホスト化合物の合成や^{8a)}、また、これによるリボキシゲナーゼ様の活性を有する酵素機能モデルの構築^{8b)}、さらに、ポルフィリン環を修飾することによるアミノ酸認識モデルの構築などの研究が行なわれている^{8c)}。これに対して前者の生体関連物質を用いる手法は系が制限されやすいという欠点を持つ一方、より生体に近い系の研究を行なえるという利点も持っており、この手法によっても生体系に対する化学的アプローチが行なわれている⁹⁻¹¹⁾。たとえば、Sigelらはヌクレオチドやアミノ酸などの生体関連配位子と芳香性ジアミン配位子¹²⁾を用いて混合配位子錯体を形成させ、溶液平衡の解析やNMRスペクトルなどにより溶液中での金属錯体配位子間における分子内芳香環スタッキングの詳細について検討している⁹⁾。また、山内らは側鎖に電荷を有するアミノ酸¹⁰⁾や芳香族アミノ酸と芳香性ジアミン¹¹⁾からなる混合

注)本論文中ではエチレンジアミンのようなジアミン配位子と1,10-フェナントロリンや2,2'-ビピリジンのようなジイミン配位子を併用するので、以下、便宜上これらをまとめてジアミン配位子と記述する。

配位子錯体において、溶液平衡や各種スペクトル法、さらには単結晶X線構造解析などを行ない、配位子間、または分子間での各種相互作用について幅広い知見を得ている^{10,11)}。これらの生体関連化合物を用いた研究においては、いずれも金属イオンを金属酵素活性中心として、また相互作用場の形成の目的で利用し、これに配位子として各種相互作用の可能な分子を集積するという手法がとられている。

このように、生体機能関連化学の分野で注目を集めている分子認識において重要な役割を果たす非共有性相互作用の中でも、特に芳香環スタッキング相互作用については、その生体系における存在状態などについて多くの研究が行なわれている。たとえばタンパク質の3次元構造を維持するという働きにおいては、芳香環-芳香環相互作用のコンフォメーションはそのほとんどがいわゆるedge-to-faceタイプであるということが多くのタンパク質の構造データから明らかにされている¹²⁾。一方、酵素-基質間の認識部位においてはface-to-face型の相互作用が重要である。たとえば、RNase T₁はRNAのG(guanine)残基を特異的に認識して加水分解し、3'末端にGp(pはリン酸エステル基)をもつオリゴマーを生産する酵素である。この酵素は特に厳密にguanine特異性を示すためRNA塩基配列の決定に重要であり、認識様式を明らかにするためいくつかの酵素-基質複合体の構造解析がなされている。これらの構造解析の基質結合部分に注目すると、芳香環スタッキングを含む非常に緻密な分子認識がみられる(図1-1)¹³⁾。また芳香環スタッキングを含む疎水的な相互作用が、後に述べるZn-fingerの構造維持に対して有効であるということが2次元NMRの研究から示されている¹⁴⁾。このような芳香環関与の相互作用(face-to-face型相互作用)についてはHunterらが、ポルフィリン環^{15a)}やタンパク質中におけるフェニルアラニン残基の相互作用^{15b)}、DNA中における塩基同士のスタッキング^{15c)}の分子軌道計算などからその性質などについてまとめている。edge-to-face型の相互作用についても芳香環-芳香環間に限らず、芳香環を水素結合の受容体として考えた研究も報告されている¹⁶⁾。最近ではチトクロムcペルオキシダーゼにおいてトリプトファン残基のインドール環が電子伝達の担い手として重要な役割を果たしているという報告がある¹⁷⁾。また、酵素反応の金属活性中心近傍で、アミノ酸の芳香性側鎖にラジカルが生じて反応に重要な役割を果たしている例や^{18,19)}、このような状態の安定化に芳香族アミノ酸のスタッキング

が重要であることが結論されてきた(図1-2)¹⁹⁾。これらの現象は生体内での反応や認識の様々な場面で、芳香環スタッキングの果たす役割の大きさを示している。

つぎに、生体内に存在する金属イオンに着目すると、その多くはナトリウムイオンやカリウムイオン、あるいはカルシウムイオンのようなアルカリ金属またはアルカリ土類金属のイオンであり、これらは浸透圧の調整や、膜透過、情報伝達などにおいて重要な役割を果たしている。また、生体系には鉄、銅、亜鉛などの微量の必須遷移金属イオンが存在し、酸素運搬、酵素反応の活性中心など、生命の維持に必要不可欠の機能を果たしている。このような遷移金属イオンはほとんどの場合、酸化還元あるいは加水分解などの反応においてその存在意義を発揮している。ところが、このような働き以外にも遷移金属イオンが重要な役割を果たす例が最近になって明らかにされつつある。1985年にMillerらがアフリカツメガエルのTFIIIAとよばれるDNA転写因子の中に約30アミノ酸残基の配列が繰り返して存在していること、さらにこの転写因子がDNAと結合する際に多くの亜鉛イオンを必要とすることなどから、その認識部位において亜鉛錯体形成に由来する亜鉛フィンガー(Zn-finger)とよばれるループ状の構造を提案した(図1-3)^{2a)}。この種の転写因子とDNAとの会合体は1991年にPavletichとPaboによってX線結晶構造解析の手法を用いて明らかにされ^{2b)}、結晶中での会合体の詳細が示された。ここでは亜鉛イオンがループ構造の維持に不可欠な役割を果たすと共に、認識部位においてはアミノ酸残基による効果的な塩基の認識が行われていることが示された(図1-4)。このように遷移金属イオンは生体内において反応の活性中心にあって酸化還元反応などのいわば「主役」の働きをする以外に、構造維持などの「脇役」の働きにも重要であることが明らかになりつつある。

既に述べたように、金属錯体を用いてモデル系を構築し、これにより生体系における特異的な分子間相互作用の本質を明らかにしようとする研究は、Sigelらによる溶液平衡の研究⁹⁾や山内らによる溶液平衡^{11a,b)}、¹H-NMR^{11d)}、X線結晶構造解析^{10c,11e,f,g)}の研究など、これまでにいくつか報告されている。その結果、それぞれの相互作用に対する溶媒環境の影響や、相互作用の本質に関する情報が少しずつ得られてきた。特に本研究で注目した芳香環スタッキングについては、その本質が芳香環同士の軌道間相互作用である可能性や、スタッキングに関与する芳香

環の電子密度の影響、分子内スタッキングにおける金属-芳香環の接近などが示されてきた。

1.2 本研究の目的および概要

これまでに述べたような背景をふまえて、本研究ではアミノ酸、あるいはその誘導体などを含む金属錯体モデル系を構築し、金属イオンの分子集積能力により得られた配位子間または分子間の各種の非共有性相互作用の詳細について、特に芳香環スタッキング相互作用を中心として検討した。本研究ではおもにX線結晶構造解析の手法を用いて芳香環スタッキングに対する情報を得るとともに、結晶中における分子間の新しい芳香環関与の相互作用について検討した。また、溶液中でのこれらの相互作用についての知見を得るために、近紫外部の差スペクトルを利用した電荷移動吸収帯の強度変化の検討などから溶液中での芳香環スタッキングの強さなどについても知見を得た。さらにこれらの実験的手法に加えて、結晶中および溶液中の錯体を取り巻く環境因子を除いた状態での構造と相互作用について新たに計算機科学の手法による検討を試みた。いずれの場合にも錯体の中心金属としてはおもに銅(II)を用いた。銅(II)は観測しやすいd-d吸収帯をもち、構造に関する情報が得られやすいと同時に、本研究で配位子として用いたアミノ酸や芳香性ジアミンとも容易に平面性の強い錯体を形成するため、相互作用に好都合な場を提供する。このような性質および銅(II)が生体内にも多く含まれている事実から、銅(II)は本研究に非常に適している。

第2章では、配位子として芳香環残基を有するジペプチドと芳香性ジアミンを用いた錯体の合成、構造、溶液平衡などについて検討した。ここでは銅(II)錯体の溶液平衡の解析からジペプチド芳香環残基の性質が分子内スタッキングの強さにどのように影響を与えるか、またその結果として錯体の安定度はどのような変化を示すかについて検討した。また、中心金属としてパラジウム(II)、銅(II)を用いてそれぞれのペプチド錯体を合成し、これらの錯体の結晶構造を明らかにすることによって、分子内スタッキングの様式を検討した。

第3章では芳香環側鎖にハロゲンなどの置換基を導入したアミノ酸を用いて

三元銅(II)錯体を合成し、分子内スタッキングにあたるこれら置換基の影響を検討した。いくつかのフェニルアラニン誘導体について、溶液中での銅(II)錯体の吸収スペクトルを測定して溶液中での構造について検討するとともに、芳香性ジアミンを含む銅(II)混合配位子錯体を合成し、その結晶構造とこれに与える置換基の影響についても検討した。

第4章ではいずれも生体系において重要なアミノ酸であるL-トリプトファンと、5-ヒドロキシ-L-トリプトファンを用いて三元銅(II)錯体を合成し、分子内スタッキングについて検討した。トリプトファンは必須アミノ酸の中で最も大きな芳香環を有するアミノ酸であり、その側鎖インドール環は生体関連複素環の中でも電子密度の高い芳香環であるため、生体系では電子伝達やスタッキングによる構造安定化などに重要な役割を果たしているものと考えられている。この章では水溶液の吸収スペクトル挙動について検討し、さらにそれぞれの配位子について芳香性ジアミンとの三元銅(II)錯体を合成した。

第5章では第4章に関連して、インドールまたはその誘導体を用いた分子間スタッキングについて銅(II)-芳香性ジアミン-アミノ酸錯体との会合体形成を中心として、その単離、構造解析を試みるとともに、スペクトル挙動についても検討した。吸収スペクトルの測定から分子間スタッキングの強さを見積り、スタッキング形成に対する銅(II)錯体の配位子、および非配位他分子の種類による影響を検討した。

第6章ではここまでの研究をふまえて、計算機科学の手法による芳香環スタッキングへの新しいアプローチを試み、*ab initio*分子軌道計算や構造最適化などを行なった。計算には比較的新しい計算法である密度汎関数法を用い、これまで十分な理論的検討のなされていない非共有性相互作用について考察を試みた。

以下の各章においてこれらの詳細を論じる。

1.3 配位子の構造と略号

試薬類は特に記述のない限り、特級試薬を用いた。配位子として用いた化合物の構造、および本論文における略称は図1-5のとおりとした。

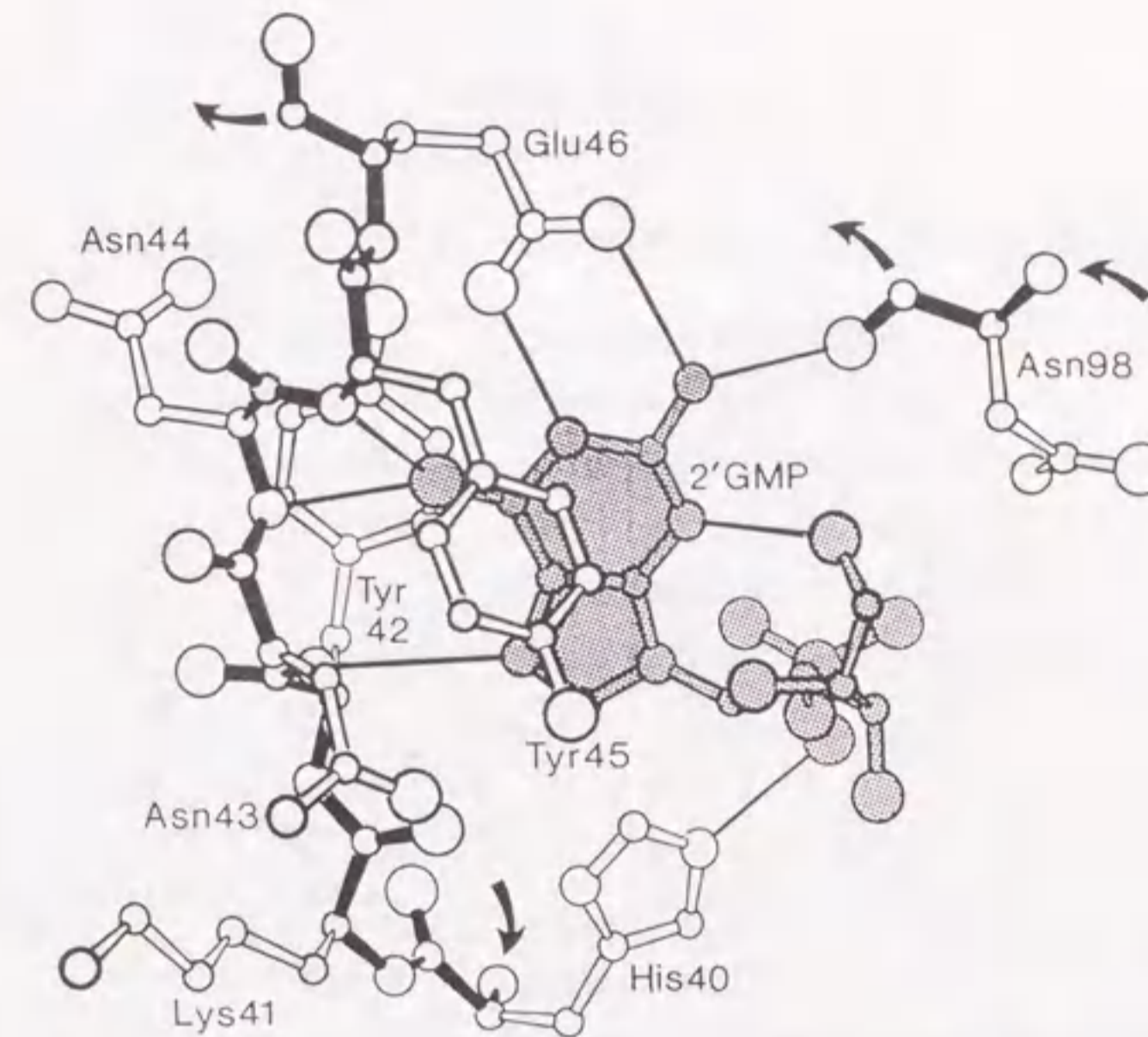


図1-1 RNaseT₁-2'-GMP会合体にみられる活性部位近傍の構造¹³⁾

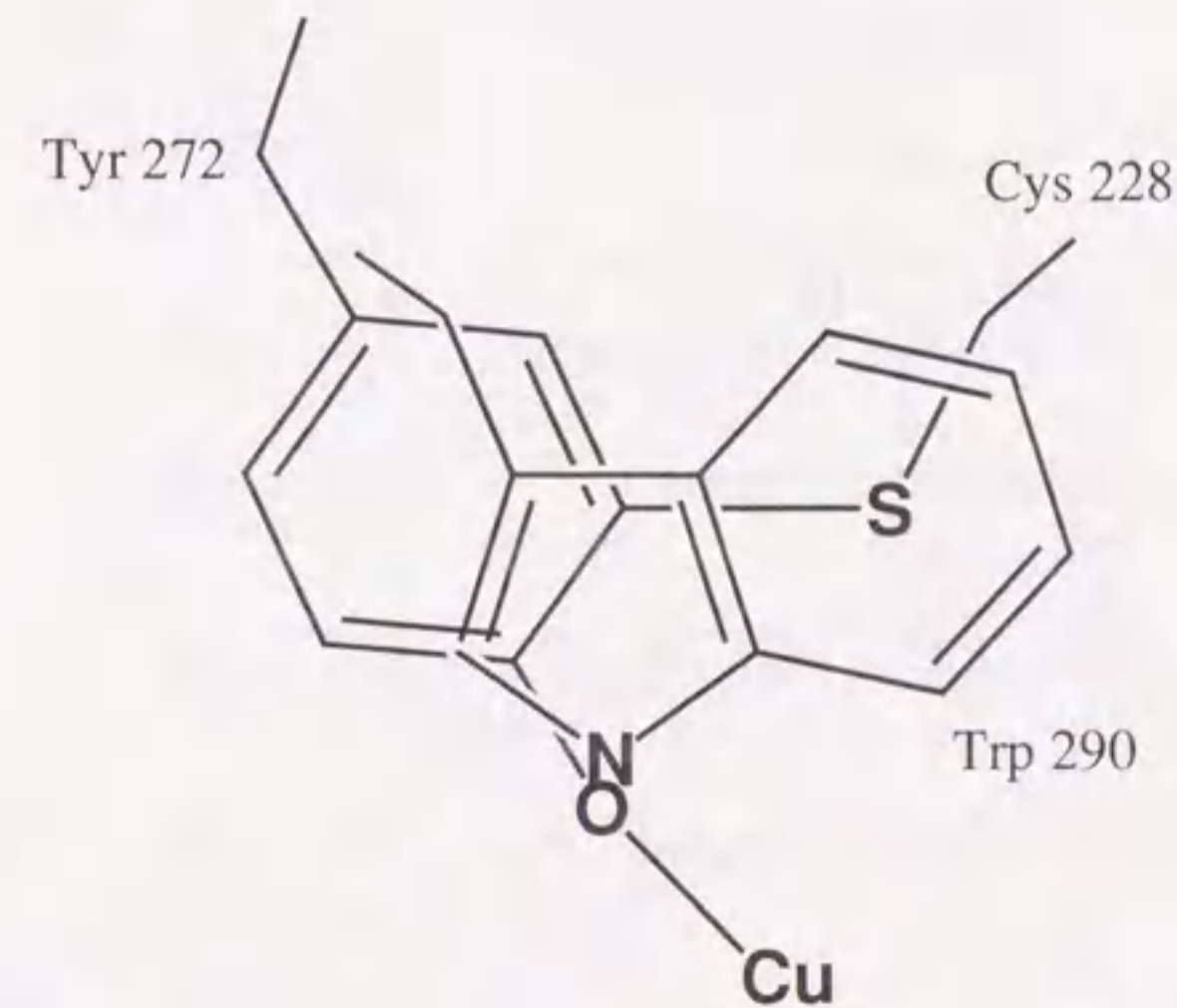


図1-2 Galactose Oxidaseの活性部位近傍にみられる芳香環スタッキング¹⁹⁾

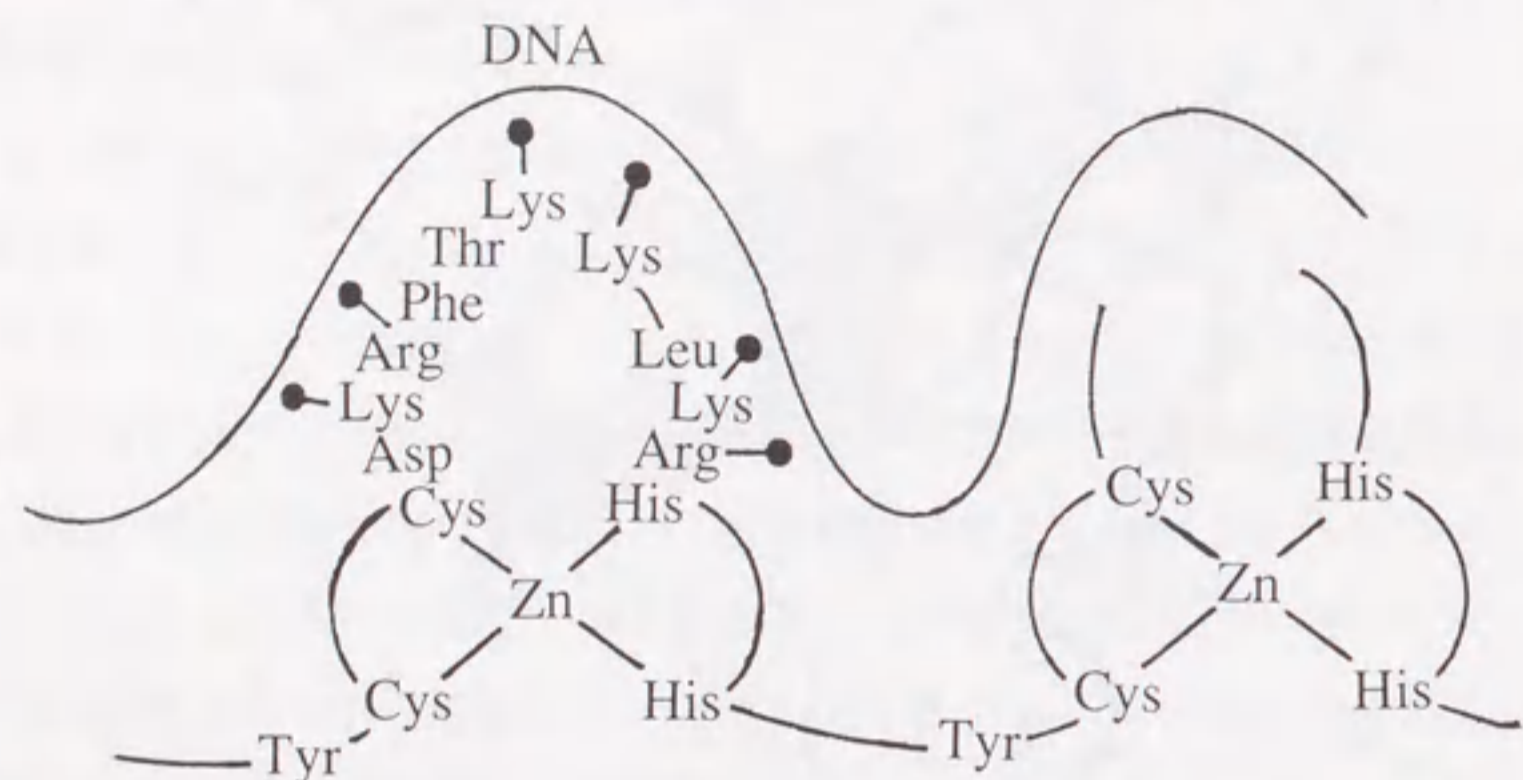


図1-3 亜鉛フィンガー-DNA会合体の認識部位模式図^{2a)}

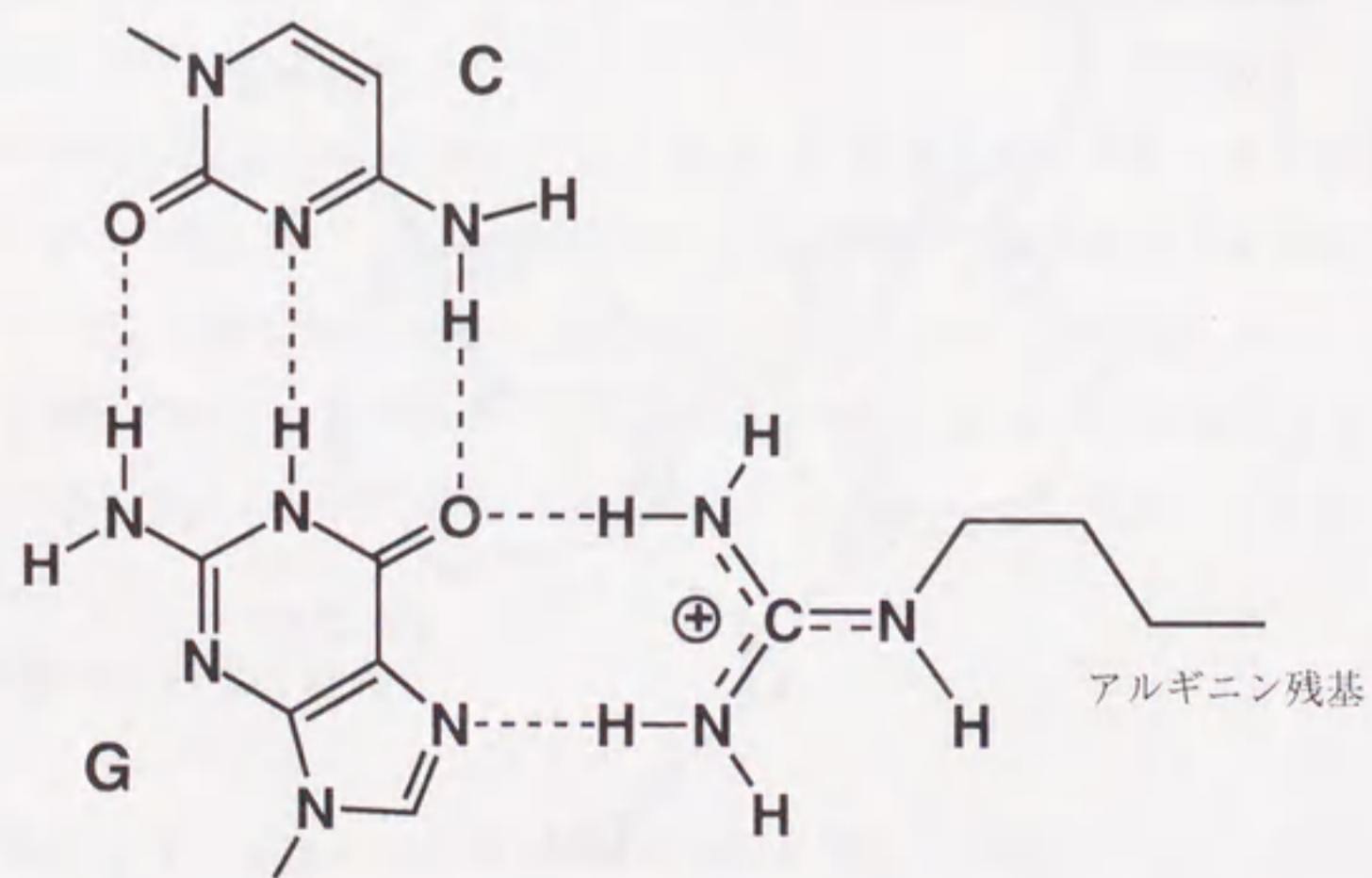
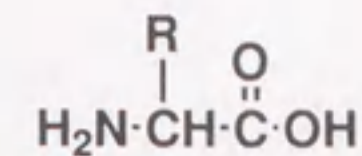


図1-4 亜鉛フィンガーにみられる水素結合による分子認識^{2b)}

アミノ酸



R = -CH₃ alanine (Ala)

R = -CH₂- X p-substituted phenylalanines (XPhe)

X = -H phenylalanine (Phe)

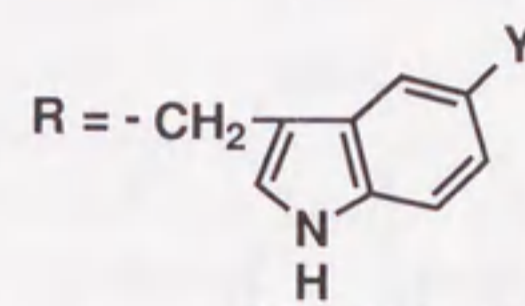
X = -OH tyrosine (Tyr)

X = -NO₂ p-nitrophenylalanine (NO₂Phe)

X = -NH₂ p-aminophenylalanine (NH₂Phe)

X = -I p-iodophenylalanine (IPhe)

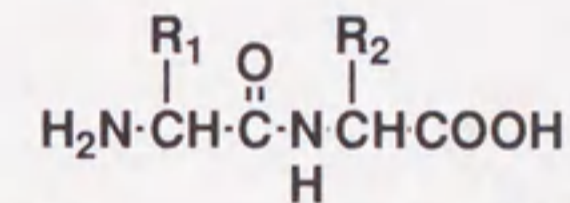
X = -Br p-bromophenylalanine (BrPhe)



Y = -H tryptophan (Trp)

Y = -OH 5-hydroxytryptophan (Htrp)

ペプチド



R₁ = R₂ = -H glycylglycine (gly-gly)

R₁ = -CH₂-

; R₂ = -H tyrosylglycine (tyr-gly)

; R₂ = -CH₃ tyrosylalanine (tyr-ala)

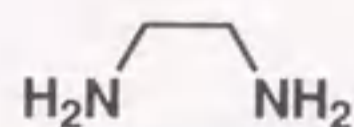
; R₂ = -CH₂- tyrosylphenylalanine (tyr-phe)

; R₂ = -CH₂- tyrosyltyrosine (tyr-tyr)

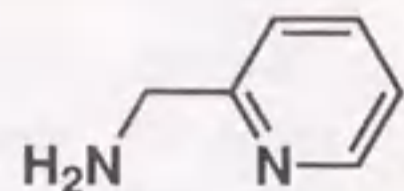
; R₂ = -CH₂-

図1-5(a) 配位子などの構造と略号

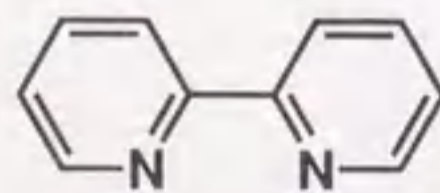
ジアミン類



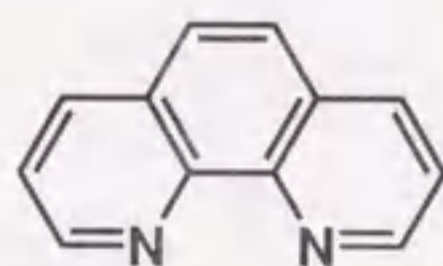
ethylenediamine (en)



2-aminomethylpyridine (ampy)

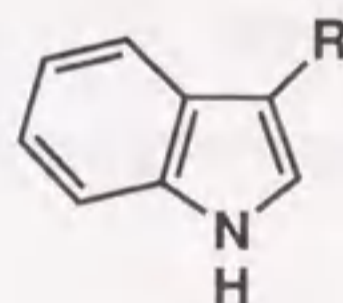


2,2'-bipyridine (bpy)



1,10-phenanthroline (phen)

インドール誘導体



R = -H

indole (IN)

R = -CH₂OH

3-indolemethanol (IM)

R = -CH₂COOH

3-indoleacetic acid (IA)

R = -CH₂CH₂COOH

3-indolepropionic acid (IP)

R = -CH₂CH₂NH₂

tryptamine (TR)

図1-5(b) 配位子などの構造と略号

引用文献

- (1) (a) D. W. Christianson and W. N. Lipscomb, *Acc. Chem. Res.*, **22**, 62(1989). (b) H. Kim and W. N. Lipscomb, *Biochemistry*, **29**, 5546(1990).
- (2) (a) J. Miller, A. D. McLachlan, and A. Klug, *EMBO J.*, **4**, 1609(1985). (b) N. P. Pavletich and C. O. Pabo, *Science*, **252**, 809(1991). (c) A. Klug, *Nature*, **365**, 486(1993). (d) Y. Kim, J. H. Geiger, S. Hahn, and P. B. Sigler, *Nature*, **365**, 512(1993). (e) J. L. Kim, D. B. Nikolov, and S. K. Burley, *Nature*, **365**, 520(1993).
- (3) E. J. Frieden, *J. Chem. Educ.*, **52**, 754(1975).
- (4) (a) J. Rebek, Jr., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **29**, 245(1990), and references therein. (b) K. S. Jeong, T. Tjivikua, A. Muehldorf, G. Deslongchamps, M. Famulok, and J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 201(1991).
- (5) (a) J. Rebek, Jr., *J. Heterocyclic Chem.*, **27**, 111(1990), and references therein. (b) J. S. Nowick, Q. Feng, T. Tjivikua, P. Ballester, and J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8831(1991).
- (6) J. de Mendoza and J. Rebek, Jr., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31**, 61(1992).
- (7) (a) K. Kurihara, K. Ohto, Y. Tanaka, Y. Aoyama, and T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 444(1991). (b) Y. Kikuchi, Y. Tanaka, S. Sutarto, K. Kobayashi, H. Toi, and Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10302(1992). (c) K. Kobayashi, Y. Asakawa, Y. Kato, and Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10307(1992).
- (8) (a) Y. Kuroda, T. Hiroshige, T. Sera, Y. Shiroyiwa, H. Tanaka, and H. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 1912(1989). (b) Y. Kuroda, T. Sera, and H. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 2793(1991). (c) Y. Aoyama, A. Yamagishi, M. Asagawa, H. Toi, and H. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4076(1988).
- (9) (a) C. F. Naumann and H. Sigel, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 2750(1974). (b) K. H. Scheller, F. Hofstetter, P. R. Mitchell, B. Prijs, and H. Sigel, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 247(1981). (c) H. Sigel and R. B. Martin, *Chem. Rev.*, **82**, 385(1982). (d) H. Sigel, R. Malini-Balakrishnan, and U. K. Häring, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5137(1985). (e) S. S. Massoud and H. Sigel, *Inorg. Chem.*, **27**, 1447(1988). (f) H. Sigel, R. Tribolet, and O. Yamauchi, *Comments Inorg. Chem.*, **9**, 305(1990).
- (10) (a) O. Yamauchi and A. Odani, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 391(1981). (b) O. Yamauchi, *J. Mol. Catal.*, **23**, 255(1984). (c) H. Masuda, A. Odani, T. Yamazaki, T. Yajima, and O. Yamauchi, *Inorg. Chem.*, **32**, 1111(1993).
- (11) (a) O. Yamauchi, K. Tsujide, and A. Odani, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 659(1985). (b) O. Yamauchi and A. Odani, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5938(1985). (c) O. Yamauchi and A. Odani, *Inorg. Chim. Acta*, **100**, 165(1985). (d) A. Odani, S. Deguchi, and O. Yamauchi, *Inorg. Chem.*, **25**, 62(1986). (e) H. Masuda, T. Sugimori, A. Odani, and O. Yamauchi, *Inorg. Chim. Acta*, **180**, 73(1991). (f) O. Yamauchi, A. Odani, and H. Masuda, *Inorg. Chim. Acta*, **198-200**, 749(1992). (g) T. Sugimori, K.

- Shibakawa, H. Masuda, A. Odani, and O. Yamauchi, *Inorg. Chem.*, **32**, 4951(1993).
- (12) (a) S. K. Burley and G. A. Petsko, *Science*, **229**, 23(1985). (b) S. K. Burley and G. A. Petsko, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7995(1986).
- (13) (a) J. Martinez-Oyanedel, H.-W. Choe, U. Heinemann, and W. Saenger, *J. Mol. Biol.*, **222**, 335(1991). (b) R. Arni, U. Heinemann, R. Tokuoka, and W. Saenger, *J. Biol. Chem.*, **263**, 15358(1988). (c) U. Heinemann and W. Saenger, *Nature*, **299**, 27(1982).
- (14) A. Jasanoff, M. Kochoyan, E. Fraenkel, J. P. Lee, and M. A. Weiss, *J. Mol. Biol.*, **225**, 1035(1992).
- (15) (a) C. A. Hunter and J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 5525(1990). (b) C. A. Hunter, J. Singh, and J. M. Thornton, *J. Mol. Biol.*, **218**, 837(1991). (c) C. A. Hunter, *J. Mol. Biol.*, **230**, 1025(1993).
- (16) (a) M. Levitt and M. F. Perutz, *J. Mol. Biol.*, **201**, 751(1988). (b) A. V. Muehldorf, D. V. Engen, J. C. Warner, and A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 6561(1988). (c) J. L. Atwood, F. Hamada, K. D. Robinson, G. W. Orr, and R. L. Vincent, *Nature*, **349**, 638(1991). (d) S. Suzuki, P. G. Green, R. E. Bumgarner, S. Dasgupta, W. A. Goddard III, and G. A. Blake, *Science*, **257**, 942(1992). (e) D. A. Rodham, S. Suzuki, R. D. Suenram, F. J. Lovas, S. Dasgupta, W. A. Goddard III, and G. A. Blake, *Nature*, **362**, 735(1993).
- (17) (a) H. Pelletier and J. Kraut, *Science*, **258**, 1748(1992). (b) D. N. Beratan, J. N. Onuchic, J. R. Winkler, and H. B. Gray, *Science*, **258**, 1740(1992).
- (18) P. Nordlund, B.-M. Sjöberg, and H. Eklund, *Nature*, **345**, 593(1990).
- (19) N. Ito, S. E. V. Phillips, C. Stevens, Z. B. Ogel, M. J. McPherson, J. N. Keen, K. D. S. Yadav, and P. F. Knowles, *Nature*, **350**, 87(1991).

第2章 側鎖に芳香環残基を有するジペプチド含有三元金属錯体の構造と溶液中の挙動

2.1 緒言

生体関連物質の中でもアミノ酸やペプチド、ヌクレオチド類は、その基本骨格であるアミノ基やカルボキシル基、芳香性イミン部分などが容易にキレート配位子として機能し得る。これらを用いて混合配位子錯体を合成し、配位子間相互作用に関する知見を得ることは金属錯体を用いたモデル研究を進める上で基本となる。このような観点から、これらの配位子を用いた金属錯体についての研究はこれまでも多く行われている¹⁾。また側鎖に芳香環を有するアミノ酸と芳香性ジアミンを組み合わせることによって、錯体の分子内での芳香環スタッキング相互作用を形成させ、生体内における芳香環の存在意義などに関する知見を得ることができる。山内らはN末端にチロシンを有するジペプチドを配位子とするパラジウム(II)を中心金属とした三元系について、¹H-NMRスペクトルなどの解析により溶液中での分子内芳香環スタッキングの存在を明らかにした²⁾。N末端にチロシンを有するペプチドは生体内においてエンケファリンやエンドルフィンなどの多くのオピオイドペプチドのN末端の構造として知られている³⁾。チロシンは疎水的な部分である芳香環と親水的な部分であるOH基を有する両親媒性の側鎖を持っており、このような性質がオピオイドペプチドなどの生体系での機能に重要であると考えられる。また最近ではチロシンが金属酵素の活性中心近傍において、金属結合部位となり^{4a)}、あるいはラジカルとなって反応に役立っているとの報告もある^{4b,c)}。このような生体系におけるチロシンの重要性に着目し、この章では配位子としてN末端にチロシンを有するジペプチド(L)を用いた系について、芳香性ジアミン(DA)を含む三元金属錯体の合成および溶液中での錯体の挙動について検討した。

2.2 実験

2.2.1 試薬

チロシン含有ジペプチドのうちL-tyr·D-phe, L-tyr·L-/D-tyr, L-tyr·L-/D-trpについては既知の方法により当研究室で合成したものをを用いた。その他のペプチドについてはすべてSigmaより購入したものをを用いた。

2.2.2 錯体の合成

a) [Cu(phen)(L-tyr·gly)] \cdot 3H $_2$ O(1)の合成 Cu(NO $_3$) $_2$ ·3H $_2$ O (0.5mmol, 121mg)とphen(0.5mmol, 99mg)を少量のメタノールを加えた水に溶かし、この溶液に2当量のNaOHで溶解させたL-tyr·gly (0.5mmol, 119mg)を攪拌しながら加えた。得られた溶液を析出物を生じない程度に減圧濃縮し、室温で数週間放置すると緑青色の微細結晶を得た。水から再結晶し、X線結晶構造解析に適当な大きさの結晶を得た。

b) [Pd(bpy)(L-tyr·gly)] \cdot 3H $_2$ O(2)の合成 PdCl $_2$ (0.5mmol, 89mg)に2当量のHClを加え、温めながら十分に攪拌して完全に溶解させた。この溶液にL-tyr·gly(0.5mmol, 119mg)を加え、一晩攪拌したのち溶液のpHを中性付近に調整した。この溶液にごく少量のメタノールに溶解させたbpy(0.5mmol, 78mg)を加え、再び一晩攪拌した。得られた溶液を減圧濃縮して室温で数日放置すると、淡黄色の稜面状結晶が析出した。結晶はX線回折の測定に適していたのでそのまま再結晶せずに測定に用いた。

2.2.3 スペクトル測定

吸収スペクトルおよびCDスペクトルの測定にはCu-DA-Lの三元系に、NaOHを1当量加えた溶液と2当量加えた溶液について、1mm~50mmの石英セルを適宜使用して測定した。試料溶液の濃度は2mM(M=mol dm $^{-3}$)とした。可視紫外吸収スペクトルの測定には島津UV-3101PC分光光度計を、CDスペクトルの測定には日本分光J-40CS自記円二色分散計をそれぞれ用いた。

2.2.4 pH滴定および溶液平衡の解析

ペプチドを配位子とする金属錯体形成の過程ではプロトンの放出を伴うので、このような錯形成反応は、配位子に対するプロトンと金属イオンとの競争反応と考えられる。pH滴定法は錯形成に伴うプロトンの放出、つまりpH変化が起こる系において適用可能であり、配位子のみの系と、配位子と金属イオンを含む系とのpH変化を比較することで、錯体の生成の割合を知ることができる。以下に実験の手順を示す。

pH滴定の実験に用いたアルカリ、および硝酸銅(II)水溶液はそれぞれ次のように調製した。炭酸イオンを含まない0.1M水酸化カリウムを窒素雰囲気下で調製し、一定時間乾燥したJIS標準試薬のフタル酸水素カリウムを用いて濃度を標定した。0.01M硝酸銅(II)はJIS標準試薬の金属亜鉛を一次標準として、EDTAを用いたキレート滴定により濃度標定した。pHの測定は、Beckman 39314 ガラス電極とBeckman 39419 ダブルジャンクション比較電極を接続したBeckman pH71を、NBS標準緩衝液(pH 4.008, 7.413, 9.180)で校正して使用した。pHメーターの読み(pH $_M$)と $-\log[H]$ との差は既報⁵⁾に従いイオン強度(I)=0.1M(KNO $_3$)⁶⁾で0.068であるとした。pH滴定は25°C \pm 0.05°Cにおいて、窒素雰囲気下で行なった。

三元系錯体の総安定度定数は一般に次式で表される(電荷は省略):

$$p\text{Cu} + q(\text{DA}) + r(\text{L}) + s\text{H} \xrightleftharpoons{\beta_{pqrs}} \text{Cu}_p(\text{DA})_q(\text{L})_r\text{H}_s$$
$$\beta_{pqrs} = \frac{[\text{Cu}_p(\text{DA})_q(\text{L})_r\text{H}_s]}{[\text{Cu}]^p[\text{DA}]^q[\text{L}]^r[\text{H}]^s}$$

ここでp, q, r, sはそれぞれCu, DA, L, Hの成分数であり、sが負の場合は水酸化物イオンがその絶対値の数だけ含まれることを示す。

安定度定数の計算は金沢大学大型計算機センターFACOM M-170Fおよび名古屋大学大型計算機センターFACOM M-680を用いて非線形最小二乗法計算プログラムSUPERQUAD⁷⁾によりおこなった。

2.2.5 X線結晶構造解析

それぞれの結晶についての結晶学データを表2-1に示した。X線回折データの測定は錯体1については理学電機AFC-5R四軸型単結晶自動回折装置を、錯体

2についてはEnraf-Nonius CAD4四軸型単結晶自動X線回折装置を用いた。錯体1についてはキャピラリーに封入して測定した。精密な格子定数は25個の適当な強度を持った反射を用いて、最小二乗法により決定した。標準反射の強度は錯体1については150反射ごとに、錯体2については2時間ごとに測定したが、測定の開始時から、終了時までにはその強度減少は2%以内であった。それぞれLorentz因子と偏光因子の補正を行なったが、吸収効果については結晶が小さかったので補正しなかった。

いずれの構造も重原子法により解析し、非水素原子には異方性温度因子を適用し、さらに異常分散による補正を加えて、ブロック対角化近似最小二乗法で精密化した。最小にした関数は、 $\Sigma w(F_o - F_c)^2$ ($w^{-1} = (\sigma^2(F_o)) + (0.015F_o)^2$)である。異常分散項と原子散乱因子はInternational Tables for X-ray Crystallography⁸⁾の数値を用いた。水素原子は差フーリエ図から位置を決定し、等方性温度因子を用いて精密化した。最終R値はそれぞれ0.031(1)、0.025(2)であった。最終パラメータを用いたD合成では、いずれの錯体も金属原子の周辺を除いて余分のピークは認められなかった。計算は分子科学研究所大型計算機センターのHITAC M-680Hコンピュータを用いて、構造解析プログラムUNICS III⁹⁾により行なった。

2.3 結果

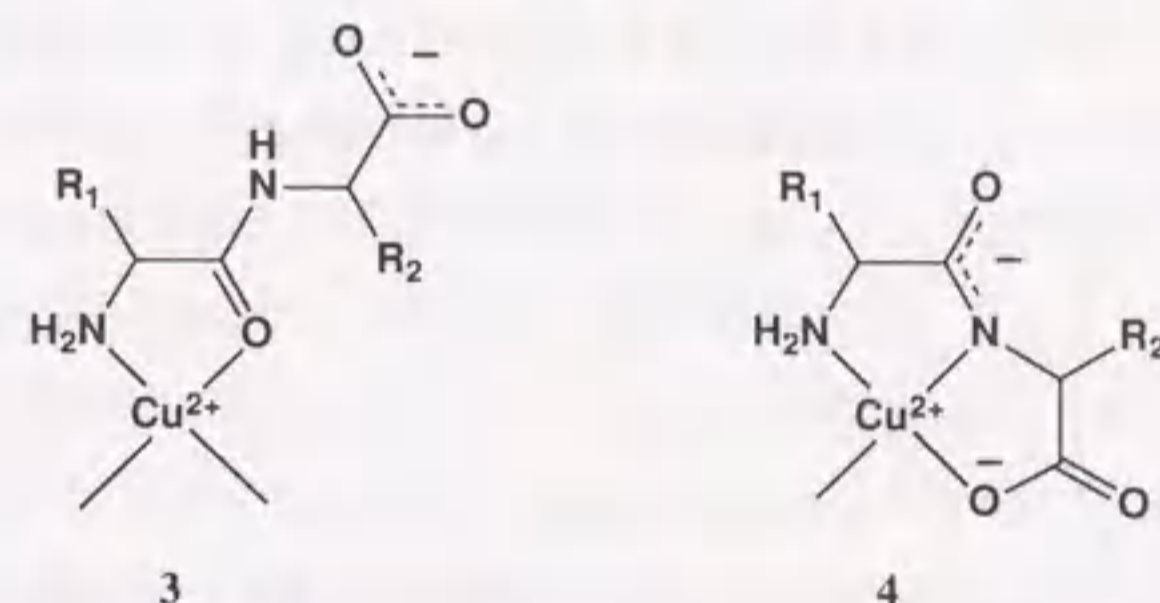
2.3.1 pH変化に伴うスペクトル変化

Cu-phen-L-tyr-gly三元系のpH変化に伴う可視吸収スペクトル変化を図2-1に示した。また各種ペプチドについての吸収スペクトルデータを表2-2に示した。pH6~7の領域ではいずれの系についても620nm付近に平面4配位銅(II)錯体に典型的なd-d遷移に基づく吸収極大が認められた。ジアミンとして芳香性ジアミンを含む系では、pH8.3~9.4の領域で、軸方向に配位子を有する5配位錯体に特徴的な850nm付近のショルダーが現れた。ジアミンとしてenを含む系ではpH>8の領域でもショルダーが現れないことから、この系ではこのpH領域で平面から4つの窒素原子が配位した平面4配位錯体であると考えられる。近接効果によるCDスペクトルはいずれの系についてもpH6~7では600nm付近のd-d領域に負の極大を示した。pH>9の領域では570nm付近に負の極大が認められたほか、L-tyr-D-Xを含む系

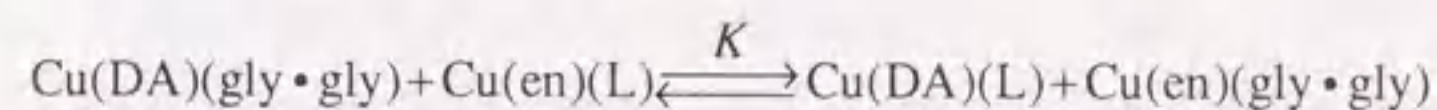
では600nmよりも長波長領域にも極大が出現し、pH変化にともなって構造変化が起こっている可能性が示唆された(表2-3)。

2.3.2 溶液平衡の解析に基づく銅(II)錯体の構造と安定度の検討

配位子(ジアミン、ジペプチド)、銅(II)-配位子二元系、銅(II)-ジアミン-ジペプチド三元系のそれぞれについて、25°C、I=0.1M(KNO₃)の条件下でpH滴定を行い、得られた二元系および三元系錯体の安定度定数を表2-4、5に示した。またCu-bpy-L-tyr-L-phe系について、銅(II)の総濃度(1mM)を100%として安定度定数の値から計算した錯体種の存在率のpH依存性を図2-2に示した。ここで三元錯体種Cu(DA)(L)(3)とLのアミド窒素が脱プロトン化したCu(DA)(LH₁)(4)はそれぞれ次のスキームに示した配位様式をとり、3はpH5~8の領域で、4はpH8~10の領域でそれぞれ主として存在する錯体種であると考えられる。



三元錯体の安定度定数は、それぞれの銅(II)-配位子二元錯体の安定度の大きさによって大きく左右されるため、この安定度を直接比較して三元錯体の形成しやすさやスタッキングの強さを評価することはできない。そこで二元錯体の安定度の影響を除去して安定度定数の比較を行なうことを目的として、Cu(DA)(L)錯体においてのみスタッキング相互作用が可能である次に示すような錯体種を含む仮定の平衡定数log Kを求め、その比較により芳香性ジアミンとペプチド残基芳香環とのスタッキング相互作用による三元錯体の安定化を評価した(電荷省略):



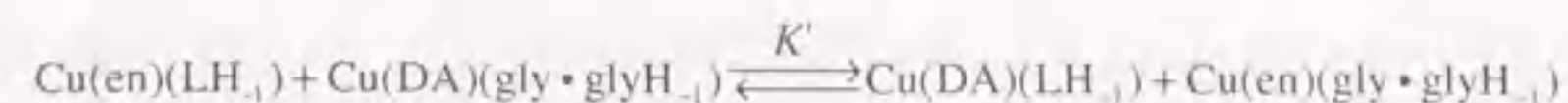
この平衡式において、各項の銅(II)に対する配位環境はほぼ同一であり、また右辺

第一項は分子内相互作用を形成し得る錯体種であり、他の3つの項にはこのような分子内相互作用は期待できない。相互作用による安定化がない場合のこの仮想平衡の平衡定数 $K=1$ とすると、 K は分子内芳香環スタッキングによる安定化を反映している。この $\log K$ 値はそれぞれの三元錯体の安定度定数から、次式で求められる。

$$\log K = \log \beta_{\text{Cu(DA)(L)}} + \log \beta_{\text{Cu(en)(gly}\cdot\text{gly)}} - \log \beta_{\text{Cu(DA)(gly}\cdot\text{gly)}} - \log \beta_{\text{Cu(en)(L)}}$$

ここで $\beta_{\text{Cu(DA)(L)}}$ は表2-5の β_{1111} または β_{1110} に対応する。 $\log K$ 値はDAとLとの間に相互作用がない場合には0であり、 $\log K$ 値が大きいほどスタッキングによる安定化が大きいことになり、この値をスタッキングの安定度定数とみなすことができる。表2-5の $\log \beta_{pqrs}$ 値より計算によって得られた $\log K$ 値を表2-6に示した。Cu(DA)(L-tyr·L/D-X)三元系ではいずれの系も大きな正の $\log K$ 値を示した。それぞれの値を比較してみると、C末端がL-アミノ酸の場合よりもD-アミノ酸である場合の方が $\log K$ 値が大きくなっており、C末端がL-アミノ酸の場合には、C末端の側鎖にalaやglyのような小さい側鎖を持つものが、芳香環のようなかさ高い側鎖を持つものよりも大きな $\log K$ 値を示した。一方、D-アミノ酸の中では側鎖芳香環面積の大きい方が、またジアミンの芳香環面積の大きい方がより大きな $\log K$ 値を示した。特にペプチドとしてL-tyr·D-trpを含む系では、 $\log K$ 値がDAがbpyのときに2.13、phenのときに2.35と他の系に比べて特に大きな値を示した。このことはC末端D-trpの側鎖インドール環が、三元錯体の安定化に寄与していることを示している。

一方、より高いpH領域(pH>8)ではジアミンとして芳香性ジアミンを含む三元錯体Cu(DA)(LH₁)ではアミド基が脱プロトン化したペプチド(LH₁)が平面3座に配位し(4)、ジアミンが平面から1座、軸方向から1座で配位した5配位構造をとること、またジアミンとしてenを含む系ではenの二つのN原子と、ペプチドのアミノ基窒素と脱プロトン化したアミド窒素が平面から配位した平面4配位構造をとることが2.3.1で述べた吸収スペクトル測定の結果から明らかである。Cu(DA)(LH₁)系についても芳香環スタッキングによる安定化の評価を行なうために、Cu(DA)(L)系と同様に次のような平衡式を仮定してその平衡定数 $\log K'$ を定義した(電荷省略)：



$\log K$ と同様に、 $\log K'$ 値はそれぞれの三元錯体の安定度定数から、次式で求められる。

$$\log K' = \log \beta_{\text{Cu(DA)(LH}_1\text{)}} + \log \beta_{\text{Cu(en)(gly}\cdot\text{glyH}_1\text{)}} - \log \beta_{\text{Cu(DA)(gly}\cdot\text{glyH}_1\text{)}} - \log \beta_{\text{Cu(en)(LH}_1\text{)}}$$

ここで、 $\beta_{\text{Cu(DA)(LH}_1\text{)}}$ などは β_{1110} または β_{1111} に対応する。この式より得られた $\log K'$ 値を表2-7に示した。配位環境が異なるため K と K' を単純に比較することはできないが、 $\log K'$ 値は同じ系についての $\log K$ 値に比べて総じて小さな値を示している。またDAがbpyの場合とphenとの場合で $\log K'$ 値に大きな差は見られなかった。一方、 $\log K$ 値の場合と異なり、L-tyr·L-Xを含む系の $\log K'$ 値の方がL-tyr·D-Xを含む系の $\log K'$ 値よりも大きな値を示したことから、配位子間相互作用の三元錯体安定化への寄与は平面4配位錯体と四角錐型5配位錯体とで異なると考えられる。

2.3.3 [Cu(phen)(L-tyr·gly)]3H₂O(1)の結晶構造

構造解析の結果明らかになった錯体1の分子構造を図2-3に、単位格子中での結晶構造を図2-4に、各原子の原子座標を表2-8に、原子間距離を表2-9に、結合角を表2-10にそれぞれ示した。錯体1は銅(II)に対してペプチドが配位平面から3座で、phenが配位平面に垂直に2座で配位した、五配位四角錐型構造であった。この錯体の構造は既に構造解析されているCu(phen)(gly·gly)錯体¹¹⁾やCu(2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline)(gly·gly)錯体¹²⁾と同様の配位様式であった。銅(II)まわりの配位距離はそれぞれ平面配位方向についてはCu-N(1) = 1.892(6), Cu-N(2) = 2.020(6), Cu-N(3) = 2.009(6), Cu-O(1) = 2.028(5)Å、軸方向についてはCu-N(4) = 2.224(6)Åであり、これまでに構造が明らかにされている錯体における値とよい一致を示した¹¹⁻¹⁴⁾。一方、銅(II)の配位平面に対するphenの傾きに注目すると、錯体1ではN(2)-Cu-N(4) = 107.5°, O(1)-Cu-N(4) = 92.7°であり、それぞれCu(phen)(gly·gly)錯体にみられる98.7°, 96.2°と比較して軸配位原子がC末端側に傾いていることを示していた。配位平面を形成している原子は0.16Åの範囲

内で平面内にあり、この平面とphenとの二面角は79.2°であった。銅(II)原子は配位平面から軸配位子であるN(4)の方向へ0.17Åだけうきあがっていた。L-tyr·glyのN末端側鎖フェノール環は、銅(II)配位平面に対して垂直に配位したphen環と平均平面間距離3.61Å、22.3°の傾きで分子内スタッキングをしていた。二つの芳香環の間で最も近い原子間(C(8)とC(12))の距離は3.74Åであった。このスタッキングの平均平面間距離は、配位平面に平行にスタッキングしているCu(bpy)(L-Tyr)ClO₄錯体^{13a)}や、Cu(phen)(L-Trp)ClO₄錯体^{13b)}にみられる分子内スタッキングの平均平面間距離よりも大きかった。

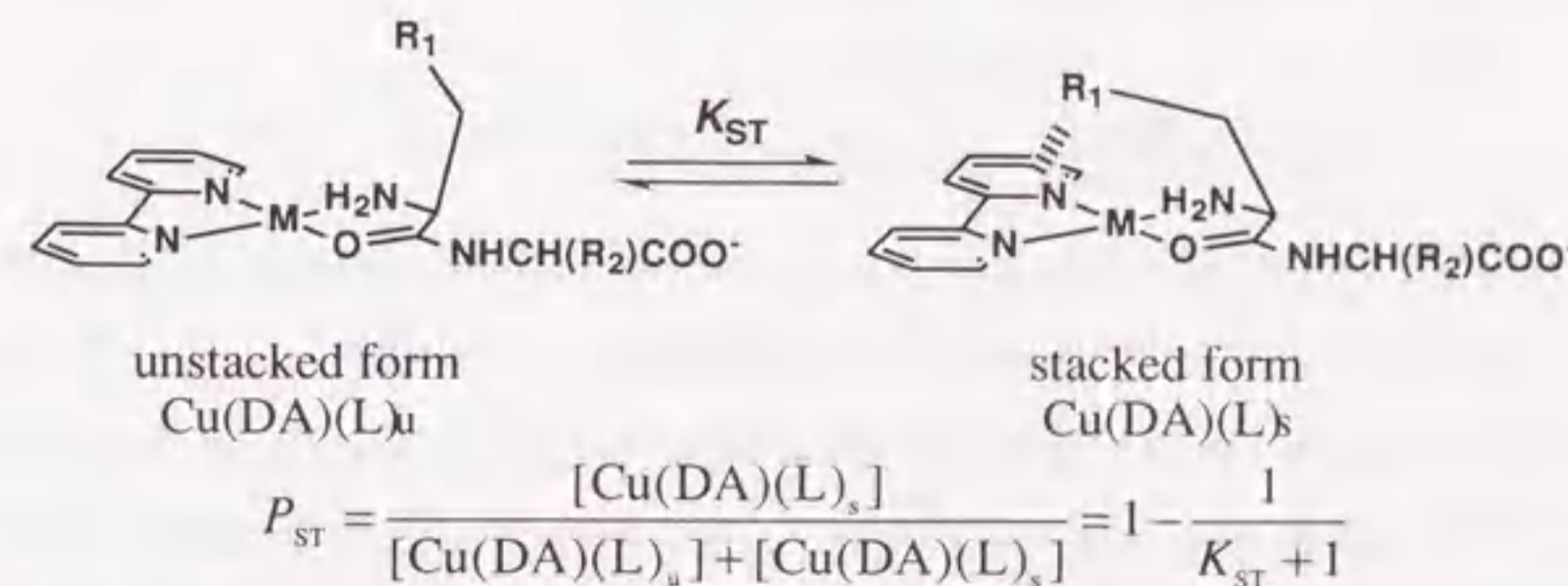
2.3.4 [Pd(bpy)(L-tyr·gly)]3H₂O(2)の結晶構造

構造解析の結果明らかになった錯体2の分子構造を図2-5に、錯体周辺の水素結合の様子を図2-6に、各原子の原子座標を表2-11に、原子間距離を表2-12に、結合角を表2-13にそれぞれ示した。錯体2はパラジウム(II)に対してL-tyr·glyがアミノ基と脱プロトン化したペプチド窒素で配位し、bpyが平面から配位した、平面4配位構造をとっていた(図2-5)。パラジウム(II)と窒素の結合距離はそれぞれPd-N(1)=2.010(3)Å, Pd-N(2)=2.008(3)Å, Pd-N(3)=2.030(3)Å, Pd-N(4)=2.052(3)Åであり、これまでに報告されている同様の平面4配位型パラジウム(II)錯体の場合の結合距離とよく一致していた¹⁴⁾。C末端のカルボキシル基は脱プロトン化しており、パラジウム(II)には配位していないが、隣接する分子のフェノールOH基と水素結合していた(O(1)⋯O(4)=2.635(4)Å)(図2-6)。N末端側鎖のフェノール環は配位平面とほぼ平行に位置し、分子内でbpyとスタッキングしていた。その平均平面間距離は3.28Åであり、Cu(bpy)(L-Tyr)ClO₄錯体およびCu(phen)(L-Trp)ClO₄錯体にみられる分子内スタッキング距離(3.35Å, 3.51Å)よりも小さかった¹³⁾。また、パラジウム(II)を中心金属とする錯体2においてもこれら2つの銅(II)錯体と同様に金属-芳香環の接近が認められ、その距離はPdとC(6)の間で3.28Å、PdとC(7)の間で3.23Åであった。N末端側鎖フェノール環のC(9)原子は結晶中でbpy環のN(4)原子のほぼ真上に位置していた。これは水溶液中での¹H-NMRスペクトルに関する研究で示された結果とよく一致していた²⁾。

2.4 考察

2.4.1 平面4配位型ペプチド含有錯体における配位子間相互作用

pH 6~7の領域では錯体種の存在率のpH依存性から主に平面4配位錯体が存在し、かつペプチド結合の窒素が脱プロトン化していないこと、また可視部の吸収スペクトルにおいて850nm付近の5配位錯体に特徴的な吸収が認められないことから、ペプチドはアミノ基の窒素原子とペプチド結合のカルボニル酸素で配位し、さらにジアミンの二つの窒素原子が配位した平面4配位構造を形成しているものと考えられる。このような配位様式はこれまでに構造解析がなされ、分子内スタッキングの存在が示されている、ペプチド配位子がL-TyrやL-Trpなどのアミノ酸によって置き換えられた錯体の構造とほぼ同じ配位様式であると考えられる。またCu(DA)(L-Tyr)系やCu(DA)(L-tyram)系、Cu(DA)(L-tyramH₁)系のlog K, log K'値がほとんど同じであること(表2-6, 2-7)から、側鎖が同じであれば配位している部分がカルボニル基、カルボキシル基、または脱プロトン化したペプチド基のいずれであっても溶液中でのスタッキングによる安定化に相違はないと言える。このことから、Cu(DA)(L-tyr·gly)系においてlog K値がCu(DA)(L-tyram)系に比べて0.5程度大きい値を示す理由は、C末端の非配位カルボキシル基の水和による安定化の影響であると推定した。600nm付近のCD吸収の強度は溶液平衡の実験から計算されたlog K値や、次式で計算されるスタッキングしている種の存在確率(P_{ST})にほぼ比例していた。

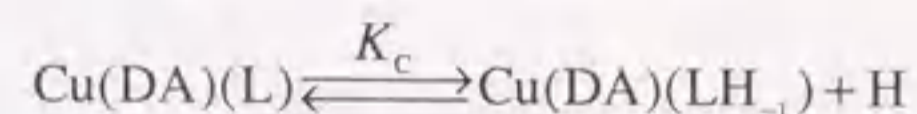


ここで、スタッキングによる安定化を示す平衡定数を $K = K_{ST} + 1$ と定義すると、 P_{ST}

$= 1 - 10^{-\log K}$ となり、 $\log K = 0$ のとき、 $P_{ST} = 0$ である。非共有結合によるおよその安定化エネルギーが8~20 kJ/molのとき、 $\log K \geq 2$ 、 $P_{ST} \geq 0.09$ となり、 $\log K$ 値とスタッキングしている割合 P_{ST} は非常によく対応している¹⁵⁾。この $\log K$ 値、 P_{ST} 値とCD強度が非常によく対応していること、またCD強度は側鎖のコンフォメーションの束縛の程度に左右されることから、スタッキングはペプチドの不斉中心である α -炭素周辺の配置を規制していると考えられ、すでにCD強度の異常性が指摘されているアミノ酸を含む系での知見と一致した。Cu(DA)(L-tyr·D-X)系の $\log K$ 値はCu(DA)(L-tyr·L-X)系の値に比べて全体に大きくなっており、とくにC末端残基がtrpである場合にはL-体とD-体とで1.0もの差が生じた。一方、Cu(DA)(L-tyr·L-X)系の $\log K$ 値は、同じジアミンとの組み合わせで比較すると、C末端のアミノ酸残基がかさ高い場合の方がC末端がalaなどの場合に比べて小さい値となる傾向を示した。これらの事実は平面4配位型の錯体種において、その自由度の大きさから錯体の安定度に影響を及ぼさないと考えられるC末端側鎖が、何らかの形で錯体の安定度に影響を与えていることを示している。

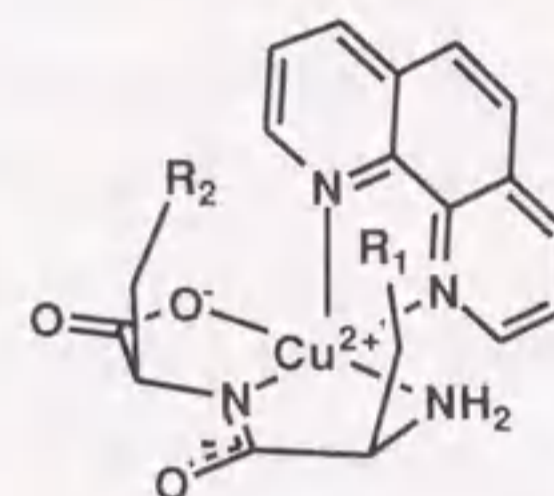
2.4.2 5配位型三元銅(II)錯体における配位子間相互作用

5配位型錯体が主に存在すると考えられる高いpH領域においても、分子内芳香環スタッキングによる安定化を安定度定数から見積もることができる。このpH領域においては平面型4N配位錯体と四角錐型錯体(3N1O配位平面を有する)とが共存すると考えられる。そこで四角錐型錯体の存在率を次式で定義される配位したペプチドの脱プロトン化の平衡定数から比較した。



得られた $-\log K_c$ ($\text{p}K_c$)値はCu-bpy-L-tyr·gly系について8.25、Cu-bpy-gly·gly系について7.83であった。これらの値は平面4配位構造をとるCu(im)₂(L-tyr·gly) (7.18)、Cu(im)₂(gly·gly) (6.16)と、軸方向に芳香族配位子を有する Cu(terpy)(L-tyr·gly) (8.58)、Cu(terpy)(gly·gly) (8.65) との中間の値を示していた。そこで5配位型錯体の存在率が $10^{\text{p}K_c}$ に比例するものと仮定すると、求められる存在率はCu-bpy-L-tyr·gly系について85%、Cu-bpy-gly·gly系について89%となる。他の三元系につい

ても、可視吸収スペクトルにおける850nm付近のピークの吸光係数に大きな差がみられないことから同様にほとんどが5配位型の錯体種であると考え、 $\log K$ 値は5配位型錯体の分子内スタッキングによる安定化を示すものであるとみなした。興味深いことに、 $\log K$ 値の傾向は $\log K$ 値の場合と異なり、C末端のアミノ酸がL-アミノ酸であるペプチドの方がD-アミノ酸であるペプチドより大きな $\log K$ 値を示し、C末端残基のコンフォメーションが錯体の安定化に寄与することを示している。この安定化の程度は側鎖芳香環の面積よりも、キラリティーに左右されていることから、ペプチドの2つの芳香環残基で配位平面に対して垂直に配位したジアミンをはさむような構造(5)をとって錯体を安定化していると考えられる。この構造による安定化は活性型ペプチド(L-tyr·L-tyrなど)で可能であり、メソ型(L-tyr·D-tyrなど)では期待できない。



5

2.4.3 配位様式の違いによるスタッキング構造の差異

錯体1にみられたような配位平面に対してほぼ垂直に位置する分子内芳香環スタッキングは、5配位型の錯体においても芳香環スタッキングによる安定化が存在することを示しており、これまでの平面4配位型錯体における結果とともに非常に興味深い。とくにこの構造では、ペプチドのフェノール環とジアミン環のどちらかがそれぞれを避けるように配位すれば、立体障害のほとんどない構造をとり得るにもかかわらず、それぞれが金属イオン周辺で同じ方向に配向し、分子内スタッキング構造を形成している。実際この構造においてはphen環がtyr側鎖を避けるように傾いていることが、Cu(phen)(gly·gly)錯体¹¹⁾などとの銅(II)周辺の結合角やねじれ角の比較から明らかである。これらのことは立体反発の効果よりも芳香

環スタッキングによる安定化の効果が配位子の配向に強く働いていることを示している。

一方、錯体1の分子内スタッキングの距離は3.61Åであり、この値は平面4配位型錯体にみられる分子内スタッキングの距離よりも若干大きくなっていた。また、log K値とlog K'値を比較してみると同じL、DAを含む系どうしではlog K値の方が大きくなっていた。これらのことは錯体1に見られた四角錐型5配位構造における分子内スタッキングは、平面4配位錯体にみられるものよりも相互作用の強さや錯体の安定化に対する寄与といった点で弱くなっているということを示している。錯体2の構造は配位原子は異なるものの、分子内スタッキングの形態としては溶液平衡などの実験から推定された平面4配位型錯体と同様であると考えられる。この構造では芳香環-芳香環のスタッキングと同時に、金属-芳香環の接近も確認されている。このような接近や金属-芳香環間の相互作用の可能性は、すでに溶液平衡や¹H-NMRにおける芳香環の誘起環電流効果による高磁場シフトなどの溶液中での構造に関する研究から知られており²⁾、この構造はこれを裏付けるものと考えられる。

本研究では、まず溶液平衡の解析結果から溶液中においても結晶構造にみられたようなスタッキング構造をとり、これが三元錯体の安定化に寄与していることが明らかになった。さらに、C末端のアミノ酸のキラリティにより安定度の差がみられ、平面4配位錯体ではC末端にD-芳香族アミノ酸をもつペプチドにおいて大きな安定化が認められた。本研究において得られた二つの結晶構造は、それぞれがペプチド含有三元系における分子内スタッキングの様式を示しており、さらに高度な配位子間相互作用を有する三元錯体を構築するうえで有用な基礎情報となる。また錯体1にみられたような配位子間相互作用による芳香性配位子の配位および配向の制御は、芳香環スタッキングが分子配向の固定に有効であることを示しており、生体系においても同様に有効な働きを持つものと考えられる。いずれの結晶構造も溶液中での挙動とも対応するものであり、溶液中での各種解析結果から推定された構造が、結晶構造とほぼ同じである例として興味深い。

表2-1 [Cu(phen)(L-tyr-gly)]3H₂O (1)および[Pd(bpy)(L-tyr-gly)]3H₂O (2)の結晶学データ

| | [Cu(phen)(L-tyr-gly)]3H ₂ O (1) | [Pd(bpy)(L-tyr-gly)]3H ₂ O (2) |
|---|---|---|
| Formula | CuO ₇ N ₄ C ₂₃ H ₂₄ | PdO ₇ N ₄ C ₂₁ H ₂₄ |
| Formula weight | 532.01 | 550.86 |
| Color | greenish blue | pale yellow |
| Crystal size / mm | 0.3 x 0.3 x 0.3 | 0.2 x 0.2 x 0.4 |
| Crystal system | orthorhombic | triclinic |
| Space group | <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ | <i>P</i> 1 |
| <i>a</i> / Å | 10.765(2) | 10.856(2) |
| <i>b</i> / Å | 22.074(3) | 8.114(1) |
| <i>c</i> / Å | 10.078(2) | 7.704(1) |
| <i>α</i> / deg | — | 81.58(1) |
| <i>β</i> / deg | — | 112.89(1) |
| <i>γ</i> / deg | — | 117.48(1) |
| <i>V</i> / Å ³ | 2394.8 | 554.2 |
| <i>Z</i> | 4 | 1 |
| <i>D_c</i> / g cm ⁻³ | 1.48 | 1.65 |
| <i>λ</i> / Å | 0.71073 (Mo <i>Kα</i>) | 0.71073 (Mo <i>Kα</i>) |
| <i>μ</i> / cm ⁻¹ | 9.61 | 8.73 |
| <i>F</i> (000) | 1100 | 280 |
| Scan method | <i>ω</i> -2 <i>θ</i> | <i>ω</i> -2 <i>θ</i> |
| 2 <i>θ</i> _{max} / deg | 60 | 60 |
| No. of refls. used | 2153 | 3244 |
| <i>R</i> | 0.061 | 0.025 |
| <i>R_w</i> | 0.066 | 0.031 |

表 2-2 Cu(II)-DA-L (1:1:1)系に関する吸収スペクトルデータ

| L | en | | | bpy | | | phen | | |
|-------------|-----|---|-----|---|-----|---|------------|---|--|
| | pH | $\lambda_{\max} / \text{nm} (\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$ | pH | $\lambda_{\max} / \text{nm} (\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$ | pH | $\lambda_{\max} / \text{nm} (\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$ | pH | $\lambda_{\max} / \text{nm} (\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$ | |
| L-tyr·L-ala | 9.2 | 600 (69) | 6.5 | 620 (70) | 6.2 | 628 (74) | | | |
| L-tyr·D-ala | 9.3 | 598 (64) | 8.8 | 625 (102) | 9.3 | 628 (119) | 850sh (50) | | |
| L-tyr·L-phe | 9.1 | 602 (70) | 6.2 | 618 (73) | 6.6 | 632 (73) | 850sh (40) | | |
| L-tyr·D-phe | 9.2 | 600 (67) | 8.9 | 625 (94) | 9.4 | 625 (107) | | | |
| L-tyr·L-tyr | 9.0 | 602 (73) | 6.0 | 618 (73) | 6.0 | 633 (71) | | | |
| L-tyr·D-tyr | 9.0 | 595 (68) | 8.6 | 625 (113) | 6.6 | 633 (75) | 850sh (28) | | |
| L-tyr·L-trp | 8.8 | 598 (74) | 6.1 | 618 (73) | 8.9 | 625 (99) | | | |
| L-tyr·D-trp | 9.1 | 595 (67) | 9.1 | 618 (92) | 6.2 | 625 (77) | | | |
| L-tyr·gly | 9.1 | 593 (65) | 6.7 | 621 (78) | 6.4 | 628 (74) | 850sh (26) | | |
| gly·gly | 9.8 | 595 (58) | 8.6 | 622 (110) | 8.7 | 623 (96) | | | |

表 2-3 Cu(II)-DA-L (1:1:1)系のCDスペクトルデータ

| L | DA | | | | | |
|-------------|-----|------------------------------|--|------|------------------------------|--|
| | bpy | | | phen | | |
| | pH | $\lambda_{\max} / \text{nm}$ | $\Delta\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ | pH | $\lambda_{\max} / \text{nm}$ | $\Delta\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ |
| L-tyr·L-ala | 6.5 | 602 | -1.17 | 6.2 | 611 | -1.00 |
| | 8.8 | 576 | -0.53 | 8.6 | 594 | -0.22 |
| L-tyr·D-ala | 6.2 | 597 | -1.01 | 6.6 | 610 | -0.79 |
| | 8.9 | 600 | -0.39 | 8.9 | 560 | -0.27 |
| L-tyr·L-phe | 6.0 | 596 | -1.05 | 6.0 | 618 | -0.90 |
| | 8.6 | 595 | -0.56 | | | |
| L-tyr·D-phe | 6.1 | 597 | -1.04 | 6.6 | 615 | -0.94 |
| | 9.1 | 656 | 0.28 | 9.0 | 645 | 0.37 |
| | | 550 | -0.14 | | 540 | -0.06 |
| L-tyr·L-tyr | 6.7 | 598 | -1.07 | 6.2 | 612 | -0.87 |
| | 8.6 | 595 | -0.60 | | | |
| L-tyr·D-tyr | 6.3 | 597 | -1.12 | 6.4 | 615 | -1.01 |
| | 9.0 | 578 | -0.36 | 8.9 | 660 | 0.09 |
| | | | | | 560 | -0.13 |
| L-tyr·L-trp | 6.5 | 597 | -1.09 | 6.2 | 605 | -0.65 |
| | 8.5 | 577 | -0.52 | | | |
| L-tyr·D-trp | 6.1 | 597 | -1.22 | 6.0 | 608 | -0.78 |
| | 9.1 | 567 | -0.26 | 9.1 | 560 | -0.17 |
| L-tyr·gly | 6.5 | 597 | -1.07 | 6.6 | 610 | -0.74 |
| | | | | 8.9 | 675 | -0.27 |
| | | | | | 563 | -0.32 |
| L-tyram | 6.6 | 597 | -0.81 | 6.6 | 606 | -0.69 |

表2-4 配位子-プロトンおよび配位子-銅(II)錯体生成の安定度定数 $\log \beta_{pqrs}$ (25°C, I = 0.1M (KNO₃))^a

| species | L | | | | | | | | | | | |
|---------|----------------------|-----------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------|-----------|
| | gly·gly ^d | L-tyr·gly | L-tyr·L-ala ^c | L-tyr·D-ala ^c | L-tyr·L-phe ^c | L-tyr·D-phe | L-tyr·L-tyr ^c | L-tyr·D-tyr ^c | L-tyr·L-trp ^c | L-tyr·D-trp ^c | L-tyram | glyam |
| 0011 | 8.13 | 9.967(2) | 9.975(1) | 9.790(3) | 10.154(2) | 9.989(1) | 10.424(2) | 10.538(2) | 9.910(4) | 10.046(3) | 9.922(4) | 8.040(4) |
| 0012 | 11.34 | 17.587(3) | 17.587(3) | 17.44(5) | 17.526(5) | 17.649(2) | 20.120(1) | 20.269(1) | 17.277(5) | 17.960(5) | 17.353(6) | |
| 0013 | | 20.736(5) | 20.859(3) | 20.501(8) | 20.661(7) | 20.506(3) | 27.432(3) | 28.012(3) | 20.787(8) | 21.237(9) | | |
| 0014 | | | | | | | 30.665(4) | 30.942(4) | | | | |
| 1012 | | | | | | | 25.09(3) | 25.37(2) | | | | |
| 1011 | | 14.75(6) | 15.04(3) | 14.70(3) | 15.18(1) | 15.13(2) | 21.907(1) | 21.715(1) | 15.570(9) | 15.505(9) | 14.50(2) | |
| 1010 | | 5.71 | 11.374(3) | 11.623(2) | 11.217(1) | 11.420(1) | 13.113(8) | 12.898(4) | 11.724(1) | 11.656(1) | 5.53(7) | |
| 101-1 | | 1.56 | 2.44(2) | 2.67(2) | 2.11(1) | 3.118(4) | 3.205(5) | 2.914(3) | 2.793(7) | 2.823(5) | -1.482(7) | |
| 101-2 | | -7.96 | -7.808(7) | -7.617(5) | -8.044(6) | -7.495(3) | -7.360(5) | -7.683(2) | -7.319(2) | -7.325(1) | | |
| 101-3 | | | | | -19.30(4) | -19.39(8) | | | -19.44(3) | -19.06(1) | 28.38(3) | |
| 1022 | | | | | | | | | | | 22.31(1) | |
| 1021 | | | | | | | | | | | 14.49(1) | 9.30(3) |
| 1020 | | | | | | | | | | | 4.75(1) | 2.601(9) |
| 102-1 | | | | | | | | | | | -5.87(1) | -5.500(7) |
| 102-2 | | | | | | | 28.94(3) | 27.83(5) | | | | |
| 2020 | | | | | | | 19.57(2) | 18.41(2) | | | | |
| 202-1 | | | | | | | | | | | | |
| 202-2 | | 7.32(7) | 7.66(6) | 6.78(6) | 8.36(3) | 7.47(7) | | | 9.277(8) | 8.08(4) | | |

| species | DA | | |
|---------|-----------------|-----------------|--------------------|
| | im ^f | en ^e | terpy ^g |
| 0101 | 7.08 | 9.976 | 4.503 |
| 0102 | | 17.148 | |
| 1100 | 4.20 | 10.523 | 8.10 |
| 110-1 | | | 9.25 |
| 1200 | 7.62 | 19.505 | 13.44 |
| 1300 | 10.50 | | 16.00 |
| 1400 | 12.55 | | |
| 220-1 | | | 11.54 |

^aValues in parentheses denote estimated standard deviations. ^bRef. 1c. ^cRef. 10a. ^dRef. 10b. ^eRef. 10c. ^fRef. 10d. ^gRef. 10e.

表2-5 三元銅(II)錯体Cu(DA)(L)の安定度定数 $\log \beta_{pqrs}$ (25°C, I = 0.1M (KNO₃))^a

| L | species | DA | | | | |
|-------------|---------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | | phen | bpy | en | im | terpy |
| L-tyr·L-ala | 1111 | 25.509(4) | 24.363(3) | 26.13(3) | | |
| | 1110 | 17.704(5) | 16.129(5) | 17.86(5) | | |
| | 111-1 | 7.899(5) | 5.99(1) | 8.09(3) | | |
| L-tyr·D-ala | 1111 | 25.090(4) | 23.935(1) | 25.84(2) | | |
| | 1110 | 16.938(5) | 15.448(2) | 17.62(4) | | |
| | 111-1 | 7.340(5) | 5.759(3) | 7.51(4) | | |
| L-tyr·L-phe | 1111 | 25.412(3) | 24.302(3) | 26.29(2) | | |
| | 1110 | 17.961(3) | 16.390(4) | 18.01(5) | | |
| | 111-1 | 8.247(3) | 6.433(7) | 8.37(2) | | |
| L-tyr·D-phe | 1111 | 25.626(3) | 24.484(1) | 25.99(2) | | |
| | 1110 | 17.136(5) | 15.468(3) | 17.50(5) | | |
| | 111-1 | 7.418(4) | | 7.57(4) | | |
| L-tyr·L-tyr | 1112 | 35.254(8) | 34.182(4) | 36.21(2) | | |
| | 1111 | 27.810(9) | 26.359(5) | 27.55(4) | | |
| | 1110 | 18.17(1) | 16.45(2) | | | |
| L-tyr·D-tyr | 1112 | 36.160(2) | 35.025(2) | 36.36(2) | | |
| | 1111 | 27.632(3) | 26.095(4) | 28.41(2) | | |
| | 1110 | 18.107(3) | 16.356(4) | 18.70(2) | | |
| L-tyr·L-trp | 1111 | 25.331(7) | 24.194(6) | 26.07(2) | | |
| | 1110 | 18.05(1) | 16.492(7) | 18.16(3) | | |
| | 111-1 | | 6.76(1) | 8.09(3) | | |
| L-tyr·D-trp | 1111 | 26.590(8) | 25.507(6) | 26.34(3) | | |
| | 1110 | 17.81(1) | 16.46(1) | 18.17(3) | | |
| | 111-1 | 8.17(1) | 6.54(2) | 8.17(3) | | |
| L-tyr·gly | 1112 | | | | | 28.93(3) |
| | 1111 | 25.133(3) | 24.157(2) | 25.75(1) | 20.536(8) | 23.7(1) |
| | 1110 | 17.264(4) | 15.912(2) | 17.51(3) | 15.520(3) | 15.1(2) |
| | 111-1 | 7.496(5) | 5.736(4) | 8.08(1) | 5.619(5) | |
| | 1211 | | | | 24.90(2) | |
| gly·gly | 1210 | | | | 17.72(5) | |
| | 1110 | 14.15(3) | 13.292(9) | 16.23(3) | 12.96(1) | 12.961(2) |
| | 111-1 | 6.986(7) | 5.458(6) | 7.98(3) | 7.710(9) | 4.307(6) |
| | 1210 | | | | 19.45(4) | |
| | 121-1 | | | | 13.344(8) | |
| L-tyram | 1111 | 24.671(8) | 23.526(8) | 24.61(2) | | |
| | 1110 | 17.375(8) | 16.088(8) | 17.38(1) | | |
| | 111-1 | 6.91(1) | 5.51(2) | 7.80(2) | | |
| glyam | 1110 | 14.24(1) | 13.17(1) | 15.212(7) | | |
| | 111-1 | 6.70(9) | 5.46(1) | 7.618(6) | | |

^aValues in parentheses denote estimated standard deviations.

表 2-6 Cu(DA)(L)系のLog K値とP_{ST}値

| L | DA | | | |
|----------------------|------|-----------------|------|-----------------|
| | phen | P _{ST} | bpy | P _{ST} |
| L-tyr·L-ala | 1.52 | 0.97 | 1.16 | 0.93 |
| L-tyr·D-ala | 1.34 | 0.95 | 1.03 | 0.91 |
| L-tyr·L-phe | 1.17 | 0.93 | 0.95 | 0.89 |
| L-tyr·D-phe | 1.69 | 0.98 | 1.43 | 0.96 |
| L-tyr·L-tyr | 1.07 | 0.91 | 0.91 | 0.88 |
| L-tyr·D-tyr | 1.81 | 0.98 | 1.60 | 0.97 |
| L-tyr·L-trp | 1.36 | 0.96 | 1.06 | 0.91 |
| L-tyr·D-trp | 2.35 | 1.00 | 2.11 | 0.99 |
| L-tyr·gly | 1.46 | 0.97 | 1.35 | 0.96 |
| L-tyram ^a | 1.03 | 0.91 | 0.96 | 0.89 |

^aThe values are calculated relative to log β₁₁₁₀ for Cu(en)(glyam).

表 2-7 Cu(DA)(LH₁)系のLog K'値

| L | DA | |
|----------------------|------|------|
| | phen | bpy |
| L-tyr·L-ala | 0.83 | 0.77 |
| L-tyr·D-ala | 0.37 | 0.35 |
| L-tyr·L-phe | 0.89 | 0.90 |
| L-tyr·D-phe | 0.58 | 0.49 |
| L-tyr·L-tyr | 1.17 | 1.33 |
| L-tyr·D-tyr | 0.18 | 0.21 |
| L-tyr·L-trp | 0.89 | 0.85 |
| L-tyr·D-trp | 0.67 | 0.81 |
| L-tyr·gly | 0.74 | 0.92 |
| L-tyram ^a | 0.91 | 0.87 |

^aThe values are calculated relative to log β₁₁₁₋₁ for Cu(en)(glyamH₁).

表 2-8 [Cu(phen)(L-tyr·gly)]3H₂O (I)における原子座標

| atom | X | Y | Z | B _{eq} |
|-------|--------------|-------------|--------------|-----------------|
| Cu | -0.2760 (1) | 0.4541 (1) | -0.0781 (1) | 2.8 |
| O(1) | -0.3770 (5) | 0.5091 (2) | 0.0417 (5) | 3.3 |
| O(2) | -0.5692 (5) | 0.5212 (3) | -0.1171 (6) | 4.7 |
| O(3) | -0.5484 (5) | 0.3584 (2) | -0.2497 (5) | 3.6 |
| O(4) | -0.2506 (5) | 0.1566 (2) | 0.1178 (5) | 4.5 |
| N(1) | -0.4335 (5) | 0.4203 (3) | -0.1163 (6) | 2.9 |
| N(2) | -0.2265 (6) | 0.4108 (2) | -0.2467 (6) | 3.0 |
| N(3) | -0.1101 (6) | 0.4925 (3) | -0.0426 (6) | 3.2 |
| N(4) | -0.2080 (5) | 0.3988 (3) | 0.0915 (6) | 3.5 |
| C(1) | -0.4913 (7) | 0.4954 (3) | 0.0512 (7) | 3.3 |
| C(2) | -0.5330 (7) | 0.4398 (3) | -0.0305 (8) | 3.4 |
| C(3) | -0.4481 (7) | 0.3844 (3) | -0.2172 (7) | 2.8 |
| C(4) | -0.3321 (7) | 0.3767 (3) | -0.3029 (7) | 3.0 |
| C(5) | -0.3021 (8) | 0.3098 (3) | -0.3335 (7) | 3.8 |
| C(6) | -0.2845 (8) | 0.2713 (3) | -0.2112 (7) | 3.3 |
| C(7) | -0.1708 (8) | 0.2588 (4) | -0.1559 (10) | 5.0 |
| C(8) | -0.1545 (7) | 0.2205 (4) | -0.0440 (9) | 5.0 |
| C(9) | -0.2575 (7) | 0.1945 (3) | 0.0119 (8) | 3.4 |
| C(10) | -0.3724 (8) | 0.2059 (4) | -0.0465 (10) | 4.8 |
| C(11) | -0.3851 (8) | 0.2427 (4) | -0.1560 (9) | 4.6 |
| C(12) | -0.0597 (7) | 0.5360 (4) | -0.1141 (8) | 4.2 |
| C(13) | 0.0581 (8) | 0.5607 (4) | -0.0862 (10) | 5.0 |
| C(14) | 0.1209 (8) | 0.5378 (5) | 0.0177 (9) | 5.6 |
| C(15) | 0.0742 (7) | 0.4903 (4) | 0.0956 (9) | 4.3 |
| C(16) | -0.0451 (7) | 0.4697 (3) | 0.0594 (8) | 3.3 |
| C(17) | -0.0988 (7) | 0.4207 (4) | 0.1354 (8) | 3.6 |
| C(18) | -0.0371 (8) | 0.3977 (4) | 0.2492 (9) | 4.7 |
| C(19) | -0.0931 (10) | 0.3496 (5) | 0.3182 (10) | 6.1 |
| C(20) | -0.2056 (10) | 0.3273 (4) | 0.2796 (9) | 5.9 |
| C(21) | -0.2563 (8) | 0.3527 (4) | 0.1611 (9) | 5.0 |
| C(22) | 0.1340 (8) | 0.4634 (5) | 0.2063 (10) | 6.3 |
| C(23) | 0.0831 (9) | 0.4213 (5) | 0.2810 (10) | 6.2 |
| O(1W) | -0.0367 (5) | -0.1228 (2) | -0.2481 (7) | 5.3 |
| O(2W) | -0.4171 (7) | 0.2161 (3) | -0.5641 (8) | 8.9 |
| O(3W) | -0.1361 (9) | 0.2014 (3) | -0.5219 (7) | 9.4 |

表 2 - 9 [Cu(phen)(L-tyr•gly)]3H₂O (I)における結合距離

| Bond | Length | Bond | Length |
|-------------|-----------|-------------|-----------|
| Cu-O(1) | 2.028(5) | Cu-N(1) | 1.892(6) |
| Cu-N(2) | 2.020(6) | Cu-N(3) | 2.009(6) |
| Cu-N(4) | 2.224(6) | O(1)-C(1) | 1.271(9) |
| O(2)-C(1) | 1.212(9) | O(3)-C(3) | 1.266(9) |
| O(4)-C(9) | 1.358(9) | N(1)-C(2) | 1.442(9) |
| N(1)-C(3) | 1.298(9) | N(2)-C(4) | 1.476(9) |
| N(3)-C(16) | 1.341(10) | N(3)-C(12) | 1.317(10) |
| N(4)-C(17) | 1.345(10) | N(4)-C(21) | 1.341(11) |
| C(1)-C(2) | 1.545(11) | C(3)-C(4) | 1.528(10) |
| C(4)-C(5) | 1.544(10) | C(5)-C(6) | 1.510(10) |
| C(6)-C(7) | 1.373(12) | C(6)-C(11) | 1.371(12) |
| C(7)-C(8) | 1.421(13) | C(8)-C(9) | 1.370(11) |
| C(9)-C(10) | 1.392(11) | C(10)-C(11) | 1.378(13) |
| C(12)-C(13) | 1.409(12) | C(13)-C(14) | 1.346(13) |
| C(14)-C(15) | 1.403(13) | C(15)-C(16) | 1.410(10) |
| C(15)-C(22) | 1.418(13) | C(16)-C(17) | 1.447(11) |
| C(17)-C(18) | 1.419(12) | C(18)-C(19) | 1.405(14) |
| C(18)-C(23) | 1.431(13) | C(19)-C(20) | 1.366(15) |
| C(20)-C(21) | 1.428(13) | C(22)-C(23) | 1.316(15) |

表 2 - 10 [Cu(phen)(L-tyr•gly)]3H₂O (I)における結合角

| Bond | Angle | Bond | Angle |
|-------------------|----------|-------------------|----------|
| O(1)-Cu-N(1) | 82.9(2) | O(1)-Cu-N(2) | 157.6(2) |
| O(1)-Cu-N(3) | 96.8(2) | O(1)-Cu-N(4) | 92.7(2) |
| N(1)-Cu-N(2) | 83.1(3) | N(1)-Cu-N(3) | 177.8(3) |
| N(1)-Cu-N(4) | 103.6(2) | N(2)-Cu-N(3) | 96.6(3) |
| N(2)-Cu-N(4) | 107.5(2) | N(3)-Cu-N(4) | 78.6(2) |
| Cu-O(1)-C(1) | 115.0(4) | Cu-N(1)-C(2) | 115.2(5) |
| Cu-N(1)-C(3) | 120.5(5) | C(2)-N(1)-C(3) | 124.2(6) |
| Cu-N(2)-C(4) | 111.1(4) | Cu-N(3)-C(12) | 125.2(5) |
| Cu-N(3)-C(16) | 116.2(5) | C(16)-N(3)-C(12) | 118.6(7) |
| Cu-N(4)-C(17) | 110.1(5) | Cu-N(4)-C(21) | 133.7(5) |
| C(21)-N(4)-C(17) | 116.1(7) | O(1)-C(1)-O(2) | 126.8(7) |
| O(1)-C(1)-C(2) | 115.5(6) | O(2)-C(1)-C(2) | 117.7(7) |
| N(1)-C(2)-C(1) | 109.9(6) | O(3)-C(3)-N(1) | 125.6(7) |
| O(3)-C(3)-C(4) | 120.1(6) | N(1)-C(3)-C(4) | 114.3(6) |
| N(2)-C(4)-C(3) | 110.9(6) | N(2)-C(4)-C(5) | 113.8(6) |
| C(3)-C(4)-C(5) | 113.0(6) | C(4)-C(5)-C(6) | 113.7(6) |
| C(5)-C(6)-C(7) | 123.8(8) | C(5)-C(6)-C(11) | 119.4(8) |
| C(7)-C(6)-C(11) | 116.6(7) | C(6)-C(7)-C(8) | 123.5(8) |
| C(7)-C(8)-C(9) | 118.4(7) | O(4)-C(9)-C(8) | 122.5(7) |
| O(4)-C(9)-C(10) | 119.5(7) | C(8)-C(9)-C(10) | 118.0(7) |
| C(9)-C(10)-C(11) | 122.2(7) | C(6)-C(11)-C(10) | 121.2(8) |
| N(3)-C(12)-C(13) | 122.9(8) | C(12)-C(13)-C(14) | 117.5(8) |
| C(13)-C(14)-C(15) | 122.4(8) | C(14)-C(15)-C(22) | 126.2(8) |
| C(14)-C(15)-C(16) | 115.0(8) | C(16)-C(15)-C(22) | 118.9(8) |
| N(3)-C(16)-C(15) | 123.6(7) | N(3)-C(16)-C(17) | 118.6(6) |
| C(15)-C(16)-C(17) | 117.9(7) | N(4)-C(17)-C(16) | 116.3(7) |
| N(4)-C(17)-C(18) | 123.2(7) | C(16)-C(17)-C(18) | 120.5(7) |
| C(17)-C(18)-C(19) | 118.0(8) | C(17)-C(18)-C(23) | 118.3(8) |
| C(19)-C(18)-C(23) | 123.5(9) | C(18)-C(19)-C(20) | 120.8(9) |
| C(19)-C(20)-C(21) | 116.0(9) | N(4)-C(21)-C(20) | 126.0(8) |
| C(15)-C(22)-C(23) | 123.8(8) | C(18)-C(23)-C(22) | 120.4(9) |

表 2-11 [Pd(bpy)(L-tyrgly)]3H₂O (2)における原子座標

| atom | X | Y | Z | B _{eq} |
|-------|-------------|-------------|-------------|-----------------|
| Pd | 0 | 0 | 0 | 1.8 |
| O(1) | -0.4498 (3) | -0.3358 (4) | -0.3543 (4) | 3.5 |
| O(2) | -0.5589 (3) | -0.1486 (4) | -0.4524 (5) | 4.1 |
| O(3) | -0.3992 (3) | -0.2397 (4) | 0.0609 (4) | 2.8 |
| O(4) | 0.1600 (3) | 0.6122 (4) | 0.3816 (4) | 3.6 |
| N(1) | -0.2172 (3) | -0.0766 (4) | -0.0607 (3) | 2.1 |
| N(2) | -0.0566 (3) | -0.2487 (4) | 0.1183 (4) | 2.4 |
| N(3) | 0.2135 (3) | 0.0733 (4) | 0.0313 (4) | 2.4 |
| N(4) | 0.0629 (3) | 0.2621 (4) | -0.1036 (4) | 2.4 |
| C(1) | -0.4529 (3) | -0.1851 (4) | -0.3507 (4) | 2.4 |
| C(2) | -0.3183 (3) | -0.0267 (4) | -0.2158 (4) | 2.3 |
| C(3) | -0.2728 (3) | -0.1931 (4) | 0.0597 (4) | 1.9 |
| C(4) | -0.1706 (3) | -0.2705 (4) | 0.2012 (4) | 2.2 |
| C(5) | -0.0977 (4) | -0.1750 (5) | 0.3993 (4) | 2.7 |
| C(6) | -0.0257 (4) | 0.0339 (5) | 0.4020 (4) | 2.5 |
| C(7) | 0.1251 (4) | 0.1368 (5) | 0.4345 (5) | 3.0 |
| C(8) | 0.1898 (4) | 0.3299 (5) | 0.4281 (5) | 3.1 |
| C(9) | 0.1031 (4) | 0.4234 (5) | 0.3898 (5) | 2.8 |
| C(10) | -0.0475 (4) | 0.3218 (5) | 0.3603 (6) | 3.4 |
| C(11) | -0.1106 (4) | 0.1300 (5) | 0.3665 (6) | 3.1 |
| C(12) | 0.2848 (4) | -0.0390 (5) | 0.1042 (5) | 2.9 |
| C(13) | 0.4222 (4) | 0.0075 (6) | 0.0967 (6) | 3.4 |
| C(14) | 0.4866 (4) | 0.1673 (6) | 0.0081 (6) | 3.5 |
| C(15) | 0.4139 (4) | 0.2799 (5) | -0.0658 (6) | 3.0 |
| C(16) | 0.2794 (3) | 0.2294 (4) | -0.0498 (4) | 2.2 |
| C(17) | 0.1989 (3) | 0.3419 (4) | -0.1102 (4) | 2.2 |
| C(18) | 0.2607 (4) | 0.5234 (5) | -0.1629 (5) | 2.7 |
| C(19) | 0.1809 (4) | 0.6259 (5) | -0.2043 (5) | 3.0 |
| C(20) | 0.0439 (4) | 0.5470 (5) | -0.1864 (6) | 2.9 |
| C(21) | -0.0113 (4) | 0.3645 (4) | -0.1313 (5) | 2.5 |
| O(1W) | -0.2703 (4) | -0.5037 (5) | -0.1853 (5) | 4.0 |
| O(2W) | -0.4049 (9) | -0.7475 (8) | -0.4937 (9) | 11.3 |
| O(3W) | -0.5016 (5) | -0.4957 (5) | 0.3093 (5) | 4.4 |

表 2-12 [Pd(bpy)(L-tyrgly)]3H₂O (2)における結合距離

| Bond | Length | Bond | Length |
|-------------|----------|-------------|----------|
| Pd-N(1) | 2.010(3) | Pd-N(2) | 2.008(3) |
| Pd-N(3) | 2.030(3) | Pd-N(4) | 2.052(3) |
| O(1)-C(1) | 1.243(6) | O(2)-C(1) | 1.253(5) |
| O(3)-C(3) | 1.247(5) | O(4)-C(9) | 1.365(5) |
| N(1)-C(2) | 1.430(4) | N(1)-C(3) | 1.331(4) |
| N(2)-C(4) | 1.534(6) | N(3)-C(12) | 1.381(6) |
| N(3)-C(16) | 1.337(4) | N(4)-C(17) | 1.329(5) |
| N(4)-C(21) | 1.348(6) | C(1)-C(2) | 1.531(4) |
| C(3)-C(4) | 1.522(5) | C(4)-C(5) | 1.548(5) |
| C(5)-C(6) | 1.503(5) | C(6)-C(7) | 1.386(5) |
| C(6)-C(11) | 1.392(7) | C(7)-C(8) | 1.393(6) |
| C(8)-C(9) | 1.388(7) | C(9)-C(10) | 1.388(5) |
| C(10)-C(11) | 1.383(6) | C(12)-C(13) | 1.383(7) |
| C(13)-C(14) | 1.383(6) | C(14)-C(15) | 1.395(7) |
| C(15)-C(16) | 1.374(6) | C(16)-C(17) | 1.452(6) |
| C(17)-C(18) | 1.381(4) | C(18)-C(19) | 1.384(7) |
| C(19)-C(20) | 1.377(7) | C(20)-C(21) | 1.388(5) |

表 2-13 [Pd(bpy)(L-tyrgly)]3H₂O (2)における結合角

| Bond | Angle | Bond | Angle |
|-------------------|----------|-------------------|----------|
| N(1)-Pd-N(2) | 80.2(1) | N(1)-Pd-N(3) | 173.9(1) |
| N(1)-Pd-N(4) | 100.2(1) | N(2)-Pd-N(3) | 101.8(1) |
| N(2)-Pd-N(4) | 176.2(1) | N(3)-Pd-N(4) | 78.2(1) |
| Pd-N(1)-C(2) | 129.0(2) | Pd-N(1)-C(3) | 114.2(2) |
| C(2)-N(1)-C(3) | 116.8(3) | Pd-N(2)-C(4) | 106.5(2) |
| Pd-N(3)-C(12) | 124.5(2) | Pd-N(3)-C(16) | 116.2(3) |
| C(12)-N(3)-C(16) | 118.6(3) | Pd-N(4)-C(17) | 115.0(3) |
| Pd-N(4)-C(21) | 124.3(3) | C(17)-N(4)-C(21) | 119.6(3) |
| O(1)-C(1)-O(2) | 125.1(3) | O(1)-C(1)-C(2) | 119.5(3) |
| O(2)-C(1)-C(2) | 115.4(3) | N(1)-C(2)-C(1) | 116.8(3) |
| O(3)-C(3)-N(1) | 124.4(3) | O(3)-C(3)-C(4) | 120.4(3) |
| N(1)-C(3)-C(4) | 115.2(3) | N(2)-C(4)-C(3) | 106.7(3) |
| N(2)-C(4)-C(5) | 113.3(3) | C(3)-C(4)-C(5) | 111.9(3) |
| C(4)-C(5)-C(6) | 114.8(3) | C(5)-C(6)-C(7) | 121.7(4) |
| C(5)-C(6)-C(11) | 120.5(3) | C(7)-C(6)-C(11) | 117.9(3) |
| C(6)-C(7)-C(8) | 121.4(5) | C(7)-C(8)-C(9) | 120.0(4) |
| O(4)-C(9)-C(8) | 122.7(3) | O(4)-C(9)-C(10) | 118.3(4) |
| C(8)-C(9)-C(10) | 119.0(4) | C(9)-C(10)-C(11) | 120.5(5) |
| C(6)-C(11)-C(10) | 121.2(4) | N(3)-C(12)-C(13) | 121.6(4) |
| C(12)-C(13)-C(14) | 118.8(5) | C(13)-C(14)-C(15) | 119.3(5) |
| C(14)-C(15)-C(16) | 119.4(4) | N(3)-C(16)-C(15) | 122.3(4) |
| N(3)-C(16)-C(17) | 113.7(3) | C(15)-C(16)-C(17) | 124.0(3) |
| N(4)-C(17)-C(16) | 115.7(3) | N(4)-C(17)-C(18) | 121.5(4) |
| C(16)-C(17)-C(18) | 122.8(3) | C(17)-C(18)-C(19) | 119.2(4) |
| C(18)-C(19)-C(20) | 119.4(3) | C(19)-C(20)-C(21) | 118.5(4) |
| N(4)-C(21)-C(20) | 121.5(4) | | |

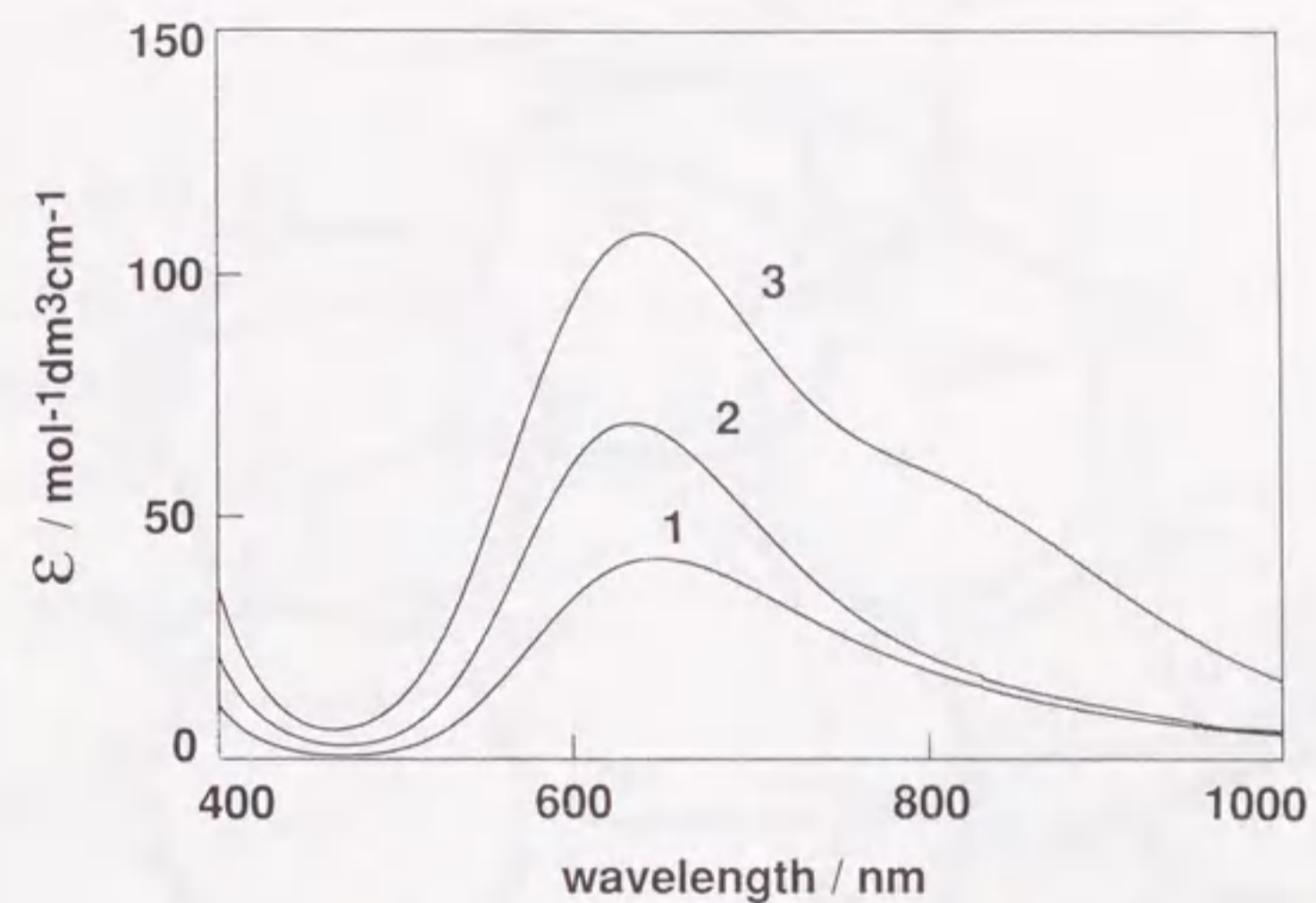


図 2-1 Cu-phen-L-tyr-glyの吸収スペクトルのpH依存性：
1, pH 4.2; 2, pH 6.4; 3, pH 8.7

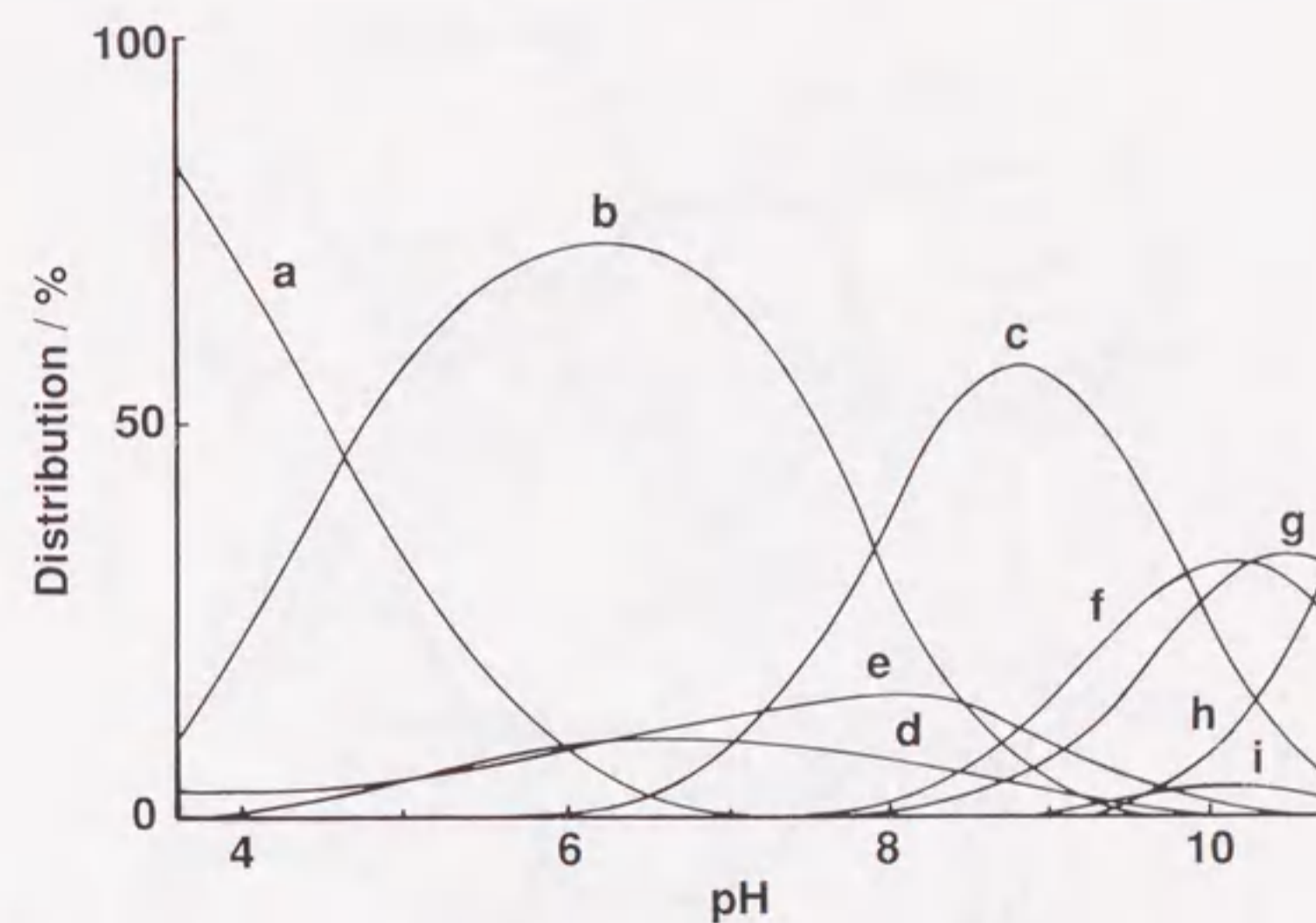


図 2-2 Cu-phen-L-tyr-L-phe系(1mM)の溶液平衡の解析から得られた錯体種の存在率のpH依存性： a, Cu(bpy); b, Cu(bpy)(L); c, Cu(bpy)(LH₁); d, Cu(bpy)₂; e, Cu(LH₁); f, Cu(LH₂) or Cu(LH₁)(OH); g, Cu(bpy)(LH₂); h, Cu(LH₂)(OH); i, [Cu(LH₁)₂]

(ここで、LH₂は、L-tyr-L-pheのアミド窒素とフェノールOH基が脱プロトン化した種を示す。)

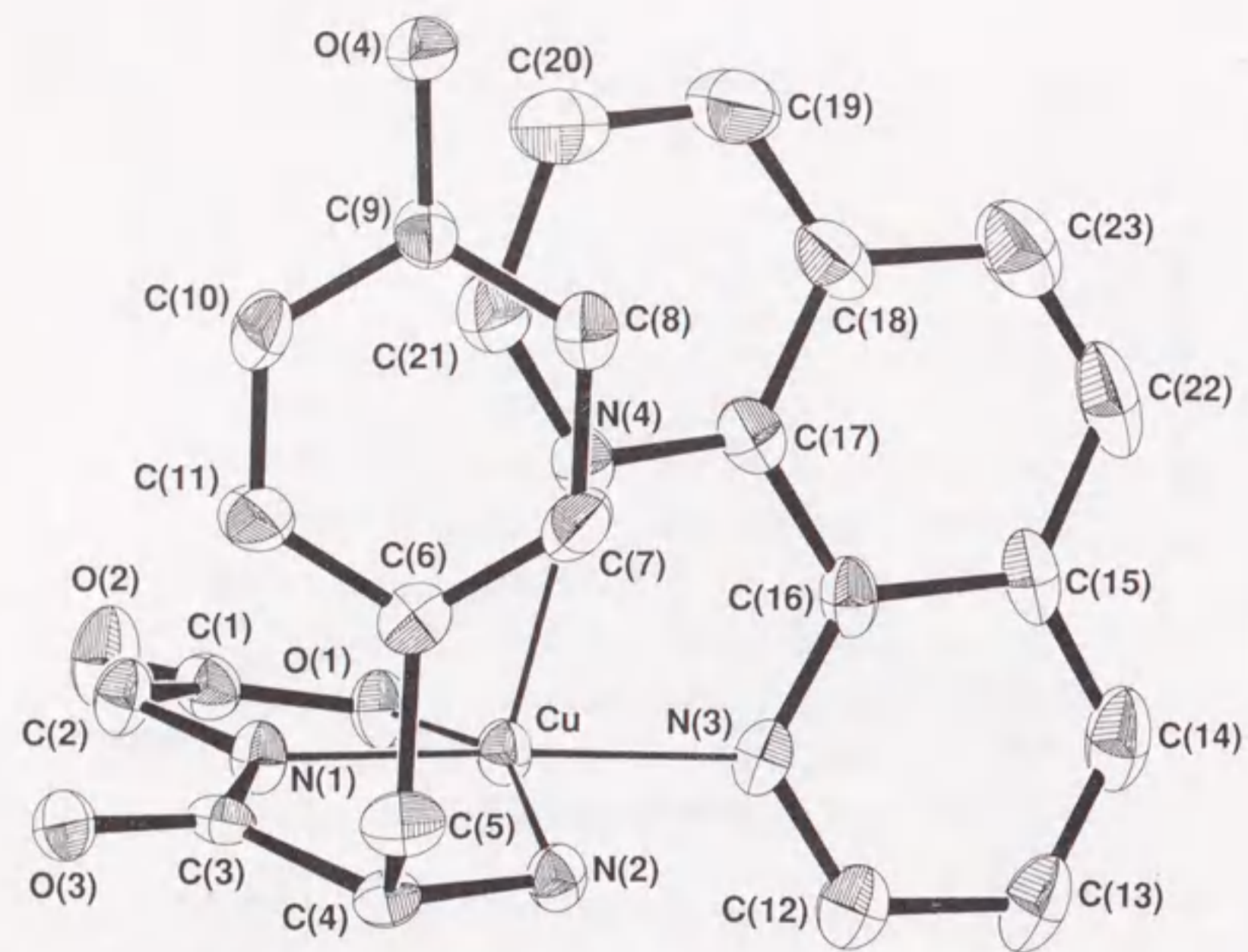


図 2 - 3 [Cu(phen)(L-tyr•gly)]3H₂O (1) の分子構造 (結晶水は省略)

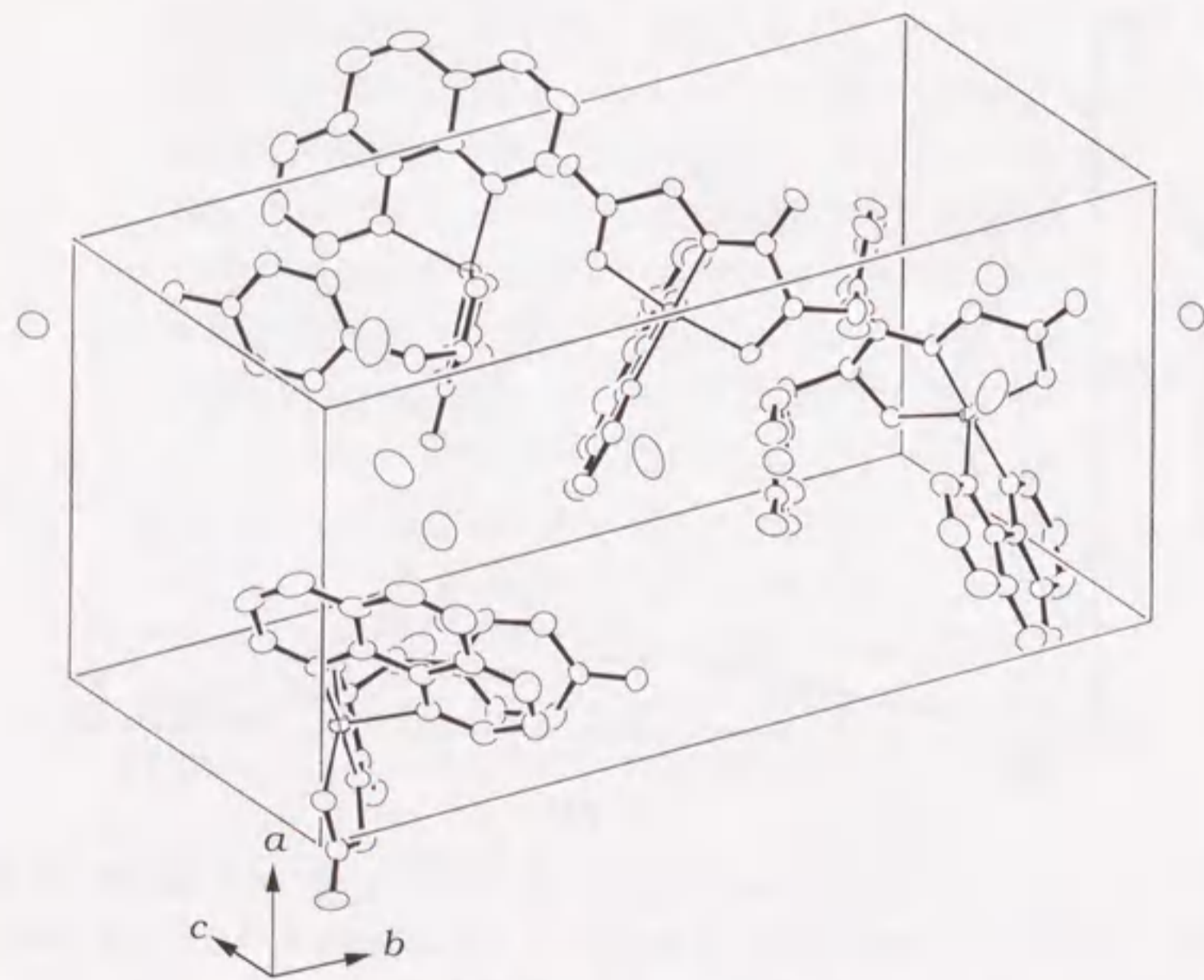


図 2 - 4 [Cu(phen)(L-tyr•gly)]3H₂O (1) の結晶構造

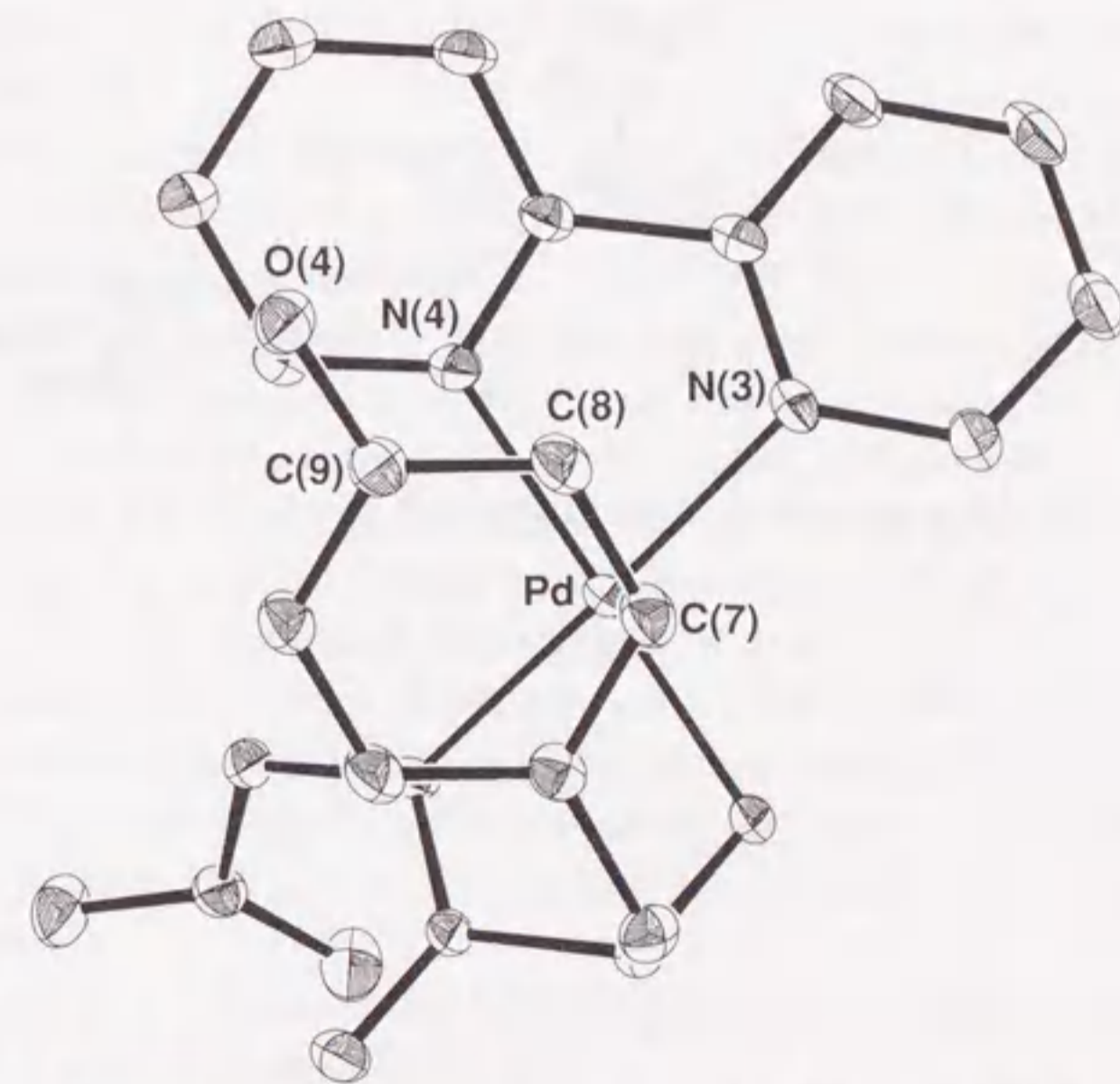
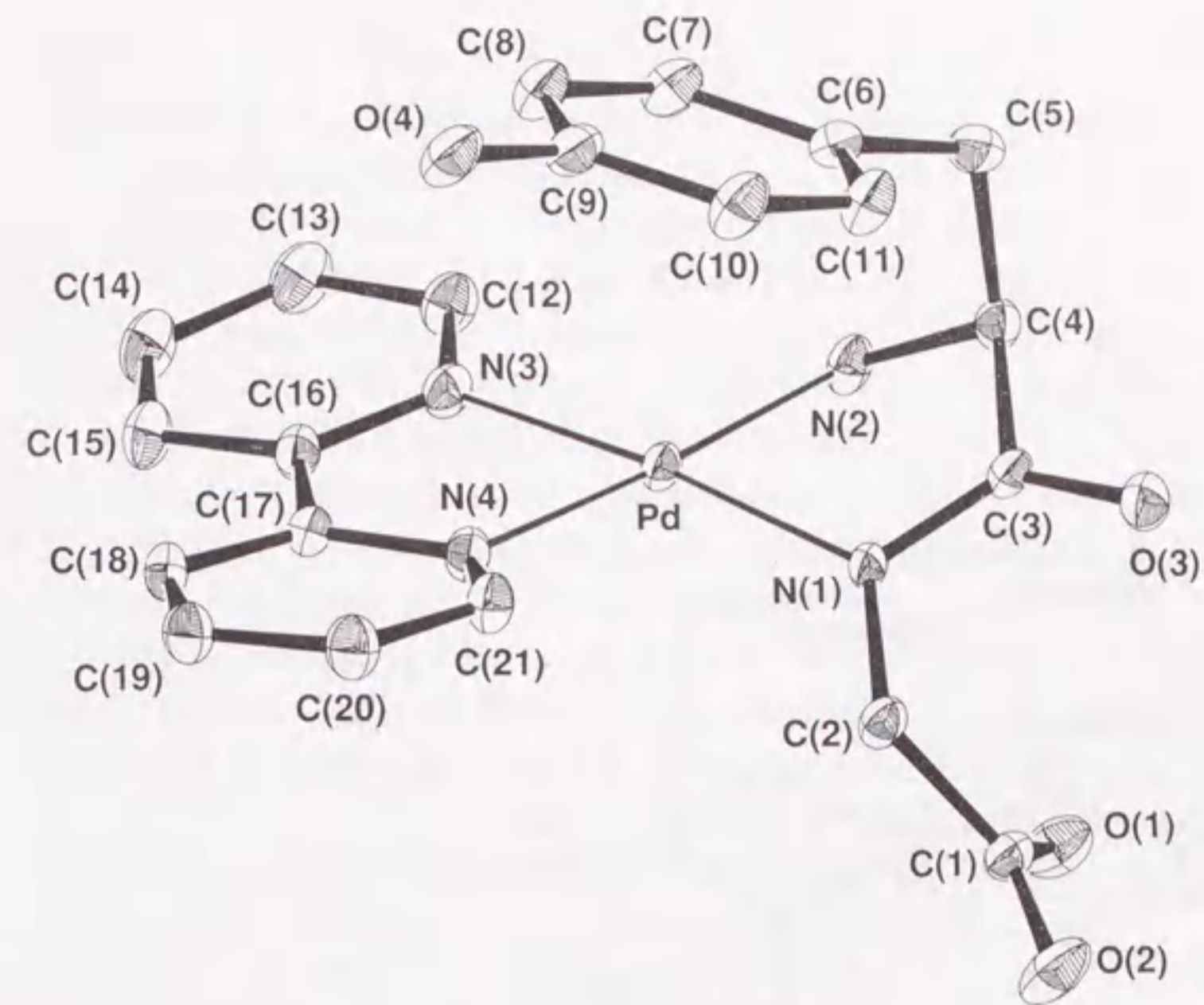


図 2 - 5 [Pd(bpy)(L-tyr•gly)]3H₂O (2) の分子構造 (結晶水は省略) :
上図、配位平面側方より見た図 ; 下図、配位平面の垂直方向より見た図

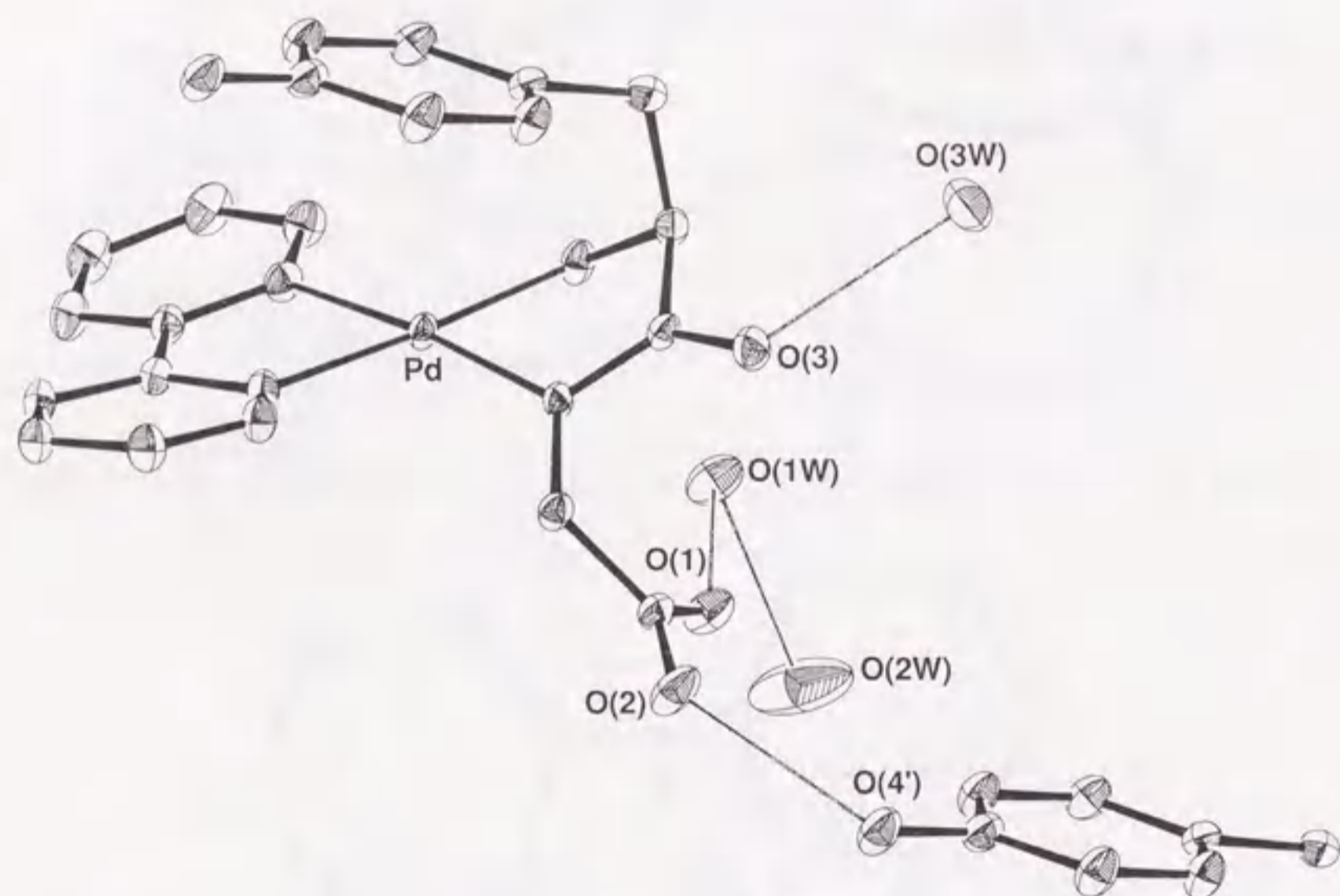


図 2 - 6 [Pd(bpy)(L-tyr•gly)] $3\text{H}_2\text{O}$ (2)の結晶中に見られる水素結合

引用文献

- (1) (a) H. Sigel, *Inorg. Chem.*, **14**, 1535(1975). (b) H. Sigel, C. F. Naumann, B. Prijs, D. B. McCormick, and M. C. Falk, *Inorg. Chem.*, **16**, 790(1977). (c) B. E. Fischer and H. Sigel, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2998(1980). (d) K. H. Scheller, F. Hofstetter, P. R. Mitchell, B. Prijs, and H. Sigel, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 247(1981). (e) H. Sigel, "Advances in Solution Chemistry", I. Bertini, L. Lunazzi, and A. Dei, eds., Plenum, New York, p. 149(1981). (f) H. Sigel, B. Prijs, and R. B. Martin, *Inorg. Chim. Acta*, **56**, 45(1981). (g) H. Sigel and R. B. Martin, *Chem. Rev.*, **82**, 385(1982). (h) H. Sigel, *Chimia*, **41**, 11(1987). (i) H. Sigel, *Pure Appl. Chem.*, **61**, 923(1989). (j) H. Sigel, R. Tribolet, and O. Yamauchi, *Comments Inorg. Chem.*, **9**, 305(1990).
- (2) A. Odani, S. Deguchi, and O. Yamauchi, *Inorg. Chem.*, **25**, 62(1986).
- (3) J. S. Morley, *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, **20**, 81(1980).
- (4) (a) S. Bailey, R. W. Evans, R. C. Garratt, B. Gorinsky, S. Hasnain, C. Horsburgh, H. Jhoti, P. F. Lindley, A. Mydin, R. Sarra, and J. L. Watson, *Biochemistry*, **27**, 5804(1988). (b) P. Nordlund, B.-M. Sjöberg, and H. Eklund, *Nature*, **345**, 593(1990). (c) N. Ito, S. E. V. Phillips, C. Stevens, Z. B. Ogel, M. J. McPherson, J. N. Keen, K. D. S. Yadav, and P. F. Knowles, *Nature*, **350**, 87(1991).
- (5) O. Yamauchi, H. Seki, and T. Shoda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 3258(1983).
- (6) The difference between pH_M and $-\log[\text{H}^+]$ and the $\text{p}K_w'$ value are close to those reported previously: H. Sigel, A. D. Zuberbühler, and O. Yamauchi, *Anal. Chim. Acta*, **255**, 63(1991).
- (7) P. Gans, A. Sabatini, and A. Vacca, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1195(1985).
- (8) "International Tables for X-ray Crystallography", J. A. Ibers and W. C. Hamilton, eds., Vol IV, Kynoch, Birmingham, U. K. (1974).
- (9) T. Sakurai and K. Kobayashi, *Rikagaku Kenkyusyo Houkoku*, **55**, 69(1979).
- (10) (a) O. Yamauchi, K. Tsujide, and A. Odani, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 659(1985). (b) H. Sigel, R. Griesser, and B. Prijs, *Z. Naturforsch.*, **27B**, 353(1972). (c) G. Brooks and L. D. Pettit, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1918(1977). (d) W. L. Koltun, R. N. Dexter, R. E. Clark, and F. R. N. Gurd, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4188(1958). (e) A. Odani, H. Masuda, K. Inukai, and O. Yamauchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 6294(1992).
- (11) M. C. Lim, E. Sinn, and R. B. Martin, *Inorg. Chem.*, **15**, 807(1976).
- (12) C. J. Simmons, M. Lundeen, and K. Seff, *Inorg. Chem.*, **17**, 1429(1978).
- (13) (a) O. Yamauchi, A. Odani, and H. Masuda, *Inorg. Chim. Acta*, **198-200**, 749(1992). (b) H. Masuda, T. Sugimori, A. Odani, and O. Yamauchi, *Inorg. Chim. Acta*, **180**, 73(1991).
- (14) A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, and R. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, S1(1989).
- (15) (a) O. Yamauchi and A. Odani, *Nippon Kagaku Kaishi*, 369(1988). (b) A. Odani and O. Yamauchi, *Nippon Kagaku Kaishi*, 336(1987).

第3章 フェニルアラニン誘導体を含む三元銅(II)錯体の合成と溶液中の挙動

3.1 緒言

生体内に存在する必須アミノ酸のうち芳香族残基を有するものにはヒスチジン、フェニルアラニン、チロシン、トリプトファンの4種類がある。この中でチロシンとフェニルアラニンは4-位(パラ位)の置換基が異なるのみで、構造的に類似した化合物である。しかしチロシンはその置換基であるOH基のために非常に多様な性質を持ち、この二つのアミノ酸には機能的に大きな違いがある。生体内では必須アミノ酸以外にも特異な機能を持つアミノ酸誘導体が存在している。また、チロシンやフェニルアラニンにも生体機能に重要ないくつかの誘導体が知られている。例えばタンパク質中のチロシン残基がリン酸化されることによって、細胞や腫瘍の成長に特別な働きを示すことが知られている¹⁾。また、甲状腺から分泌される成長ホルモンの一種であるチロキシン(図3-1)は置換基としてヨウ素などを持ち、そのレセプターやキャリアタンパク質との特異的結合に役立っているものと考えられている。このチロキシンについては古くからその活性に与えるヨウ素の存在意義などについて研究がなされている²⁾。これによれば、チロキシンの外側の環に結合しているヨウ素については、かさ高いアルキル基で置換してもその活性が低下しないことから、おもに立体的な要素として働いていることが、また内側の環に結合しているヨウ素については、同様の置換基で置換すると活性が低下してしまうことから、ヨウ素であることに意味があるということがそれぞれわかっている。ところで芳香環スタッキングに対する置換基の効果についての研究は溶液平衡の解析やNMRスペクトルなどにより行なわれており、置換基の電子的効果が重要であるとされている^{3,4)}。本研究ではこのような芳香環の置換基の存在意義について、特に芳香環の電子状態に与える影響や置換基の直接関与する相互作用などについて検討するため、置換基としてハロゲンなどを導入したパラ位置置換フェニルアラニン(XPhe)について芳香性ジアミン(DA)との銅(II)三元錯体の合成、構造、およびスペクトル挙動について検討した。

3.2 実験

3.2.1 試薬

各種パラ位置換フェニルアラニン(L-/DL-IPhe, DL-BrPhe, DL-ClPhe, L-NH₂Phe, L-NO₂Phe)はSigmaより購入したものをを用いた。

3.2.2 錯体の合成

いずれの錯体も以下の方法により合成した。Cu(NO₃)₂·3H₂O(0.5mmol, 121mg) (目的錯体が過塩素酸塩の場合はCu(ClO₄)₂·6H₂O(0.5mmol, 185mg))とbpy(0.5mmol, 78mg)を少量のメタノールを加えた水に溶かし、この溶液に1当量のNaOHで溶解させたXPhe(0.5mmol)を攪拌しながら加えた。得られた溶液を析出物を生じない程度に減圧濃縮し、室温で数週間放置して目的の結晶を得た。錯体の色、形状などは表3-1に示した。得られた錯体の組成はX線結晶構造解析の結果、[Cu(bpy)(L-NH₂Phe)]NO₃·H₂O (1), [Cu(bpy)(L-IPhe)]ClO₄ (2), [Cu(bpy)(DL-IPhe)-(NO₃)] (3), [Cu(bpy)(DL-BrPhe)(NO₃)] (4), [Cu(bpy)(L-Phe)(H₂O)]ClO₄·H₂O (5), [Cu(phen)(L-Phe)(H₂O)]NO₃·H₂O (6)であった。

3.2.3 スペクトル測定

吸収スペクトルおよびCDスペクトルの測定にはCu-DA-AAの三元系について、水溶液のサンプルと60v/v%アセトニトリル-水溶液のサンプルを調製し、1mm~50mmの石英セルを適宜使用して測定した。試料溶液の濃度は2mM(M=mol dm⁻³)または0.2mMとした。可視紫外吸収スペクトルの測定には島津UV-3101PC分光光度計を、CDスペクトルの測定には日本分光J-40CS自記円二色分散計をそれぞれ用いた。

3.2.4 X線結晶構造解析

結晶として単離し、X線結晶構造解析に用いた6種類の錯体に関する組成、測定条件などの結晶学データは表3-1に示した。X線回折データの測定は錯体2, 4, 5, 6については理学電機AFC-5R四軸型単結晶自動X線回折装置を、錯体1, 3

についてはEnraf-Nonius CAD4四軸型単結晶自動X線回折装置を用いた。標準反射の強度は錯体2, 4, 5, 6については150反射ごとに、錯体1, 3については2時間ごとに測定し、測定の開始時から終了時までその強度減少は2%以内であった。それぞれLorentz因子と偏光因子の補正を行なったが、吸収補正については1, 3, 5について適用し、そのほかの錯体については結晶が小さかったため適用しなかった。

いずれの構造も重原子法により解析した。非水素原子には異方性温度因子を適用し、さらに異常分散による補正を加えて、1, 2, 3, 4, 6についてはブロック対角化近似最小二乗法で、5については完全マトリクス最小二乗法により精密化した。最小にした関数は、 $\sum w(F_o - F_c)^2$ (1, 3については $w^{-1} = \sigma^2(F_o)$ 、2, 4, 6については $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + (0.015F_o)^2$ 、5については $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + (F_o)^2$)である。異常分散項と原子散乱因子はInternational Tables for X-ray Crystallography⁵⁾の数値を用いた。水素原子は差フーリエ図から位置を決定し、等方性温度因子を用いて精密化した。最終パラメータを用いたD合成では、解析の完了したいずれの錯体も金属原子の周辺を除いて余分のピークは認められなかった。計算は、錯体1, 3についてはMicro VAX IIを用いて構造解析プログラムSDP⁶⁾により、錯体2, 4, 6については分子科学研究所大型計算機センターのHITAC M-680Hコンピュータを用いて構造解析プログラムUNICSIII⁷⁾により、錯体5についてはIRIS-Indigoを用いて構造解析プログラムteXsan⁸⁾により行なった。

3.3 結果

3.3.1 紫外可視吸収スペクトル

置換フェニルアラニン含有三元系の吸収スペクトルは、いずれも典型的な平面4配位型錯体のスペクトルを示した。一般に芳香環スタッキングに伴う電荷移動(CT)吸収帯と帰属される幅広い吸収は近紫外部に現れる。CT強度から側鎖芳香環のパラ位置換基の電子的効果による差異を見積もるために、近紫外部の吸収スペクトルについて次の式に基づいて差スペクトルを算出して検討した。

$$\Delta O.D. = \text{Abs}_{\text{Cu(DA)(XPhe)}} - [\text{Abs}_{\text{Cu(DA)(Ala)}} + \text{Abs}_{\text{XPhe}}]$$

ここで $Abs_{Cu(DA)(XPh)}$ 、 $Abs_{Cu(DA)(Ala)}$ 、 Abs_{XPh} はそれぞれ Cu-DA-XPh 三元系、Cu-DA-Ala 三元系、XPh のみの系の吸光度である。この計算により、吸収スペクトルのうち銅(II)-ジアミン-アラニン三元系の配位子場に起因する成分と XPh のみの吸収を差し引くことで、アミノ酸側鎖芳香環による錯体の安定化や CT 強度の大きさの評価が可能となる。このようにして求めた差スペクトルを図 3-2 に示す。L-NO₂Phe についてはこの領域全体で負の差スペクトルを示したので、この図には示さなかった。DA が phen の場合と bpy の場合とではアミノ酸の種類による差スペクトル強度の順序に若干違いが見られた。

3.3.2 CD スペクトル

銅(II)錯体のように平面 4 配位構造の錯体においても、配位子として光学活性な分子を用いた場合には銅(II)の d-d 吸収帯付近に配位子の不斉に起因する CD ピークを与える。このような性質を利用して、光学活性なアミノ酸を配位子とする錯体の CD スペクトルを測定し、その強度異常性から配位子間相互作用の強さを見積もることができる。さらに、芳香環スタッキングのような疎水的な相互作用が配位子間に働いている場合には、アセトニトリルのような極性の低い溶媒を添加することによって、CD スペクトルの強度に影響を与えることが考えられる。低極性溶媒の添加による CD 強度の変化の度合はスタッキングの強さに関係すると考えられる。つまり、スタッキング構造を維持するには不利な環境である極性の低い溶媒中でも、水溶液中と同様にスタッキング構造が維持されていれば、CD スペクトルの強度はほとんど変化しないはずであり、このような状態は元の水溶液中でのスタッキング構造の安定度が高いことによると考えられる。そこで本章では非ハロゲン置換フェニルアラニンを含む三元系について溶媒の違いによる CD 強度の変化を測定した。結果を表 3-2 に示す。いずれの系も 560nm 付近に負の極大を持つスペクトルを示し、その強度は有機溶媒の添加によって減少した。有機溶媒の添加による 560nm 付近の CD ピーク強度の変化量は DA が bpy の場合には NO₂>H>OH>NH₂ の順に、DA が phen の場合には NO₂>OH>H>NH₂ の順にそれぞれ小さくなっていった。

3.3.3 結晶構造

a) [Cu(bpy)(L-NH₂Phe)]NO₃·H₂O (1) の構造 解析の結果明らかになった錯体 1 の分子構造を図 3-3 に、単位格子中での結晶構造を図 3-4 に、各原子の座標を表 3-3 に、原子間結合距離を表 3-4 に、結合角を表 3-5 にそれぞれ示した。錯体 1 は銅(II)に対して bpy の二つの窒素と L-NH₂Phe の α-アミノ基窒素、カルボキシレート酸素が平面方向から配位し、さらに軸方向から隣接分子の L-NH₂Phe のパラ位のアミノ基窒素が配位した 5 配位四角錐型構造であった。金属イオン周辺の配位結合距離はそれぞれ、Cu-N(1)=2.003(4), Cu-N(2)=1.997(4), Cu-N(3)=2.005(4), Cu-O(1)=1.956(3), Cu-N(5')=2.334(3)Å であった。銅(II)は 4 つの配位原子で構成された配位平面から 0.28Å だけ N(5') の方向に浮き上がっており、また bpy の 2 つの窒素原子と銅(II)で作る平面と L-NH₂Phe の配位原子と銅(II)で作る平面とは 26.6° ねじれていた。L-NH₂Phe の側鎖芳香環は軸配位子の反対側から分子内で芳香環スタッキングをしていた。L-NH₂Phe の芳香環と bpy 環との平均平面間距離は 3.46Å、角度は 11.4° であり、銅(II)との距離は最も近いところで Cu...C(14)=3.30Å であった。対イオンである硝酸イオンの 2 つの酸素原子は L-NH₂Phe の置換アミノ基とそれぞれ 3.04, 3.09Å の距離で水素結合していた。

b) [Cu(bpy)(L-IPhe)]ClO₄ (2) の構造 解析の結果明らかになった錯体 2 の分子構造を図 3-5 に、分子間にみられる相互作用の様子を図 3-6 に、単位格子中での結晶構造を図 3-7 に、各原子の座標を表 3-6 に、原子間結合距離を表 3-7 に、結合角を表 3-8 にそれぞれ示した。錯体 2 は銅(II)に対して bpy の二つの窒素と L-IPhe の α-アミノ基窒素、カルボキシレート酸素が平面方向から配位した平面 4 配位構造をとっており、軸方向からの配位はなかった。単位格子中には独立な 2 分子の錯イオンが存在していたが、その構造は非常に類似していた。金属イオン周辺の配位結合距離は、Cu(A)-N(1A)=2.01(2), Cu(A)-N(2A)=2.04(2), Cu(A)-N(3A)=2.01(2), Cu(A)-O(1A)=1.92(1), Cu(B)-N(1B)=1.98(2), Cu(B)-N(2B)=2.04(1), Cu(B)-N(3B)=2.04(1), Cu(B)-O(1B)=1.94(1)Å であった。bpy の 2 つの窒素原子と銅(II)で作る平面と L-IPhe の配位原子と銅(II)で作る平面はそれぞれ 21.8°(A), 22.8°(B) ねじれていた。L-IPhe の側鎖芳香環は bpy 環とそれぞれ 3.24Å および 3.23Å の平均平面間距離で分子内で芳香環スタッキングしていた。置換基であ

るヨウ素とbpy環との距離はもっとも近いところでそれぞれI(A)⋯C(9A)=3.99Å, I(B)⋯C(9B)=3.93Åであった。同時に、他の分子内スタッキングを有する錯体⁹⁾と同様に金属-芳香環の接近も認められ、主な原子間距離はCu(A)⋯C(19A)=3.24Å, Cu(A)⋯C(14A)=3.26Å, Cu(B)⋯C(19B)=3.30Å, Cu(A)⋯C(14B)=3.31Åであった。また置換基であるヨウ素原子は結晶中の隣接分子のL-IPheのカルボキシル酸素とI(A)⋯O(2A')=3.08Å, I(B)⋯O(2B')=3.07Åの距離にあった。この距離はヨウ素-酸素のvan der Waals半径の和(I⋯O=3.50Å)¹⁰⁾よりも短くなっていた。

c) [Cu(bpy)(DL-IPhe)(NO₃)] (3) および [Cu(bpy)(DL-BrPhe)(NO₃)] (4) の構造

解析の結果明らかになった錯体3の分子構造を図3-8に、分子間にみられる相互作用の様子を図3-9に、単位格子中での結晶構造を図3-10に、各原子の座標を表3-9に、原子間結合距離を表3-10に、結合角を表3-11にそれぞれ示した。また錯体4の分子構造を図3-11に、分子間にみられる相互作用の様子を図3-12に、単位格子中での結晶構造を図3-13に、各原子の座標を表3-12に、原子間結合距離を表3-13に、結合角を表3-14にそれぞれ示した。錯体3と4は結晶学パラメータから明らかなように同型であり、互いによく類似した構造であった。錯体3では銅(II)に対してbpyの二つの窒素とDL-IPheのα-アミノ基窒素、カルボキシレート酸素が平面から配位し、軸方向から対イオンである硝酸イオンが配位した5配位四角錐型構造をとっていた。金属イオン周辺の結合距離は、Cu-N(1)=2.02(2), Cu-N(2)=1.98(2), Cu-N(3)=2.00(2), Cu-O(1)=1.89(2), Cu-O(3)=2.43(2)Åであった。また、錯体4でも銅(II)に対してbpyの二つの窒素とDL-BrPheのα-アミノ基窒素、カルボキシレート酸素が平面4座を占め、軸方向から対イオンである硝酸イオンが配位した5配位四角錐型構造をとっていた。金属イオン周辺の結合距離は、Cu-N(1)=2.02(2), Cu-N(2)=1.98(2), Cu-N(3)=2.00(2), Cu-O(1)=1.89(2), Cu-O(3)=2.43(2)Åであった。錯体3, 4のアミノ酸側鎖芳香環は銅(II)の配位平面に対してほぼ垂直に配向し、分子内芳香環スタッキングは認められなかった。一方、分子間の相互作用に注目すると、これらの錯体においてはそれぞれの置換ハロゲンは隣接分子のbpyと接近しており、その距離は錯体3ではC(3)⋯I=3.54Å、錯体4ではC(3)⋯Br=3.47Åであった。これらの距離はいずれもそれぞれの原子のvan der Waals半径から推定される距離(C⋯I=3.75Å, C⋯Br=

3.62Å)¹⁰⁾よりも短くなっていた。

d) [Cu(bpy)(L-Phe)(H₂O)]ClO₄·H₂O (5) の構造 解析の結果明らかになった錯体5の分子構造を図3-14に、単位格子中での結晶構造を図3-15に、各原子の座標を表3-15に、原子間結合距離を表3-16に、結合角を表3-17にそれぞれ示した。錯体5は独立な錯体分子を2分子含んでおり、それぞれ銅(II)に対してbpyの二つの窒素とL-Pheのα-アミノ基窒素、カルボキシレート酸素が平面方向から配位し、軸方向からH₂Oが配位した5配位四角錐型構造をとっていた。金属イオン周辺の配位距離は、Cu(A)-N(1A)=1.96(1), Cu(A)-N(2A)=2.01(1), Cu(A)-N(3A)=2.00(1), Cu(A)-O(1A)=1.94(1), Cu(A)-O(W1)=2.50(1)Å、およびCu(B)-N(1B)=2.06(1), Cu(B)-N(2B)=2.00(1), Cu(B)-N(3B)=1.99(1), Cu(B)-O(1B)=1.92(1), Cu(B)-O(W2)=2.27(1)Åであった。錯体のアミノ酸側鎖芳香環は銅(II)の配位平面に対してほぼ平行に配向していたが、側鎖芳香環はジアミン芳香環とは反対側に位置しており、分子内芳香環スタッキングは認められなかった。一方分子間の相互作用に注目すると、アミノ酸側鎖芳香環は隣接分子のbpyと接近しており、その平均平面間距離は約3.2Åであった。

e) [Cu(phen)(L-Phe)(H₂O)]NO₃·H₂O (6) の構造 解析の結果明らかになった錯体6の分子構造を図3-16に、単位格子中での結晶構造を図3-17に、各原子の座標を表3-18に、原子間結合距離を表3-19に、結合角を表3-20にそれぞれ示した。錯体6は銅(II)に対してphenの二つの窒素とL-Pheのα-アミノ基窒素、カルボキシレート酸素が平面位に配位し、軸方向からH₂Oが配位した5配位四角錐型構造をとっていた。金属イオン周辺の結合距離は、Cu-N(1)=2.029(5), Cu-N(2)=2.013(4), Cu-N(3)=1.971(4), Cu-O(1)=1.937(4), Cu-O(W1)=2.223(5)Åであった。錯体のアミノ酸側鎖芳香環は銅(II)の配位平面に対してほぼ平行に配向していたが、側鎖芳香環はジアミン芳香環とは反対側に位置しており、分子内芳香環スタッキングは認められなかった。

3.4 考察

3.4.1 溶液中でのスタッキング構造と置換基の影響

ジアミンとしてphenを用い、パラ位に非ハロゲン置換基を有するXPheを用いた系においては、差スペクトルにおいて近紫外部にみられるCT吸収帯の強度は、 $\text{NH}_2 > \text{OH} > \text{H} > \text{NO}_2$ の順となり、その序列はハメット則における電子供与性の強さに対応していた。また、CDスペクトルにおけるジオキサン添加による変化量も同様の傾向を示した。このことは、これらの系においては芳香環スタッキングの強さがXPhe側鎖芳香環の電子密度と密接な関係のあることを示している。分子内スタッキングの原動力の一つとして、アミノ酸側鎖芳香環の最高被占軌道(HOMO)から、金属に配位することで電子密度の低下したジアミンの最低空軌道(LUMO)への電荷移動が重要であるということがすでに示唆されており¹¹⁾、上述の系での結果はこのような考え方を支持するものである。一方、ハロゲン置換基を有する系では、吸収スペクトルにおけるCT強度は $\text{I} > \text{Br} > \text{H}$ の順に小さくなり、前述の場合と異なってハメット則とは逆の挙動を示した。このことはハロゲン置換基が非ハロゲン置換基とは異なり、置換基として芳香環に与える電子的影響よりもむしろ置換基自身が相互作用部位として働いている可能性を示すものと考えられ、結果として電子的に柔軟性に富んだハロゲン置換基はスタッキングの相互作用部位を拡大することに寄与していると考えられる。全体として置換基による差スペクトルの違いをスペクトルの拡がりを考慮して比較してみると、その序列はbpy系の場合で $\text{I} > \text{Br} > \text{OH} = \text{NH}_2 > \text{H} > \text{NO}_2$ となり、phen系では $\text{NH}_2 > \text{OH} > \text{I} > \text{Br} > \text{H} > \text{NO}_2$ となっていた。ジアミンの種類によって序列に若干の変化が見られるが、全体の傾向としてはハロゲン～電子供与性置換基 $>$ H $>$ 電子吸引性置換基という結果となった。このような傾向はスタッキングの制御が芳香環の電子密度と置換基自身の相互作用能力との兼ね合いによっておこなわれていることを示唆している。

3.4.2 分子内スタッキングの存在と置換基効果

本章で述べた4つの錯体構造のうち錯体1,2はその結晶構造においてスタッキングを有していたが、錯体3,4,5,6にはスタッキングは存在しなかった。このう

ち、錯体3,4はそれぞれ互いに非常によく類似した構造をとっていた。アミノ酸部分の α -炭素は銅(II)配位平面から側鎖の出ている方向と反対方向に沈んでおり、分子内スタッキングするには不利な構造をとっていた。また、銅(II)の軸方向からは硝酸イオンが配位しており、スタッキングを妨げる要因の一つとなっていた。また錯体5,6では、いずれも側鎖が伸び切った状態となって位置しており、分子内スタッキングを形成するためには不利な構造となっていた。錯体5,6では対イオンが硝酸イオンの場合(6)、過塩素酸イオンの場合(5)のいずれの場合にもスタッキングは認められず、また、いずれの対イオンも銅(II)に対して配位してはいなかった。一方、錯体1,2ではいずれの場合もアミノ酸部分の α -炭素は銅(II)配位平面から側鎖の出ている方向に浮き上がっており、分子内スタッキングするために有利な構造をとっていた。このために銅(II)への配位原子は配位平面からは大きくずれており、銅(II)に対する二つの配位子の配位原子間のねじれはそれぞれ 26.6° (1), 21.8° (2A), 22.8° (2B)であった。この値はアミノ酸側鎖芳香環面積のより大きなL-Trp錯体では 21.9° であることから、芳香環面積が小さく、相互作用部位が小さいアミノ酸が分子内スタッキングを形成する場合には、大きな配位平面の歪みを必要とすることを示している。それぞれの錯体においてみられた分子内スタッキングの平均平面間距離は 3.46\AA (1), 3.24\AA (2)であった。これらの値はこれまでに分子内スタッキング構造を持つ金属錯体として報告されている[Cu(bpy)(L-Tyr)]ClO₄にみられたスタッキング距離(3.35\AA)⁹⁾よりも、錯体1では少し離れており、錯体2は接近していた。これらのスタッキング距離の差は単純な電子供与性や電子吸引性というパラメータでは説明できない。ヨウ素を置換基として持つ錯体において最も接近しているということは置換基自身の π 電子系との相互作用能力が、分子内スタッキングに対して影響を与える可能性を示している。対イオンはいずれの錯体においても銅(II)には配位しておらず、錯体1においては置換アミノ基と水素結合を形成し、錯体2においては銅(II)に弱く接近していた。錯体2,3はそれぞれ置換基が同じであるにもかかわらずスタッキングの有無に差が生じたが、ここには対イオンの銅(II)に対する配位能力や、配位子のキラリティなどの要因が複雑に影響していると考えられる。しかし、同じ硝酸イオンを対イオンとする錯体でも錯体1では分子内スタッキングが存在していることから、特に結晶中で

の構造においては対イオンの配位能力と置換基効果のいずれか強い方によってスタッキングの安定度が左右されているものと推定することができる。

3.4.3 ハロゲン置換基の関与する分子間相互作用

錯体2,3,4においては結晶中の隣接分子の間に置換基であるハロゲンの関与する分子間相互作用が確認された。錯体2,3では、置換ハロゲンはそれぞれの結晶中で隣接分子のbpy環と接近していたが、その距離はそれぞれのvan der Waals半径の和よりも短くなっていた。特にIPheの場合には実際の距離とvan der Waals半径の和との差がBrPheの場合よりも大きくなっており、ヨウ素の電子的に柔らかい性質が反映された結果となっていた。錯体4においては置換ヨウ素と隣接分子のL-IPheのカルボニル基とが接近しており、その距離はvan der Waals半径の和よりも短くなっていた。このような分子間でのハロゲン関与の相互作用については、以前に簡単な分子間会合体について報告されている¹²⁾。benzene-bromine会合体^{12a)}やp-xylene-tetrabromocarbon会合体^{12b)}においてはBrとベンゼン環の中心との距離はそれぞれ3.36, 3.34Åとなっていた。またカルボニル酸素とヨウ素の接近の例としてはdiiodoacetylene-cyclohexane-1,4-dioneの1:1会合体が報告されており、ここではヨウ素-酸素の距離は2.94Åとなっていた^{12c)}。これらの距離はいずれも本研究において見られた錯体中の場合よりもさらに短くなっているが、これはより小さな分子同士のより自由度の高い会合体であるためと考えられる。また、このようなハロゲン関与の相互作用について、CodyとMurray-RustはCambridge Crystallographic Data Baseのデータから、C-I...O(N,S)の距離がほとんどの場合3.55Åよりも短いこと、またその角度が180°に近いことなどを見いだしている¹³⁾。一方、最近ではCu(3,5-diiodo-L-tyrosinate)Cl錯体の構造解析がなされ、結晶中でCu...Iの接近(3.248Å)が確認されている¹⁴⁾。また、生体系におけるハロゲン関与の相互作用としてはチロキシン関連物質と輸送タンパクなどの相互作用が知られており、いくつかの会合体に関してはX線結晶構造解析の結果、チロキシン誘導体とタンパクとの間に様々な非共有性相互作用が確認されている。このうち血中のチロキシン輸送タンパクであるtransthyretinとthyroxineの会合体においてはalanine 109のカルボニル酸素とヨウ素との間で2.96Åという値¹⁵⁾が報告されているほか、3,3'-diiodo-

thyronineとの会合体においては serine177 の側鎖ヒドロキシル基とのあいだで2.86Åという値が報告されている¹⁶⁾。これらの距離はいずれも該当する原子のvan der Waals半径の和よりも短くなっており、これらの接近が分子認識において重要な役割を果たしているものと推定できる。本研究に見られたような芳香環とヨウ素との接近について、生体系における実例はまだ報告されていないが、同様に重要な役割を担っていると考えられる。

表3-1 錯体1-6についての結晶学データ

| | [Cu(bpy)(L-NH ₂ Phe)]NO ₃ ·H ₂ O (1) | [Cu(bpy)(L-IPhe)]ClO ₄ (2) |
|---|---|--|
| Formula | CuO ₆ N ₅ C ₁₉ H ₂₁ | ICuClO ₆ N ₃ C ₁₉ H ₁₇ |
| Formula weight | 478.95 | 609.27 |
| Color | greenish blue | blue |
| Crystal size / mm | 0.2 x 0.2 x 0.3 | 0.1 x 0.1 x 0.5 |
| Crystal system | orthorhombic | triclinic |
| Space group | <i>P</i> 2 ₁ ² ₁ ² ₁ | <i>P</i> 1 |
| <i>a</i> / Å | 10.292(1) | 18.329(4) |
| <i>b</i> / Å | 13.576(4) | 10.701(1) |
| <i>c</i> / Å | 14.407(1) | 5.9287(9) |
| α / deg | — | 73.91(1) |
| β / deg | — | 90.02(2) |
| γ / deg | — | 105.93(2) |
| <i>V</i> / Å ³ | 2012.9 | 1070.8 |
| <i>Z</i> | 4 | 2 |
| <i>D_c</i> / g cm ⁻³ | 1.581 | 1.890 |
| λ / Å | 0.71073 (Mo <i>K</i> α) | 0.71073 (Mo <i>K</i> α) |
| μ / cm ⁻¹ | 11.32 | 26.14 |
| <i>F</i> (000) | 988 | 598 |
| Scan method | ω -2 θ | ω -2 θ |
| 2 θ _{max} / deg | 60 | 60 |
| No. of refls. used | 2529 | 5142 |
| <i>R</i> | 0.037 | 0.079 |
| <i>R_w</i> | 0.038 | 0.134 |

表3-1 (続)

| | [Cu(bpy)(DL-IPhe)(NO ₃)] (3) | [Cu(bpy)(DL-BrPhe)(NO ₃)] (4) |
|---|--|---|
| Formula | ICuO ₅ N ₄ C ₁₉ H ₁₇ | BrCuO ₅ N ₄ C ₁₉ H ₁₇ |
| Formula weight | 571.82 | 524.82 |
| Color | purple | purple |
| Crystal size / mm | 0.1 x 0.2 x 0.4 | 0.1 x 0.3 x 0.4 |
| Crystal system | monoclinic | monoclinic |
| Space group | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> |
| <i>a</i> / Å | 5.292(1) | 5.293(5) |
| <i>b</i> / Å | 27.315(8) | 27.18(1) |
| <i>c</i> / Å | 13.848(2) | 13.540(6) |
| α / deg | — | — |
| β / deg | 90.05(2) | 90.03(6) |
| γ / deg | — | — |
| <i>V</i> / Å ³ | 2001.5 | 1947.8 |
| <i>Z</i> | 4 | 4 |
| <i>D_c</i> / g cm ⁻³ | 1.898 | 1.790 |
| λ / Å | 0.71073 (Mo <i>K</i> α) | 0.71073 (Mo <i>K</i> α) |
| μ / cm ⁻¹ | 26.58 | 31.94 |
| <i>F</i> (000) | 1124 | 1052 |
| Scan method | ω -2 θ | ω -2 θ |
| 2 θ _{max} / deg | 60 | 60 |
| No. of refls. used | 2492 | 3295 |
| <i>R</i> | 0.097 | 0.072 |
| <i>R_w</i> | 0.113 | 0.060 |

表3-1 (続)

| | [Cu(bpy)(L-Phe)(H ₂ O)]ClO ₄ ·H ₂ O (5) | [Cu(phen)(L-Phe)(H ₂ O)]NO ₃ ·H ₂ O (6) |
|---|--|--|
| Formula | CuClO ₇ N ₃ C ₁₉ H ₁₈ | CuO ₇ N ₄ C ₂₁ H ₂₂ |
| Formula weight | 483.37 | 505.97 |
| Color | blue | blue |
| Crystal size / mm | 0.5 x 0.5 x 0.5 | 0.5 x 0.5 x 0.3 |
| Crystal system | monoclinic | monoclinic |
| Space group | <i>P</i> 2 ₁ | <i>P</i> 2 ₁ |
| <i>a</i> / Å | 9.954(2) | 5.777(4) |
| <i>b</i> / Å | 24.179(3) | 20.663(7) |
| <i>c</i> / Å | 9.780(2) | 9.338(4) |
| α / deg | — | — |
| β / deg | 107.32(1) | 97.61(4) |
| γ / deg | — | — |
| <i>V</i> / Å ³ | 2247.1 | 1104.86 |
| <i>Z</i> | 4 | 2 |
| <i>D_c</i> / g cm ⁻³ | 1.429 | 1.521 |
| λ / Å | 1.54178 (Cu <i>K</i> α) | 0.71073 (Mo <i>K</i> α) |
| μ / cm ⁻¹ | 28.01 | 10.37 |
| <i>F</i> (000) | 988 | 522 |
| Scan method | ω -2 θ | ω -2 θ |
| 2 θ _{max} / deg | 120.2 | 60 |
| No. of refls. used | 3147 | 3159 |
| <i>R</i> | 0.065 | 0.056 |
| <i>R_w</i> | 0.060 | 0.070 |

表3-2 Cu-DA-AA系のCDスペクトルデータ

| AA | Solvent | DA | | | | | |
|---------------------|------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------------|
| | | bpy | | | phen | | |
| | | λ_{\max} / nm | $\Delta\epsilon_{\max}$ | $\Delta\epsilon_r^{**}$ / % | λ_{\max} / nm | $\Delta\epsilon_{\max}$ | $\Delta\epsilon_r^{**}$ / % |
| NO ₂ Phe | H ₂ O | 597 | -1.02 | 31.4 | 602 | -0.88 | 27.3 |
| | AN ₆₀ | 588 | -0.70 | | 596 | -0.64 | |
| Phe | H ₂ O | 587 | -1.04 | 20.2 | 596 | -0.91 | 15.4 |
| | AN ₆₀ | 582 | -0.83 | | 591 | -0.77 | |
| Tyr | H ₂ O | 590 | -1.21 | 16.5 | 598 | -1.05 | 11.4 |
| | AN ₆₀ | 583 | -1.01 | | 590 | -0.93 | |
| NH ₂ Phe | H ₂ O | 585 | -1.18 | 13.6 | 597 | -1.07 | 13.1 |
| | AN ₆₀ | 583 | -1.02 | | 590 | -0.93 | |

*AN₆₀ = 60v/v% acetonitrile - water** $\Delta\epsilon_r = (\Delta\epsilon_{\max}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta\epsilon_{\max}(\text{AN}_{60})) \times 100 / \Delta\epsilon_{\max}(\text{H}_2\text{O})$

表3-3 [Cu(L-NH₂Phe)(bpy)]NO₃·H₂O (1)における原子座標

| atom | X | Y | Z | B _{eq} |
|-------|------------|------------|------------|-----------------|
| Cu | 0.68940(5) | 0.08784(4) | 0.53111(4) | 2.919 |
| O(1) | 0.8081(3) | 0.2003(2) | 0.5251(2) | 3.33 |
| O(2) | 0.6660(4) | 0.6477(2) | 0.0784(3) | 4.51 |
| O(3) | 0.6910(5) | 0.7493(3) | 0.7961(3) | 6.2 |
| O(4) | 0.6955(5) | 0.5977(3) | 0.8323(3) | 6.7 |
| O(5) | 0.3638(4) | 0.8103(3) | 0.1428(4) | 7.8 |
| N(1) | 0.5860(4) | -0.0354(3) | 0.5512(2) | 3.25 |
| N(2) | 0.8343(4) | -0.0046(3) | 0.5618(2) | 3.27 |
| N(3) | 0.5571(4) | 0.1909(3) | 0.5631(3) | 3.16 |
| N(4) | 0.7535(4) | 0.6775(4) | 0.8266(3) | 4.8 |
| N(5) | 0.3526(4) | 0.5823(3) | 0.1280(2) | 3.82 |
| C(1) | 0.5413(5) | 0.4547(3) | 0.9653(4) | 4.01 |
| C(2) | 0.6036(6) | 0.3644(4) | 0.9577(4) | 4.8 |
| C(3) | 0.4689(6) | 0.7833(4) | 0.5675(4) | 4.9 |
| C(4) | 0.3999(6) | 0.2931(4) | 0.9151(3) | 4.4 |
| C(5) | 0.3431(5) | 0.3854(3) | 0.9239(3) | 3.50 |
| C(6) | 0.2965(5) | 0.5954(3) | 0.4115(3) | 3.57 |
| C(7) | 0.3848(6) | 0.6613(4) | 0.3759(4) | 4.9 |
| C(8) | 0.5124(6) | 0.6355(5) | 0.3690(4) | 5.6 |
| C(9) | 0.5518(5) | 0.5426(4) | 0.3970(4) | 5.1 |
| C(10) | 0.4583(5) | 0.4794(4) | 0.4297(4) | 4.1 |
| C(11) | 0.2326(4) | 0.7783(3) | 0.9341(3) | 3.12 |
| C(12) | 0.6294(4) | 0.2752(3) | 0.6038(3) | 2.97 |
| C(13) | 0.3654(5) | 0.7658(3) | 0.7906(3) | 3.19 |
| C(14) | 0.3053(5) | 0.6716(3) | 0.7543(3) | 2.94 |
| C(15) | 0.3848(4) | 0.5940(4) | 0.7253(3) | 3.47 |
| C(16) | 0.3319(5) | 0.5098(3) | 0.6859(3) | 3.64 |
| C(17) | 0.3004(5) | 0.4989(3) | 0.1734(3) | 3.13 |
| C(18) | 0.3793(4) | 0.4234(4) | 0.2045(3) | 3.35 |
| C(19) | 0.3274(5) | 0.3400(3) | 0.2445(3) | 3.20 |
| O(1W) | 0.7758(6) | 0.4608(4) | 0.1351(4) | 9.8 |

表3-4 [Cu(L-NH₂Phe)(bpy)]NO₃·H₂O (1)における結合距離

| Bond | Length | Bond | Length |
|-------------|----------|-------------|----------|
| Cu-O(1) | 1.956(3) | Cu-N(1) | 2.003(4) |
| Cu-N(2) | 1.997(4) | Cu-N(3) | 2.005(4) |
| Cu-N(5') | 2.334(3) | O(1)-C(11) | 1.281(5) |
| O(2)-C(11) | 1.230(6) | O(3)-N(4) | 1.247(6) |
| O(4)-N(4) | 1.239(7) | O(5)-N(4) | 1.228(6) |
| N(1)-C(1) | 1.337(6) | N(1)-C(5) | 1.348(6) |
| N(2)-C(6) | 1.348(6) | N(2)-C(10) | 1.325(6) |
| N(3)-C(12) | 1.485(6) | N(5)-C(17) | 1.413(6) |
| C(1)-C(2) | 1.387(7) | C(2)-C(3) | 1.377(8) |
| C(3)-C(4) | 1.378(9) | C(4)-C(5) | 1.388(7) |
| C(5)-C(6) | 1.469(7) | C(6)-C(7) | 1.374(7) |
| C(7)-C(8) | 1.361(9) | C(8)-C(9) | 1.385(9) |
| C(9)-C(10) | 1.371(8) | C(11)-C(12) | 1.520(6) |
| C(12)-C(13) | 1.528(6) | C(13)-C(14) | 1.514(6) |
| C(14)-C(15) | 1.397(6) | C(14)-C(19) | 1.381(7) |
| C(15)-C(16) | 1.387(7) | C(16)-C(17) | 1.377(7) |
| C(17)-C(18) | 1.380(6) | C(18)-C(19) | 1.377(6) |

表3-5 [Cu(L-NH₂Phe)(bpy)]NO₃·H₂O (1)における結合角

| Bond | Angle | Bond | Angle |
|-------------------|----------|-------------------|----------|
| O(1)-Cu-N(1) | 171.5(1) | O(1)-Cu-N(2) | 92.0(1) |
| O(1)-Cu-N(3) | 83.7(1) | N(1)-Cu-N(2) | 80.8(1) |
| N(1)-Cu-N(3) | 100.9(2) | N(2)-Cu-N(3) | 153.3(1) |
| Cu-O(1)-C(11) | 114.8(3) | Cu-N(1)-C(1) | 125.3(3) |
| Cu-N(1)-C(5) | 114.7(3) | C(1)-N(1)-C(5) | 119.8(4) |
| Cu-N(2)-C(6) | 115.0(3) | Cu-N(2)-C(10) | 125.1(3) |
| C(6)-N(2)-C(10) | 119.1(4) | Cu-N(3)-C(12) | 106.8(3) |
| O(3)-N(4)-O(4) | 117.3(5) | O(3)-N(4)-O(5) | 119.8(5) |
| O(4)-N(4)-O(5) | 122.6(5) | N(1)-C(1)-C(2) | 121.8(4) |
| C(1)-C(2)-C(3) | 118.4(5) | C(2)-C(3)-C(4) | 120.1(5) |
| C(3)-C(4)-C(5) | 118.8(5) | N(1)-C(5)-C(4) | 121.1(5) |
| N(1)-C(5)-C(6) | 114.8(4) | C(4)-C(5)-C(6) | 124.1(4) |
| N(2)-C(6)-C(5) | 114.2(4) | N(2)-C(6)-C(7) | 120.7(5) |
| C(5)-C(6)-C(7) | 125.1(4) | C(6)-C(7)-C(8) | 119.8(5) |
| C(7)-C(8)-C(9) | 119.7(6) | C(8)-C(9)-C(10) | 117.6(5) |
| N(2)-C(10)-C(9) | 123.0(5) | O(1)-C(11)-O(2) | 124.0(4) |
| O(1)-C(11)-C(12) | 116.6(4) | O(2)-C(11)-C(12) | 119.3(4) |
| N(3)-C(12)-C(11) | 110.3(3) | N(3)-C(12)-C(13) | 110.3(3) |
| C(11)-C(12)-C(13) | 109.1(4) | C(12)-C(13)-C(14) | 115.3(3) |
| C(13)-C(14)-C(15) | 120.1(4) | C(13)-C(14)-C(19) | 122.4(4) |
| C(15)-C(14)-C(19) | 117.5(4) | C(14)-C(15)-C(16) | 120.9(4) |
| C(15)-C(16)-C(17) | 120.7(4) | N(5)-C(17)-C(16) | 120.2(4) |
| N(5)-C(17)-C(18) | 121.4(4) | C(16)-C(17)-C(18) | 118.3(4) |
| C(17)-C(18)-C(19) | 121.2(4) | C(14)-C(19)-C(18) | 121.2(4) |

表3-6 [Cu(bpy)(L-IPhe)]ClO₄ (2)における原子座標

| atom | X | Y | Z | B _{eq} |
|--------|--------------|--------------|--------------|-----------------|
| I(A) | 0 | 0 | 0 | 4.1 |
| I(B) | 0.2305 (1) | 0.6615 (1) | 0.1692 (3) | 4.2 |
| Cu(A) | -0.1534 (1) | 0.4417 (2) | -0.2489 (4) | 2.7 |
| Cu(B) | 0.3848 (1) | 0.2203 (2) | 0.3620 (4) | 2.6 |
| Cl(A) | 0.7502 (4) | 0.7183 (5) | 0.4401 (10) | 4.2 |
| Cl(B) | -0.5206 (4) | 0.9435 (5) | 0.3275 (10) | 4.1 |
| O(1A) | -0.1057 (9) | 0.5163 (13) | -0.5638 (21) | 3.1 |
| O(2A) | -0.0200 (10) | 0.6936 (14) | -0.8036 (23) | 4.0 |
| O(1B) | 0.3339 (9) | 0.1439 (13) | 0.1238 (20) | 3.2 |
| O(2B) | 0.2492 (10) | -0.0330 (14) | 0.0626 (21) | 4.0 |
| O(1PA) | 0.7347 (13) | 0.6026 (21) | 0.6143 (31) | 6.5 |
| O(2PA) | 0.6957 (12) | 0.7884 (21) | 0.4829 (42) | 6.3 |
| O(3PA) | 0.8223 (13) | 0.8057 (18) | 0.4422 (40) | 6.4 |
| O(4PA) | 0.7321 (18) | 0.7017 (18) | 0.2114 (34) | 8.5 |
| O(1PB) | -0.5081 (11) | 1.0653 (18) | 0.3767 (33) | 5.1 |
| O(2PB) | -0.5943 (12) | 0.8548 (17) | 0.4160 (41) | 6.3 |
| O(3PB) | -0.4656 (11) | 0.8750 (19) | 0.4428 (40) | 6.0 |
| O(4PB) | -0.4945 (25) | 0.9480 (24) | 0.0957 (39) | 12.9 |
| N(1A) | -0.2281 (10) | 0.3518 (17) | 0.0357 (28) | 3.3 |
| N(2A) | -0.1827 (10) | 0.2459 (14) | -0.2607 (27) | 2.8 |
| N(3A) | -0.0978 (10) | 0.6240 (15) | -0.2132 (24) | 2.9 |
| N(2B) | 0.4120 (9) | 0.4173 (14) | 0.1585 (24) | 2.7 |
| N(1B) | 0.4566 (11) | 0.3092 (17) | 0.5585 (26) | 3.3 |
| N(3B) | 0.3254 (10) | 0.0370 (15) | 0.5823 (25) | 2.9 |
| C(1A) | -0.2537 (14) | 0.4214 (22) | 0.1658 (36) | 3.7 |
| C(2A) | -0.3107 (15) | 0.3476 (30) | 0.3569 (39) | 4.8 |
| C(3A) | -0.3345 (16) | 0.1965 (33) | 0.4156 (46) | 5.9 |
| C(4A) | -0.3146 (15) | 0.1210 (29) | 0.2782 (42) | 5.1 |
| C(5A) | -0.2591 (12) | 0.2065 (23) | 0.0853 (34) | 3.4 |
| C(6A) | -0.2285 (11) | 0.1590 (14) | -0.0778 (31) | 2.6 |
| C(7A) | -0.2490 (20) | 0.0138 (22) | -0.0551 (39) | 5.3 |
| C(8A) | -0.2207 (20) | -0.0271 (23) | -0.2136 (48) | 5.5 |
| C(9A) | -0.1711 (17) | 0.0602 (25) | -0.3918 (40) | 4.8 |

表3-6 (続)

| | | | | |
|--------|--------------|--------------|--------------|-----|
| C(10A) | -0.1534 (15) | 0.1933 (29) | -0.4121 (36) | 4.5 |
| C(11A) | -0.0515 (14) | 0.6335 (19) | -0.6069 (29) | 3.2 |
| C(12A) | -0.0303 (12) | 0.6829 (17) | -0.3928 (29) | 2.6 |
| C(13A) | 0.0393 (12) | 0.6403 (19) | -0.3024 (31) | 3.0 |
| C(14A) | 0.0294 (11) | 0.4890 (18) | -0.2290 (30) | 2.6 |
| C(15A) | 0.0546 (13) | 0.4280 (23) | -0.3828 (35) | 3.5 |
| C(16A) | 0.0421 (12) | 0.2874 (19) | -0.3226 (32) | 2.9 |
| C(17A) | 0.0098 (13) | 0.2102 (18) | -0.1023 (35) | 3.2 |
| C(18A) | -0.0088 (12) | 0.2627 (20) | 0.0579 (33) | 3.2 |
| C(19A) | 0.0002 (13) | 0.4052 (19) | -0.0028 (30) | 3.2 |
| C(1B) | 0.4816 (14) | 0.2380 (25) | 0.7598 (35) | 4.0 |
| C(2B) | 0.5366 (10) | 0.3143 (18) | 0.8720 (30) | 2.9 |
| C(3B) | 0.5701 (10) | 0.4571 (20) | 0.7805 (33) | 3.2 |
| C(4B) | 0.5420 (11) | 0.5251 (18) | 0.5784 (31) | 3.1 |
| C(5B) | 0.4894 (12) | 0.4548 (25) | 0.4660 (35) | 3.5 |
| C(6B) | 0.4595 (16) | 0.5191 (31) | 0.2448 (37) | 4.9 |
| C(7B) | 0.4781 (11) | 0.6447 (17) | 0.1341 (33) | 3.1 |
| C(8B) | 0.4467 (19) | 0.6897 (21) | -0.0667 (42) | 5.4 |
| C(9B) | 0.3991 (19) | 0.5997 (27) | -0.1535 (39) | 5.5 |
| C(10B) | 0.3798 (13) | 0.4612 (22) | -0.0439 (32) | 3.5 |
| C(11B) | 0.2805 (13) | 0.0288 (17) | 0.1944 (29) | 2.9 |
| C(12B) | 0.2597 (12) | -0.0198 (17) | 0.4582 (28) | 2.7 |
| C(13B) | 0.1881 (13) | 0.0209 (19) | 0.5099 (32) | 3.4 |
| C(14B) | 0.1991 (12) | 0.1735 (21) | 0.4333 (32) | 3.2 |
| C(15B) | 0.1757 (12) | 0.2346 (24) | 0.2120 (35) | 3.6 |
| C(16B) | 0.1863 (12) | 0.3734 (19) | 0.1345 (33) | 2.9 |
| C(17B) | 0.2182 (13) | 0.4555 (19) | 0.2711 (35) | 3.2 |
| C(18B) | 0.2391 (13) | 0.3991 (21) | 0.4927 (35) | 3.3 |
| C(19B) | 0.2271 (15) | 0.2563 (22) | 0.5690 (33) | 3.8 |

表3-7 [Cu(bpy)(L-IPhe)]ClO₄ (2)における結合距離

| Bond | Length | Bond | Length |
|---------------|---------|---------------|---------|
| I(A)-C(17A) | 2.12(2) | I(B)-C(17B) | 2.06(2) |
| Cu(A)-O(1A) | 1.92(1) | Cu(A)-N(1A) | 2.01(2) |
| Cu(A)-N(2A) | 2.04(2) | Cu(A)-N(3A) | 2.01(2) |
| Cu(B)-O(1B) | 1.94(1) | Cu(B)-N(2B) | 2.04(1) |
| Cu(B)-N(1B) | 1.98(2) | Cu(B)-N(3B) | 2.04(1) |
| Cl(A)-O(P1A) | 1.33(2) | Cl(A)-O(P2A) | 1.46(3) |
| Cl(A)-O(P3A) | 1.40(2) | Cl(A)-O(P4A) | 1.44(2) |
| Cl(B)-O(P1B) | 1.37(2) | Cl(B)-O(P2B) | 1.42(2) |
| Cl(B)-O(P3B) | 1.47(2) | Cl(B)-O(P4B) | 1.44(3) |
| O(1A)-C(11A) | 1.33(2) | O(2A)-C(11A) | 1.22(2) |
| O(1B)-C(11B) | 1.31(2) | O(2B)-C(11B) | 1.21(2) |
| N(1A)-C(1A) | 1.37(3) | N(1A)-C(5A) | 1.44(3) |
| N(2A)-C(6A) | 1.33(2) | N(2A)-C(10A) | 1.36(4) |
| N(3A)-C(12A) | 1.50(2) | N(2B)-C(10B) | 1.36(3) |
| N(2B)-C(6B) | 1.41(3) | N(1B)-C(5B) | 1.45(3) |
| N(1B)-C(1B) | 1.38(3) | N(3B)-C(12B) | 1.48(3) |
| C(1A)-C(2A) | 1.43(3) | C(2A)-C(3A) | 1.49(5) |
| C(3A)-C(4A) | 1.41(5) | C(4A)-C(5A) | 1.45(3) |
| C(5A)-C(6A) | 1.39(3) | C(6A)-C(7A) | 1.46(3) |
| C(7A)-C(8A) | 1.30(4) | C(8A)-C(9A) | 1.34(3) |
| C(9A)-C(10A) | 1.34(4) | C(11A)-C(12A) | 1.52(3) |
| C(12A)-C(13A) | 1.52(3) | C(13A)-C(14A) | 1.51(3) |
| C(14A)-C(15A) | 1.40(3) | C(14A)-C(19A) | 1.40(2) |
| C(15A)-C(16A) | 1.40(3) | C(16A)-C(17A) | 1.37(2) |
| C(17A)-C(18A) | 1.32(3) | C(18A)-C(19A) | 1.43(3) |
| C(1B)-C(2B) | 1.41(3) | C(2B)-C(3B) | 1.43(3) |
| C(3B)-C(4B) | 1.40(3) | C(4B)-C(5B) | 1.35(3) |
| C(5B)-C(6B) | 1.48(3) | C(6B)-C(7B) | 1.27(3) |
| C(7B)-C(8B) | 1.35(3) | C(8B)-C(9B) | 1.33(4) |
| C(9B)-C(10B) | 1.39(3) | C(11B)-C(12B) | 1.52(2) |
| C(12B)-C(13B) | 1.55(3) | C(13B)-C(14B) | 1.52(3) |
| C(14B)-C(15B) | 1.42(3) | C(14B)-C(19B) | 1.36(3) |
| C(15B)-C(16B) | 1.39(3) | C(16B)-C(17B) | 1.37(3) |
| C(17B)-C(18B) | 1.39(3) | C(18B)-C(19B) | 1.42(3) |

表3-8 [Cu(bpy)(L-IPhe)]ClO₄ (2)における結合角

| Bond | Angle | Bond | Angle |
|----------------------|-----------|----------------------|-----------|
| O(1A)-Cu(A)-N(1A) | 164.8(7) | O(1A)-Cu(A)-N(2A) | 94.7(6) |
| O(1A)-Cu(A)-N(3A) | 84.0(6) | N(1A)-Cu(A)-N(2A) | 79.5(7) |
| N(1A)-Cu(A)-N(3A) | 105.2(7) | N(2A)-Cu(A)-N(3A) | 164.5(8) |
| O(1B)-Cu(B)-N(2B) | 95.6(6) | O(1B)-Cu(B)-N(1B) | 167.6(7) |
| O(1B)-Cu(B)-N(3B) | 82.7(6) | N(2B)-Cu(B)-N(1B) | 79.6(6) |
| N(2B)-Cu(B)-N(3B) | 161.3(7) | N(1B)-Cu(B)-N(3B) | 105.4(6) |
| O(P1A)-Cl(A)-O(P2A) | 105.9(14) | O(P1A)-Cl(A)-O(P3A) | 113.2(13) |
| O(P1A)-Cl(A)-O(P4A) | 114.6(12) | O(P2A)-Cl(A)-O(P3A) | 106.0(14) |
| O(P2A)-Cl(A)-O(P4A) | 101.5(17) | O(P3A)-Cl(A)-O(P4A) | 114.1(15) |
| O(P1B)-Cl(B)-O(P2B) | 112.2(13) | O(P1B)-Cl(B)-O(P3B) | 108.9(13) |
| O(P1B)-Cl(B)-O(P4B) | 116.9(12) | O(P2B)-Cl(B)-O(P3B) | 106.8(11) |
| O(P2B)-Cl(B)-O(P4B) | 116.2(18) | O(P3B)-Cl(B)-O(P4B) | 93.3(20) |
| Cu(A)-O(1A)-C(11A) | 116.2(12) | Cu(B)-O(1B)-C(11B) | 117.8(10) |
| Cu(A)-N(1A)-C(1A) | 123.7(13) | Cu(A)-N(1A)-C(5A) | 115.1(15) |
| C(1A)-N(1A)-C(5A) | 121.0(16) | Cu(A)-N(2A)-C(6A) | 113.9(14) |
| Cu(A)-N(2A)-C(10A) | 128.1(13) | C(6A)-N(2A)-C(10A) | 117.4(17) |
| Cu(A)-N(3A)-C(12A) | 107.1(12) | Cu(B)-N(2B)-C(10B) | 124.3(13) |
| Cu(B)-N(2B)-C(6B) | 118.9(13) | C(10B)-N(2B)-C(6B) | 116.2(17) |
| Cu(B)-N(1B)-C(5B) | 116.3(13) | Cu(B)-N(1B)-C(1B) | 123.1(15) |
| C(5B)-N(1B)-C(1B) | 120.2(18) | Cu(B)-N(3B)-C(12B) | 107.2(10) |
| N(1A)-C(1A)-C(2A) | 119.0(21) | C(1A)-C(2A)-C(3A) | 117.4(27) |
| C(2A)-C(3A)-C(4A) | 125.5(22) | C(3A)-C(4A)-C(5A) | 111.5(24) |
| N(1A)-C(5A)-C(4A) | 124.8(24) | N(1A)-C(5A)-C(6A) | 111.0(15) |
| C(4A)-C(5A)-C(6A) | 124.1(22) | N(2A)-C(6A)-C(5A) | 120.1(16) |
| N(2A)-C(6A)-C(7A) | 119.3(20) | C(5A)-C(6A)-C(7A) | 120.5(17) |
| C(6A)-C(7A)-C(8A) | 119.1(20) | C(7A)-C(8A)-C(9A) | 121.6(24) |
| C(8A)-C(9A)-C(10A) | 118.7(28) | N(2A)-C(10A)-C(9A) | 123.7(20) |
| O(1A)-C(11A)-O(2A) | 121.8(18) | O(1A)-C(11A)-C(12A) | 115.0(14) |
| O(2A)-C(11A)-C(12A) | 123.2(17) | N(3A)-C(12A)-C(11A) | 108.4(15) |
| N(3A)-C(12A)-C(13A) | 112.7(13) | C(11A)-C(12A)-C(13A) | 108.1(19) |
| C(12A)-C(13A)-C(14A) | 115.5(15) | C(13A)-C(14A)-C(15A) | 120.6(15) |

表3-8 (続)

| | | | |
|----------------------|-----------|----------------------|-----------|
| C(13A)-C(14A)-C(19A) | 122.5(19) | C(15A)-C(14A)-C(19A) | 116.8(18) |
| C(14A)-C(15A)-C(16A) | 121.2(17) | C(15A)-C(16A)-C(17A) | 118.8(21) |
| I(A)-C(17A)-C(16A) | 118.8(17) | I(A)-C(17A)-C(18A) | 117.9(13) |
| C(16A)-C(17A)-C(18A) | 122.9(18) | C(17A)-C(18A)-C(19A) | 119.3(16) |
| C(14A)-C(19A)-C(18A) | 120.6(20) | N(2B)-C(10B)-C(9B) | 118.0(20) |
| C(10B)-C(9B)-C(8B) | 122.6(24) | C(9B)-C(8B)-C(7B) | 118.8(20) |
| C(8B)-C(7B)-C(6B) | 120.5(21) | N(2B)-C(6B)-C(7B) | 123.7(21) |
| N(2B)-C(6B)-C(5B) | 109.4(22) | C(7B)-C(6B)-C(5B) | 126.6(24) |
| N(1B)-C(5B)-C(6B) | 115.1(20) | N(1B)-C(5B)-C(4B) | 121.5(18) |
| C(6B)-C(5B)-C(4B) | 123.3(21) | C(5B)-C(4B)-C(3B) | 120.2(18) |
| C(4B)-C(3B)-C(2B) | 117.7(17) | C(3B)-C(2B)-C(1B) | 123.4(17) |
| N(1B)-C(1B)-C(2B) | 116.7(19) | O(1B)-C(11B)-O(2B) | 123.4(15) |
| O(1B)-C(11B)-C(12B) | 114.0(16) | O(2B)-C(11B)-C(12B) | 122.6(15) |
| N(3B)-C(12B)-C(11B) | 110.0(14) | N(3B)-C(12B)-C(13B) | 112.4(17) |
| C(11B)-C(12B)-C(13B) | 108.8(16) | C(12B)-C(13B)-C(14B) | 113.9(16) |
| C(13B)-C(14B)-C(15B) | 119.3(20) | C(13B)-C(14B)-C(19B) | 124.1(18) |
| C(15B)-C(14B)-C(19B) | 116.6(21) | C(14B)-C(15B)-C(16B) | 120.9(21) |
| C(15B)-C(16B)-C(17B) | 121.1(18) | I(B)-C(17B)-C(16B) | 122.4(15) |
| I(B)-C(17B)-C(18B) | 117.6(17) | C(16B)-C(17B)-C(18B) | 119.8(19) |
| C(17B)-C(18B)-C(19B) | 118.0(20) | C(14B)-C(19B)-C(18B) | 123.5(19) |

表 3-9 [Cu(bpy)(DL-IPhe)NO₃] (3)における原子座標

| atom | X | Y | Z | B _{eq} |
|-------|-----------|------------|-----------|-----------------|
| I | 0.2220(5) | 0.90081(8) | 0.6035(1) | 4.60 |
| Cu | 0.4120(7) | 0.8790(1) | 1.0209(2) | 2.06 |
| O(1) | 0.277(3) | 0.9415(6) | 0.049(1) | 2.8 |
| O(2) | 0.847(3) | 0.4864(6) | 0.618(1) | 3.4 |
| O(3) | 0.672(4) | 0.6563(7) | 0.653(1) | 4.6 |
| O(4) | 0.464(4) | 0.8124(7) | 0.238(1) | 4.3 |
| O(5) | 0.669(4) | 0.7327(7) | 0.676(2) | 5.2 |
| N(1) | 0.517(4) | 0.8102(7) | 0.986(1) | 2.2 |
| N(2) | 0.671(3) | 0.6329(6) | 0.414(1) | 1.8 |
| N(3) | 0.677(3) | 0.8967(6) | 0.118(1) | 1.9 |
| N(4) | 0.265(4) | 0.8073(8) | 0.190(1) | 3.4 |
| C(1) | 0.207(5) | 0.715(1) | 0.531(2) | 3.0 |
| C(2) | 0.750(6) | 0.737(1) | 1.006(2) | 3.8 |
| C(3) | 0.611(6) | 0.717(1) | 0.935(2) | 4.0 |
| C(4) | 0.416(5) | 0.7406(9) | 0.890(2) | 2.9 |
| C(5) | 0.382(4) | 0.7904(8) | 0.917(2) | 1.9 |
| C(6) | 0.681(5) | 0.6805(8) | 0.376(2) | 2.4 |
| C(7) | 0.515(5) | 0.6933(9) | 0.302(2) | 2.7 |
| C(8) | 0.338(5) | 0.662(1) | 0.272(2) | 3.2 |
| C(9) | 0.320(5) | 0.6141(8) | 0.312(2) | 2.2 |
| C(10) | 0.492(5) | 0.6035(9) | 0.384(1) | 2.4 |
| C(11) | 0.410(5) | 1.9713(9) | 0.098(1) | 2.3 |
| C(12) | 0.678(4) | 0.953(1) | 0.125(2) | 2.5 |
| C(13) | 0.777(4) | 0.9711(9) | 0.218(2) | 2.5 |
| C(14) | 0.648(5) | 0.9539(8) | 0.309(2) | 2.6 |
| C(15) | 0.428(6) | 0.979(1) | 0.342(2) | 3.5 |
| C(16) | 0.309(6) | 0.962(1) | 0.427(2) | 4.4 |
| C(17) | 0.381(6) | 0.923(1) | 0.474(2) | 4.1 |
| C(18) | 0.611(6) | 0.895(1) | 0.441(2) | 4.5 |
| C(19) | 0.718(5) | 0.9122(9) | 0.355(2) | 3.3 |

表 3-10 [Cu(bpy)(DL-IPhe)(NO₃)] (3)における結合距離

| Bond | Length | Bond | Length |
|-------------|---------|-------------|---------|
| I-C(17) | 2.07(3) | Cu-O(1) | 1.89(2) |
| Cu-O(3) | 2.43(2) | Cu-N(1) | 2.02(2) |
| Cu-N(2) | 1.98(2) | Cu-N(3) | 2.00(2) |
| O(1)-C(11) | 1.27(3) | O(2)-C(11) | 1.23(2) |
| O(3)-N(4) | 1.22(3) | O(4)-N(4) | 1.26(3) |
| O(5)-N(4) | 1.22(3) | N(1)-C(1) | 1.36(3) |
| N(1)-C(5) | 1.31(3) | N(2)-C(6) | 1.40(3) |
| N(2)-C(10) | 1.31(3) | N(3)-C(12) | 1.55(3) |
| C(1)-C(2) | 1.38(4) | C(2)-C(3) | 1.34(4) |
| C(3)-C(4) | 1.37(4) | C(4)-C(5) | 1.43(3) |
| C(5)-C(6) | 1.45(3) | C(6)-C(7) | 1.40(3) |
| C(7)-C(8) | 1.34(4) | C(8)-C(9) | 1.41(3) |
| C(9)-C(10) | 1.37(3) | C(11)-C(12) | 1.55(3) |
| C(12)-C(13) | 1.48(3) | C(13)-C(14) | 1.51(3) |
| C(14)-C(15) | 1.43(4) | C(14)-C(19) | 1.36(3) |
| C(15)-C(16) | 1.42(4) | C(16)-C(17) | 1.30(4) |
| C(17)-C(18) | 1.51(4) | C(18)-C(19) | 1.40(4) |

表3-11 [Cu(bpy)(DL-IPhe)(NO₃)] (3)における結合角

| Bond | Angle | Bond | Angle |
|-------------------|----------|-------------------|----------|
| O(1)-Cu-O(3) | 90.3(6) | O(1)-Cu-N(1) | 173.7(8) |
| O(1)-Cu-N(2) | 93.4(7) | O(1)-Cu-N(3) | 84.7(7) |
| O(3)-Cu-N(1) | 87.3(7) | O(3)-Cu-N(2) | 99.2(7) |
| O(3)-Cu-N(3) | 87.6(7) | N(1)-Cu-N(2) | 81.2(7) |
| N(1)-Cu-N(3) | 101.0(7) | N(2)-Cu-N(3) | 173.0(8) |
| Cu-O(1)-C(11) | 119.(2) | Cu-O(3)-N(4) | 115.(2) |
| Cu-N(1)-C(1) | 124.(2) | Cu-N(1)-C(5) | 114.(2) |
| C(1)-N(1)-C(5) | 121.(2) | Cu-N(2)-C(6) | 114.(1) |
| Cu-N(2)-C(10) | 127.(1) | C(6)-N(2)-C(10) | 118.(2) |
| Cu-N(3)-C(12) | 107.(1) | O(3)-N(4)-O(4) | 118.(2) |
| O(3)-N(4)-O(5) | 120.(2) | O(4)-N(4)-O(5) | 122.(2) |
| N(1)-C(1)-C(2) | 119.(2) | C(1)-C(2)-C(3) | 118.(3) |
| C(2)-C(3)-C(4) | 124.(3) | C(3)-C(4)-C(5) | 115.(2) |
| N(1)-C(5)-C(4) | 122.(2) | N(1)-C(5)-C(6) | 118.(2) |
| C(4)-C(5)-C(6) | 121.(2) | N(2)-C(6)-C(5) | 113.(2) |
| N(2)-C(6)-C(7) | 119.(2) | C(5)-C(6)-C(7) | 128.(2) |
| C(6)-C(7)-C(8) | 120.(2) | C(7)-C(8)-C(9) | 122.(2) |
| C(8)-C(9)-C(10) | 116.(2) | N(2)-C(10)-C(9) | 125.(2) |
| O(1)-C(11)-O(2) | 124.(2) | O(1)-C(11)-C(12) | 115.(2) |
| O(2)-C(11)-C(12) | 120(2) | N(3)-C(12)-C(11) | 108.(2) |
| N(3)-C(12)-C(13) | 113.(2) | C(11)-C(12)-C(13) | 115.(2) |
| C(12)-C(13)-C(14) | 118.(2) | C(13)-C(14)-C(15) | 119.(2) |
| C(13)-C(14)-C(19) | 122.(2) | C(15)-C(14)-C(19) | 118.(2) |
| C(14)-C(15)-C(16) | 119.(2) | C(15)-C(16)-C(17) | 123.(3) |
| I-C(17)-C(16) | 124.(2) | I-C(17)-C(18) | 116.(2) |
| C(16)-C(17)-C(18) | 120.(3) | C(17)-C(18)-C(19) | 115.(2) |
| C(14)-C(19)-C(18) | 125.(3) | | |

表3-12 [Cu(bpy)(DL-BrPhe)NO₃] (4)における原子座標

| atom | X | Y | Z | B _{eq} |
|-------|-------------|--------------|-------------|-----------------|
| Cu | 0.9255 (1) | 0.1195 (1) | 0.5205 (1) | 2.2 |
| Br | 0.7617 (2) | 0.1027 (1) | 1.1023 (1) | 5.4 |
| O(1) | 0.7780 (6) | 0.0574 (1) | 0.5503 (3) | 2.6 |
| O(2) | 0.8482 (8) | -0.0143 (1) | 0.6242 (3) | 3.5 |
| O(3) | 0.6779 (8) | 0.1532 (2) | 0.6558 (4) | 4.4 |
| O(4) | 0.6887 (9) | 0.2317 (2) | 0.6770 (4) | 5.2 |
| O(5) | 0.9799 (9) | 0.1864 (2) | 0.7401 (4) | 4.7 |
| N(1) | 0.6826 (8) | 0.1334 (2) | 0.4127 (3) | 2.2 |
| N(2) | 1.0393 (8) | 0.1878 (2) | 0.4859 (3) | 2.5 |
| N(3) | 1.1891 (8) | 0.0993 (2) | 0.6169 (3) | 2.6 |
| N(4) | 0.7822 (9) | 0.1910 (2) | 0.6924 (3) | 3.3 |
| C(1) | 0.5050 (11) | 0.1022 (2) | 0.3791 (4) | 2.7 |
| C(2) | 0.3384 (11) | 0.1152 (2) | 0.3050 (4) | 2.9 |
| C(3) | 0.3563 (12) | 0.1615 (2) | 0.2652 (4) | 3.2 |
| C(4) | 0.5362 (11) | 0.1939 (2) | 0.2989 (4) | 2.8 |
| C(5) | 0.6959 (10) | 0.1789 (2) | 0.3729 (4) | 2.3 |
| C(6) | 0.8934 (10) | 0.2103 (2) | 0.4165 (4) | 2.4 |
| C(7) | 0.9309 (11) | 0.2590 (2) | 0.3920 (5) | 3.2 |
| C(8) | 1.1212 (12) | 0.2846 (2) | 0.4368 (5) | 3.5 |
| C(9) | 1.2667 (12) | 0.2622 (2) | 0.5074 (5) | 3.5 |
| C(10) | 1.2221 (11) | 0.2135 (2) | 0.5301 (4) | 3.0 |
| C(11) | 0.9179 (10) | 0.0269 (2) | 0.6011 (4) | 2.5 |
| C(12) | 1.1811 (10) | 0.0450 (2) | 0.6254 (4) | 2.3 |
| C(13) | 1.2795 (11) | 0.0265 (2) | 0.7252 (4) | 2.9 |
| C(14) | 1.1486 (10) | 0.0464 (2) | 0.8145 (4) | 2.5 |
| C(15) | 0.9360 (11) | 0.0232 (2) | 0.8517 (4) | 3.1 |
| C(16) | 0.8198 (12) | 0.0405 (3) | 0.9366 (5) | 3.8 |
| C(17) | 0.9183 (12) | 0.0812 (2) | 0.9835 (4) | 3.6 |
| C(18) | 1.1292 (13) | 0.1051 (2) | 0.9481 (5) | 4.0 |
| C(19) | 1.2419 (11) | 0.0873 (2) | 0.8640 (5) | 3.4 |

表3-13 [Cu(bpy)(DL-BrPhe)(NO₃)] (4)における結合距離

| Bond | Length | Bond | Length |
|-------------|----------|-------------|----------|
| Cu-O(1) | 1.903(4) | Cu-O(3) | 2.432(5) |
| Cu-N(1) | 1.981(5) | Cu-N(2) | 2.007(5) |
| Cu-N(3) | 1.988(5) | Br-C(17) | 1.902(6) |
| O(1)-C(11) | 1.308(7) | O(2)-C(11) | 1.219(7) |
| O(3)-N(4) | 1.266(7) | O(4)-N(4) | 1.231(7) |
| O(5)-N(4) | 1.235(7) | N(2)-C(10) | 1.345(7) |
| N(2)-C(6) | 1.351(7) | N(1)-C(5) | 1.361(7) |
| N(1)-C(1) | 1.334(7) | N(3)-C(12) | 1.482(7) |
| C(9)-C(10) | 1.382(8) | C(8)-C(9) | 1.372(8) |
| C(7)-C(8) | 1.375(8) | C(6)-C(7) | 1.373(8) |
| C(5)-C(6) | 1.472(8) | C(4)-C(5) | 1.379(8) |
| C(3)-C(4) | 1.367(9) | C(2)-C(3) | 1.371(9) |
| C(1)-C(2) | 1.379(8) | C(11)-C(12) | 1.513(8) |
| C(12)-C(13) | 1.532(8) | C(13)-C(14) | 1.495(8) |
| C(14)-C(15) | 1.385(8) | C(14)-C(19) | 1.387(8) |
| C(15)-C(16) | 1.385(9) | C(16)-C(17) | 1.378(9) |
| C(17)-C(18) | 1.379(9) | C(18)-C(19) | 1.375(9) |

表3-14 [Cu(bpy)(DL-BrPhe)(NO₃)] (4)における結合角

| Bond | Angle | Bond | Angle |
|-------------------|----------|-------------------|----------|
| O(1)-Cu-O(3) | 87.3(2) | O(1)-Cu-N(2) | 93.4(2) |
| O(1)-Cu-N(1) | 173.2(2) | O(1)-Cu-N(3) | 84.4(2) |
| O(3)-Cu-N(2) | 97.7(2) | O(3)-Cu-N(1) | 89.4(2) |
| O(3)-Cu-N(3) | 89.3(2) | N(2)-Cu-N(1) | 81.2(2) |
| N(2)-Cu-N(3) | 172.6(2) | N(1)-Cu-N(3) | 101.4(2) |
| Cu-O(1)-C(11) | 116.3(3) | Cu-O(3)-N(4) | 111.4(3) |
| Cu-N(2)-C(10) | 125.6(4) | Cu-N(2)-C(6) | 115.7(3) |
| C(10)-N(2)-C(6) | 118.6(5) | Cu-N(1)-C(5) | 113.9(4) |
| Cu-N(1)-C(1) | 126.6(4) | C(5)-N(1)-C(1) | 119.2(5) |
| Cu-N(3)-C(12) | 107.9(3) | O(3)-N(4)-O(4) | 119.2(5) |
| O(3)-N(4)-O(5) | 119.5(5) | O(4)-N(4)-O(5) | 121.3(5) |
| N(2)-C(10)-C(9) | 122.0(5) | C(10)-C(9)-C(8) | 118.4(5) |
| C(9)-C(8)-C(7) | 120.4(6) | C(8)-C(7)-C(6) | 118.6(5) |
| N(2)-C(6)-C(7) | 122.1(5) | N(2)-C(6)-C(5) | 114.1(5) |
| C(7)-C(6)-C(5) | 123.9(5) | N(1)-C(5)-C(6) | 114.9(5) |
| N(1)-C(5)-C(4) | 121.0(5) | C(6)-C(5)-C(4) | 124.2(5) |
| C(5)-C(4)-C(3) | 119.3(6) | C(4)-C(3)-C(2) | 119.8(6) |
| C(3)-C(2)-C(1) | 119.1(6) | N(1)-C(1)-C(2) | 121.7(5) |
| O(1)-C(11)-O(2) | 123.1(5) | O(1)-C(11)-C(12) | 115.4(5) |
| O(2)-C(11)-C(12) | 121.4(5) | N(3)-C(12)-C(11) | 109.5(4) |
| N(3)-C(12)-C(13) | 112.6(4) | C(11)-C(12)-C(13) | 113.4(5) |
| C(12)-C(13)-C(14) | 116.0(5) | C(13)-C(14)-C(15) | 120.4(5) |
| C(13)-C(14)-C(19) | 121.0(5) | C(15)-C(14)-C(19) | 118.6(5) |
| C(14)-C(15)-C(16) | 120.6(6) | C(15)-C(16)-C(17) | 119.1(6) |
| Br-C(17)-C(16) | 118.2(5) | Br-C(17)-C(18) | 120.2(5) |
| C(16)-C(17)-C(18) | 121.7(6) | C(17)-C(18)-C(19) | 118.3(6) |
| C(14)-C(19)-C(18) | 121.9(6) | | |

表 3-15 [Cu(bpy)(L-Phe)(H₂O)]ClO₄·H₂O (5)における原子座標

| atom | X | Y | Z | B _{eq} |
|-------|-------------|------------|-------------|-----------------|
| Cu(A) | -0.2459(2) | 0 | -0.6243(2) | 3.10(4) |
| Cu(B) | -0.7446(2) | 0.20208(6) | -0.1229(2) | 3.16(4) |
| Cl(1) | -0.0698(6) | 0.2689(3) | -0.8702(4) | 5.75(10) |
| Cl(2) | -0.5695(7) | -0.0693(3) | -0.3706(4) | 6.5(1) |
| O(1A) | -0.1004(7) | 0.0440(4) | -0.4926(8) | 3.5(2) |
| O(2A) | -0.0545(9) | 0.1075(4) | -0.3355(9) | 4.9(2) |
| O(1B) | -0.5932(8) | 0.1623(4) | 0.0090(9) | 4.2(2) |
| O(2B) | -0.5556(8) | 0.0978(4) | 0.1864(9) | 4.6(2) |
| O(1P) | -0.167(1) | 0.3105(6) | -0.900(1) | 12.1(4) |
| O(2P) | 0.076(1) | 0.2865(8) | -0.787(1) | 9.9(4) |
| O(3P) | -0.068(1) | 0.2419(6) | -0.995(1) | 11.1(4) |
| O(4P) | -0.105(2) | 0.2323(6) | -0.785(2) | 17.6(6) |
| O(5P) | -0.563(1) | -0.0501(7) | -0.504(2) | 13.0(5) |
| O(6P) | -0.442(1) | -0.085(1) | -0.287(1) | 21.5(7) |
| O(7P) | -0.640(1) | -0.1178(5) | -0.379(1) | 9.8(4) |
| O(8P) | -0.624(2) | -0.0347(9) | -0.292(2) | 20.5(7) |
| O(1W) | -0.225(1) | -0.0681(4) | -0.4265(9) | 6.0(3) |
| O(2W) | -0.7335(8) | 0.2676(4) | 0.0469(8) | 4.0(2) |
| O(3W) | -0.854(1) | -0.0013(7) | -0.239(1) | 14.7(4) |
| O(4W) | -0.9672(9) | -0.0810(4) | -0.2532(9) | 6.3(2) |
| N(1A) | -0.3896(10) | -0.0396(4) | -0.7737(9) | 2.6(2) |
| N(2A) | -0.1114(9) | -0.0446(4) | -0.6974(10) | 2.9(2) |
| N(3A) | -0.3720(9) | 0.0547(4) | -0.5699(10) | 2.5(2) |
| N(1B) | -0.8878(10) | 0.2460(4) | -0.2809(10) | 2.8(2) |
| N(2B) | -0.6131(9) | 0.2438(4) | -0.2046(10) | 2.8(2) |
| N(3B) | -0.8747(9) | 0.1555(4) | -0.0528(10) | 2.8(2) |
| C(1A) | -0.517(1) | -0.0369(6) | -0.806(1) | 3.7(3) |
| C(2A) | -0.608(1) | -0.0661(7) | -0.912(1) | 5.1(4) |
| C(3A) | -0.547(2) | -0.1064(5) | -0.981(1) | 4.2(3) |
| C(4A) | -0.411(1) | -0.1129(5) | -0.955(1) | 3.5(3) |
| C(5A) | -0.343(1) | -0.0776(6) | -0.839(1) | 3.6(3) |

表 3-15 (続)

| | | | | |
|--------|-----------|------------|-------------|---------|
| C(6A) | -0.179(1) | -0.0800(5) | -0.801(1) | 3.3(3) |
| C(7A) | -0.102(1) | -0.1148(6) | -0.878(1) | 3.9(3) |
| C(8A) | 0.051(1) | -0.1096(6) | -0.832(1) | 3.2(3) |
| C(9A) | 0.120(1) | -0.0700(6) | -0.709(1) | 3.8(3) |
| C(10A) | 0.027(1) | -0.0418(6) | -0.664(1) | 4.1(3) |
| C(11A) | -0.140(1) | 0.0820(5) | -0.427(1) | 4.0(3) |
| C(12A) | -0.283(1) | 0.0976(5) | -0.477(1) | 4.1(3) |
| C(13A) | -0.351(1) | 0.1258(7) | -0.372(1) | 5.6(4) |
| C(14A) | -0.496(1) | 0.1413(6) | -0.413(1) | 3.8(3) |
| C(15A) | -0.593(2) | 0.1102(7) | -0.363(2) | 5.9(4) |
| C(16A) | -0.731(2) | 0.1273(8) | -0.414(2) | 10.9(5) |
| C(17A) | -0.767(2) | 0.171(1) | -0.526(2) | 13.3(7) |
| C(18A) | -0.676(2) | 0.1975(8) | -0.558(2) | 7.3(5) |
| C(19A) | -0.547(2) | 0.1808(7) | -0.517(2) | 7.4(5) |
| C(1B) | -1.031(1) | 0.2401(5) | -0.315(1) | 2.8(3) |
| C(2B) | -1.116(1) | 0.2717(5) | -0.424(1) | 3.3(3) |
| C(3B) | -1.066(1) | 0.3086(6) | -0.500(1) | 3.7(3) |
| C(4B) | -0.919(1) | 0.3129(6) | -0.455(1) | 3.8(3) |
| C(5B) | -0.823(1) | 0.2813(4) | -0.3498(10) | 1.6(2) |
| C(6B) | -0.674(1) | 0.2813(5) | -0.308(1) | 2.7(3) |
| C(7B) | -0.594(1) | 0.3139(5) | -0.358(1) | 3.3(3) |
| C(8B) | -0.460(2) | 0.3136(6) | -0.308(2) | 5.1(4) |
| C(9B) | -0.400(1) | 0.2777(6) | -0.221(1) | 4.1(3) |
| C(10B) | -0.475(1) | 0.2401(6) | -0.152(1) | 3.6(3) |
| C(11B) | -0.634(1) | 0.1272(6) | 0.086(1) | 3.6(3) |
| C(12B) | -0.804(1) | 0.1268(6) | 0.071(2) | 5.3(3) |
| C(13B) | -0.842(2) | 0.0745(7) | 0.106(2) | 6.6(4) |
| C(14B) | -1.008(1) | 0.0692(5) | 0.069(1) | 3.3(3) |
| C(15B) | -1.080(1) | 0.1005(7) | 0.140(2) | 6.3(4) |
| C(16B) | -1.233(1) | 0.0958(6) | 0.109(2) | 7.0(4) |
| C(17B) | -1.303(2) | 0.0533(9) | 0.009(2) | 9.5(5) |
| C(18B) | -1.226(2) | 0.0257(6) | -0.056(2) | 6.9(4) |
| C(19B) | -1.075(1) | 0.0285(6) | -0.021(1) | 3.9(3) |

表 3-16 [Cu(bpy)(L-Phe)(H₂O)]ClO₄·H₂O (5)における原子間結合距離

| Bond | Length | Bond | Length |
|---------------|---------|---------------|---------|
| Cu(A)-O(1A) | 1.94(1) | Cu(A)-O(W1) | 2.50(1) |
| Cu(A)-N(1A) | 1.96(1) | Cu(A)-N(2A) | 2.01(1) |
| Cu(A)-N(3A) | 2.00(1) | Cu(B)-O(1B) | 1.92(1) |
| Cu(B)-O(W2) | 2.27(1) | Cu(B)-N(1B) | 2.06(1) |
| Cu(B)-N(2B) | 2.00(1) | Cu(B)-N(3B) | 1.99(1) |
| Cl(1)-O(1P) | 1.36(2) | Cl(1)-O(2P) | 1.49(2) |
| Cl(1)-O(3P) | 1.39(2) | Cl(1)-O(4P) | 1.34(2) |
| Cl(2)-O(5P) | 1.41(2) | Cl(2)-O(6P) | 1.34(2) |
| Cl(2)-O(7P) | 1.36(2) | Cl(2)-O(8P) | 1.35(2) |
| O(1A)-C(11A) | 1.25(2) | O(2A)-C(11A) | 1.20(2) |
| O(1B)-C(11B) | 1.28(2) | O(2B)-C(11B) | 1.27(2) |
| N(1A)-C(1A) | 1.21(2) | N(1A)-C(5A) | 1.28(2) |
| N(2A)-C(6A) | 1.34(2) | N(2A)-C(10A) | 1.32(2) |
| N(3A)-C(12A) | 1.49(2) | N(1B)-C(1B) | 1.37(2) |
| N(1B)-C(5B) | 1.36(2) | N(2B)-C(6B) | 1.36(2) |
| N(2B)-C(10B) | 1.32(2) | N(3B)-C(12B) | 1.39(2) |
| C(1A)-C(2A) | 1.36(3) | C(2A)-C(3A) | 1.42(2) |
| C(3A)-C(4A) | 1.31(2) | C(4A)-C(5A) | 1.42(2) |
| C(5A)-C(6A) | 1.56(2) | C(6A)-C(7A) | 1.49(2) |
| C(7A)-C(8A) | 1.46(2) | C(8A)-C(9A) | 1.53(2) |
| C(9A)-C(10A) | 1.33(3) | C(11A)-C(12A) | 1.41(2) |
| C(12A)-C(13A) | 1.55(2) | C(13A)-C(14A) | 1.43(2) |
| C(14A)-C(15A) | 1.42(3) | C(14A)-C(19A) | 1.38(3) |
| C(15A)-C(16A) | 1.38(4) | C(16A)-C(17A) | 1.48(5) |
| C(17A)-C(18A) | 1.23(5) | C(18A)-C(19A) | 1.29(3) |
| C(1B)-C(2B) | 1.38(2) | C(2B)-C(3B) | 1.35(2) |
| C(3B)-C(4B) | 1.41(2) | C(4B)-C(5B) | 1.40(2) |
| C(5B)-C(6B) | 1.42(2) | C(6B)-C(7B) | 1.31(2) |
| C(7B)-C(8B) | 1.27(3) | C(8B)-C(9B) | 1.24(3) |
| C(9B)-C(10B) | 1.46(3) | C(11B)-C(12B) | 1.65(2) |
| C(12B)-C(13B) | 1.39(3) | C(13B)-C(14B) | 1.58(2) |
| C(14B)-C(15B) | 1.37(3) | C(14B)-C(19B) | 1.36(3) |
| C(15B)-C(16B) | 1.47(3) | C(16B)-C(17B) | 1.44(4) |
| C(17B)-C(18B) | 1.32(4) | C(18B)-C(19B) | 1.43(3) |

表 3-17 [Cu(bpy)(L-Phe)(H₂O)]ClO₄·H₂O (5)における結合角

| Bond | Angle | Bond | Angle |
|--------------------|----------|--------------------|----------|
| O(1A)-Cu(A)-O(W1) | 88.5(5) | O(1A)-Cu(A)-N(1A) | 173.9(5) |
| O(1A)-Cu(A)-N(2A) | 94.9(5) | O(1A)-Cu(A)-N(3A) | 82.2(5) |
| O(W1)-Cu(A)-N(1A) | 97.4(5) | O(W1)-Cu(A)-N(2A) | 90.7(5) |
| O(W1)-Cu(A)-N(3A) | 98.2(5) | N(1A)-Cu(A)-N(2A) | 83.6(6) |
| N(1A)-Cu(A)-N(3A) | 98.3(6) | N(2A)-Cu(A)-N(3A) | 170.6(6) |
| O(1B)-Cu(B)-O(W2) | 90.0(5) | O(1B)-Cu(B)-N(1B) | 172.0(5) |
| O(1B)-Cu(B)-N(2B) | 92.6(5) | O(1B)-Cu(B)-N(3B) | 86.9(5) |
| O(W2)-Cu(B)-N(1B) | 93.5(5) | O(W2)-Cu(B)-N(2B) | 92.6(5) |
| O(W2)-Cu(B)-N(3B) | 92.2(5) | N(1B)-Cu(B)-N(2B) | 80.1(6) |
| N(1B)-Cu(B)-N(3B) | 100.1(5) | N(2B)-Cu(B)-N(3B) | 175.2(6) |
| O(1P)-Cl(1)-O(2P) | 115(1) | O(1P)-Cl(1)-O(3P) | 111(1) |
| O(1P)-Cl(1)-O(4P) | 109(2) | O(2P)-Cl(1)-O(3P) | 110(1) |
| O(2P)-Cl(1)-O(4P) | 104(1) | O(3P)-Cl(1)-O(4P) | 108(1) |
| O(5P)-Cl(2)-O(6P) | 111(1) | O(5P)-Cl(2)-O(7P) | 113(1) |
| O(5P)-Cl(2)-O(8P) | 118(2) | O(6P)-Cl(2)-O(7P) | 100(2) |
| O(6P)-Cl(2)-O(8P) | 107(2) | O(7P)-Cl(2)-O(8P) | 106(2) |
| Cu(A)-O(1A)-C(11A) | 117(1) | Cu(B)-O(1B)-C(11B) | 114(1) |
| Cu(A)-N(1A)-C(1A) | 130(1) | Cu(A)-N(1A)-C(5A) | 115(1) |
| C(1A)-N(1A)-C(5A) | 115(2) | Cu(A)-N(2A)-C(6A) | 112(1) |
| Cu(A)-N(2A)-C(10A) | 130(1) | C(6A)-N(2A)-C(10A) | 118(2) |
| Cu(A)-N(3A)-C(12A) | 108.5(9) | Cu(B)-N(1B)-C(1B) | 124(1) |
| Cu(B)-N(1B)-C(5B) | 112(1) | C(1B)-N(1B)-C(5B) | 124(1) |
| Cu(B)-N(2B)-C(6B) | 116(1) | Cu(B)-N(2B)-C(10B) | 123(1) |
| C(6B)-N(2B)-C(10B) | 121(2) | Cu(B)-N(3B)-C(12B) | 112(1) |
| N(1A)-C(1A)-C(2A) | 126(2) | C(1A)-C(2A)-C(3A) | 116(2) |
| C(2A)-C(3A)-C(4A) | 123(2) | C(3A)-C(4A)-C(5A) | 108(2) |
| N(1A)-C(5A)-C(6A) | 132(2) | N(1A)-C(5A)-C(10A) | 114(2) |
| C(4A)-C(5A)-C(6A) | 113(2) | N(2A)-C(6A)-C(5A) | 114(2) |
| N(2A)-C(6A)-C(7A) | 122(2) | C(5A)-C(6A)-C(7A) | 124(2) |
| C(6A)-C(7A)-C(8A) | 116(2) | C(7A)-C(8A)-C(9A) | 119(2) |
| C(8A)-C(9A)-C(10A) | 113(2) | N(2A)-C(10A)-C(9A) | 132(2) |

表3-17 (続)

| | | | |
|----------------------|--------|----------------------|--------|
| O(1A)-C(11A)-O(2A) | 120(2) | O(1A)-C(11A)-C(12A) | 117(2) |
| O(2A)-C(11A)-C(12A) | 123(2) | N(3A)-C(12A)-C(11A) | 112(1) |
| N(3A)-C(12A)-C(13A) | 114(1) | C(11A)-C(12A)-C(13A) | 119(1) |
| C(12A)-C(13A)-C(14A) | 123(2) | C(13A)-C(14A)-C(15A) | 120(2) |
| C(13A)-C(14A)-C(19A) | 120(2) | C(15A)-C(14A)-C(19A) | 119(2) |
| C(14A)-C(15A)-C(16A) | 115(2) | C(15A)-C(16A)-C(17A) | 118(2) |
| C(16A)-C(17A)-C(18A) | 122(3) | C(17A)-C(18A)-C(19A) | 120(4) |
| C(14A)-C(19A)-C(18A) | 123(3) | N(1B)-C(1B)-C(2B) | 119(2) |
| C(1B)-C(2B)-C(3B) | 123(2) | C(2B)-C(3B)-C(4B) | 114(2) |
| C(3B)-C(4B)-C(5B) | 127(2) | N(1B)-C(5B)-C(4B) | 113(1) |
| N(1B)-C(5B)-C(6B) | 118(1) | C(4B)-C(5B)-C(6B) | 129(1) |
| N(2B)-C(6B)-C(5B) | 114(2) | N(2B)-C(6B)-C(7B) | 119(2) |
| C(5B)-C(6B)-C(7B) | 126(1) | C(6B)-C(7B)-C(8B) | 122(2) |
| C(7B)-C(8B)-C(9B) | 120(2) | C(8B)-C(9B)-C(10B) | 123(2) |
| N(2B)-C(10B)-C(9B) | 113(2) | O(1B)-C(11B)-O(2B) | 127(1) |
| O(1B)-C(11B)-C(12B) | 116(1) | O(2B)-C(11B)-C(12B) | 116(2) |
| N(3B)-C(12B)-C(11B) | 108(1) | N(3B)-C(12B)-C(13B) | 124(2) |
| C(11B)-C(12B)-C(13B) | 109(1) | C(12B)-C(13B)-C(14B) | 111(2) |
| C(13B)-C(14B)-C(15B) | 120(2) | C(13B)-C(14B)-C(19B) | 119(2) |
| C(15B)-C(14B)-C(19B) | 120(2) | C(14B)-C(15B)-C(16B) | 121(2) |
| C(15B)-C(16B)-C(17B) | 117(2) | C(16B)-C(17B)-C(18B) | 117(2) |
| C(17B)-C(18B)-C(19B) | 125(2) | C(14B)-C(19B)-C(18B) | 118(2) |

表3-18 [Cu(phen)(L-Phe)(H₂O)]NO₃·H₂O (6)における原子座標

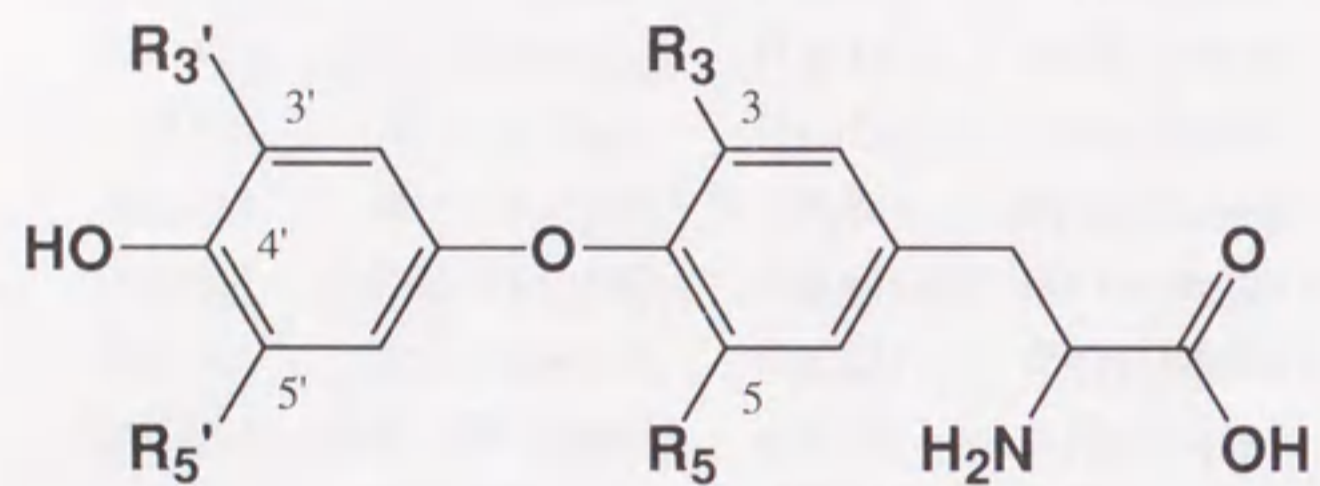
| atom | X | Y | Z | B _{eq} |
|-------|------------|------------|------------|-----------------|
| Cu | 0.7065(1) | 0.2505(1) | 0.9027(1) | 2.5 |
| O(1) | 0.4415(6) | 0.2408(2) | 1.0082(4) | 3.5 |
| O(2) | 0.2656(7) | 0.2844(3) | 1.1802(4) | 4.3 |
| O(3) | 0.4469(15) | 0.0265(3) | 0.1858(10) | 9.0 |
| O(4) | 0.6417(15) | -0.0573(5) | 0.1410(9) | 10.2 |
| O(5) | 0.2754(17) | -0.0638(4) | 0.1597(9) | 10.6 |
| O(1W) | 0.9665(8) | 0.1795(2) | 1.0051(6) | 4.7 |
| O(2W) | 0.9456(15) | 0.0620(3) | 0.1205(11) | 9.9 |
| N(1) | 0.9108(7) | 0.2724(2) | 0.7486(4) | 2.7 |
| N(2) | 0.5681(7) | 0.1869(2) | 0.7520(5) | 2.9 |
| N(3) | 0.7947(7) | 0.3232(2) | 1.0356(4) | 2.6 |
| N(4) | 0.4529(12) | -0.0326(4) | 0.1636(6) | 5.5 |
| C(1) | 1.0870(9) | 0.3133(3) | 0.7544(6) | 3.0 |
| C(2) | 1.2236(10) | 0.3194(3) | 0.6394(7) | 3.7 |
| C(3) | 1.1697(11) | 0.2833(3) | 0.5194(6) | 3.9 |
| C(4) | 0.9835(10) | 0.2392(3) | 0.5099(5) | 3.3 |
| C(5) | 0.8602(9) | 0.2349(2) | 0.6307(5) | 2.7 |
| C(6) | 0.6729(9) | 0.1900(2) | 0.6292(5) | 2.8 |
| C(7) | 0.6034(11) | 0.1518(3) | 0.5071(6) | 3.5 |
| C(8) | 0.4142(11) | 0.1096(3) | 0.5136(7) | 4.1 |
| C(9) | 0.3115(11) | 0.1060(3) | 0.6383(8) | 4.2 |
| C(10) | 0.3917(10) | 0.1464(3) | 0.7546(7) | 3.7 |
| C(11) | 0.9090(12) | 0.1979(3) | 0.3867(6) | 4.1 |
| C(12) | 0.7290(12) | 0.1573(3) | 0.3851(6) | 4.3 |
| C(13) | 0.4319(8) | 0.2809(3) | 1.1117(5) | 2.8 |
| C(14) | 0.6466(7) | 0.3234(3) | 1.1545(5) | 2.5 |
| C(15) | 0.5814(9) | 0.3910(3) | 1.2021(6) | 3.2 |
| C(16) | 0.7785(9) | 0.4258(3) | 1.2902(6) | 3.2 |
| C(17) | 0.7899(12) | 0.4271(3) | 1.4403(7) | 4.0 |
| C(18) | 0.9702(15) | 0.4574(4) | 1.5259(8) | 5.2 |
| C(19) | 1.1444(14) | 0.4862(4) | 1.4655(11) | 6.0 |
| C(20) | 1.1381(12) | 0.4868(4) | 1.3147(11) | 5.8 |
| C(21) | 0.9531(12) | 0.4566(3) | 1.2289(8) | 4.6 |

表3-19 [Cu(phen)(L-Phe)(H₂O)]NO₃·H₂O (6)における結合距離

| Bond | Length | Bond | Length |
|-------------|-----------|-------------|-----------|
| Cu-O(1) | 1.937(4) | Cu-O(1W) | 2.223(5) |
| Cu-N(2) | 2.013(4) | Cu-N(1) | 2.029(5) |
| Cu-N(3) | 1.971(4) | O(1)-C(13) | 1.280(6) |
| O(2)-C(13) | 1.225(6) | O(3)-N(4) | 1.241(10) |
| O(4)-N(4) | 1.247(11) | O(5)-N(4) | 1.208(12) |
| N(1)-C(1) | 1.318(7) | N(1)-C(5) | 1.347(6) |
| N(2)-C(6) | 1.368(7) | N(2)-C(10) | 1.321(8) |
| N(3)-C(14) | 1.488(6) | C(1)-C(2) | 1.420(9) |
| C(2)-C(3) | 1.348(9) | C(3)-C(4) | 1.403(9) |
| C(4)-C(11) | 1.451(8) | C(4)-C(5) | 1.414(8) |
| C(5)-C(6) | 1.424(7) | C(6)-C(7) | 1.401(7) |
| C(7)-C(8) | 1.406(9) | C(7)-C(12) | 1.434(9) |
| C(8)-C(9) | 1.377(10) | C(9)-C(10) | 1.399(9) |
| C(11)-C(12) | 1.336(10) | C(13)-C(14) | 1.529(7) |
| C(14)-C(15) | 1.528(8) | C(15)-C(16) | 1.498(7) |
| C(16)-C(17) | 1.395(8) | C(16)-C(21) | 1.380(9) |
| C(17)-C(18) | 1.376(10) | C(18)-C(19) | 1.355(12) |
| C(19)-C(20) | 1.404(14) | C(20)-C(21) | 1.395(10) |

表3-20 [Cu(phen)(L-Phe)(H₂O)]NO₃·H₂O (6)における結合角

| Bond | Angle | Bond | Angle |
|-------------------|----------|-------------------|----------|
| O(1)-Cu-O(1W) | 104.3(2) | O(1)-Cu-N(1) | 163.0(2) |
| O(1)-Cu-N(2) | 91.2(2) | O(1)-Cu-N(3) | 85.1(2) |
| O(1W)-Cu-N(1) | 91.7(2) | O(1W)-Cu-N(2) | 93.0(2) |
| O(1W)-Cu-N(3) | 97.4(2) | N(1)-Cu-N(2) | 82.2(2) |
| N(1)-Cu-N(3) | 98.6(2) | N(2)-Cu-N(3) | 169.6(2) |
| Cu-O(1)-C(13) | 115.7(3) | Cu-N(1)-C(1) | 129.2(4) |
| Cu-N(1)-C(5) | 111.6(3) | C(1)-N(1)-C(5) | 119.0(5) |
| Cu-N(2)-C(6) | 112.1(3) | Cu-N(2)-C(10) | 129.6(4) |
| C(6)-N(2)-C(10) | 118.3(5) | Cu-N(3)-C(14) | 110.2(3) |
| O(3)-N(4)-O(4) | 118.4(8) | O(3)-N(4)-O(5) | 119.2(8) |
| O(4)-N(4)-O(5) | 122.3(9) | N(1)-C(1)-C(2) | 122.0(5) |
| C(1)-C(2)-C(3) | 119.3(6) | C(2)-C(3)-C(4) | 120.1(6) |
| C(3)-C(4)-C(5) | 117.0(5) | C(3)-C(4)-C(11) | 125.1(6) |
| C(5)-C(4)-C(11) | 117.9(5) | N(1)-C(5)-C(6) | 122.6(5) |
| N(1)-C(5)-C(6) | 117.8(5) | C(4)-C(5)-C(6) | 119.7(4) |
| N(2)-C(6)-C(5) | 116.3(4) | N(2)-C(6)-C(7) | 123.0(5) |
| C(5)-C(6)-C(7) | 120.7(5) | C(6)-C(7)-C(8) | 117.1(6) |
| C(6)-C(7)-C(12) | 118.8(5) | C(8)-C(7)-C(12) | 124.1(5) |
| C(7)-C(8)-C(9) | 119.6(6) | C(8)-C(9)-C(10) | 119.3(6) |
| N(2)-C(10)-C(9) | 122.7(6) | C(7)-C(12)-C(11) | 121.0(5) |
| C(4)-C(11)-C(12) | 121.9(6) | O(1)-C(13)-O(2) | 123.2(5) |
| O(1)-C(13)-C(14) | 117.0(4) | O(2)-C(13)-C(14) | 119.7(5) |
| N(3)-C(14)-C(13) | 109.3(4) | N(3)-C(14)-C(15) | 114.1(4) |
| C(13)-C(14)-C(15) | 112.2(4) | C(14)-C(15)-C(16) | 113.6(4) |
| C(15)-C(16)-C(17) | 119.5(5) | C(15)-C(16)-C(21) | 122.6(5) |
| C(17)-C(16)-C(21) | 117.9(6) | C(16)-C(17)-C(18) | 121.6(6) |
| C(17)-C(18)-C(19) | 120.3(7) | C(18)-C(19)-C(20) | 120.0(7) |
| C(19)-C(20)-C(21) | 119.2(8) | C(16)-C(21)-C(20) | 121.0(7) |



$R_{3'} = R_{5'} = R_3 = R_5 = -H$; L-チロニン
 $R_{3'} = R_3 = R_5 = -I, R_{5'} = -H$; 3,5,3'-トリヨード-L-チロニン
 $R_{3'} = R_{5'} = R_3 = R_5 = -I$; L-チロキシン

図3-1 チロキシン関連物質の構造

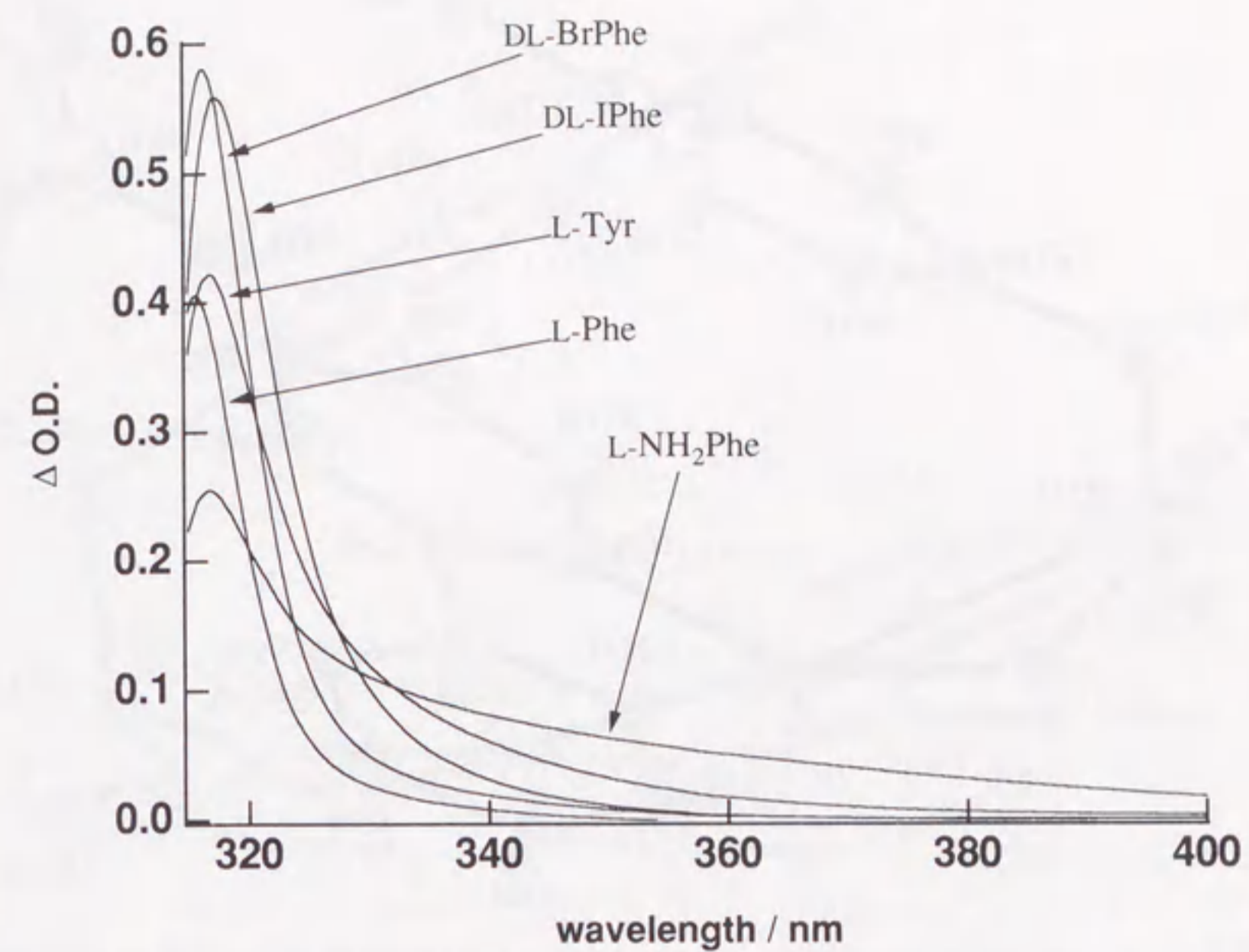


図3-2(a) Cu-bpy-AA系の差スペクトル

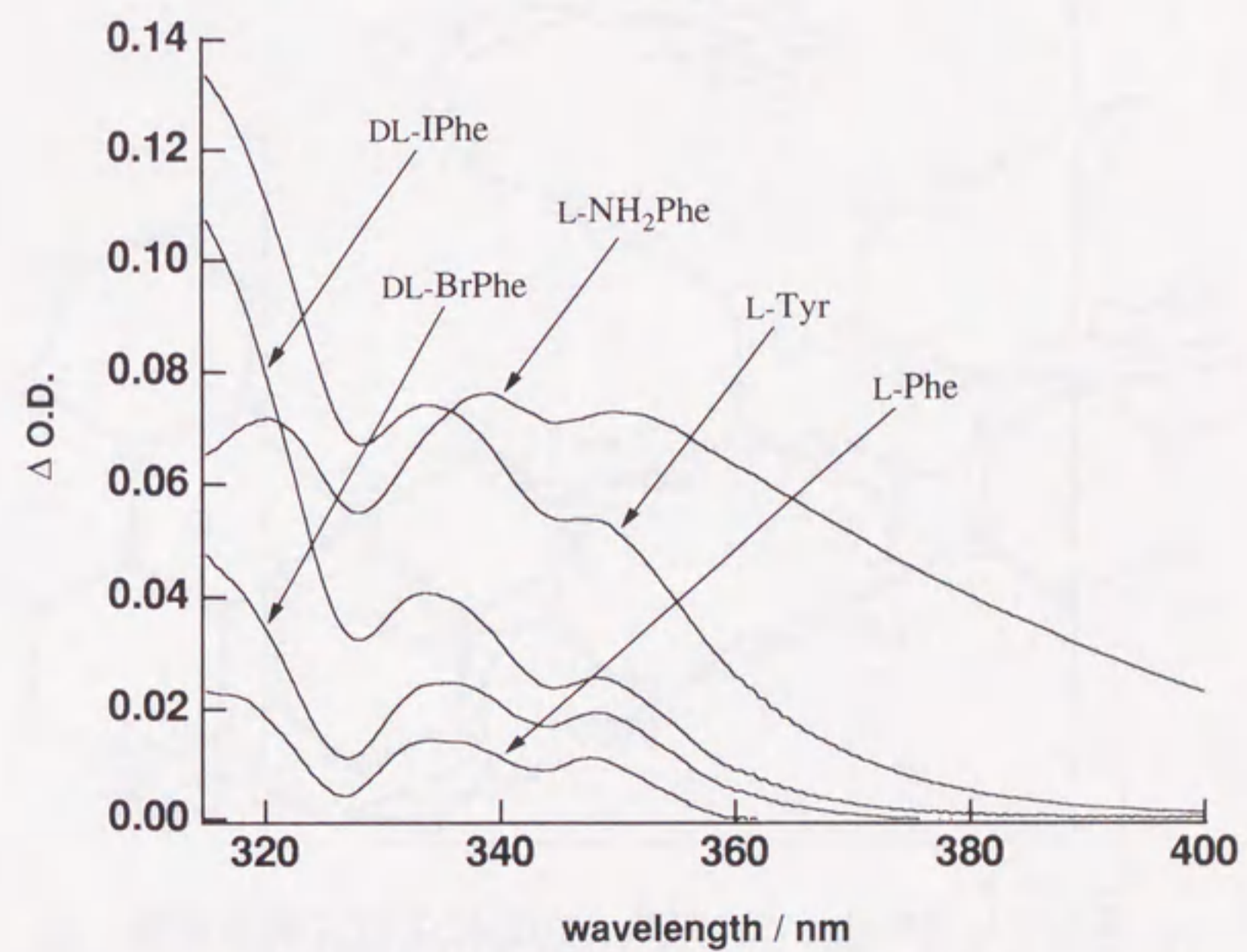


図3-2(b) Cu-phen-AA系の差スペクトル

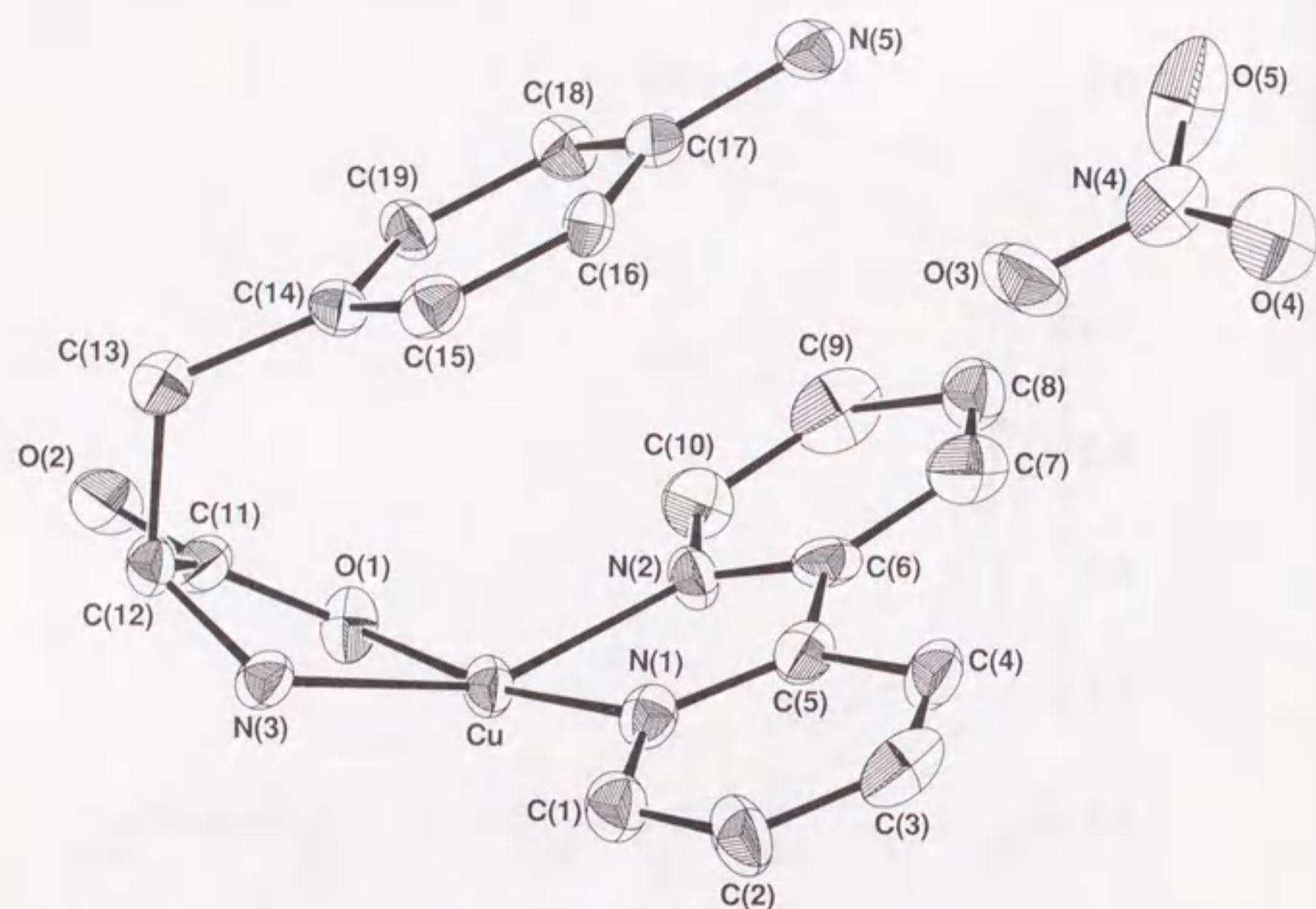


図 3-3 [Cu(bpy)(L-NH₂Phe)]NO₃·H₂O (1)の分子構造 (結晶水は省略)

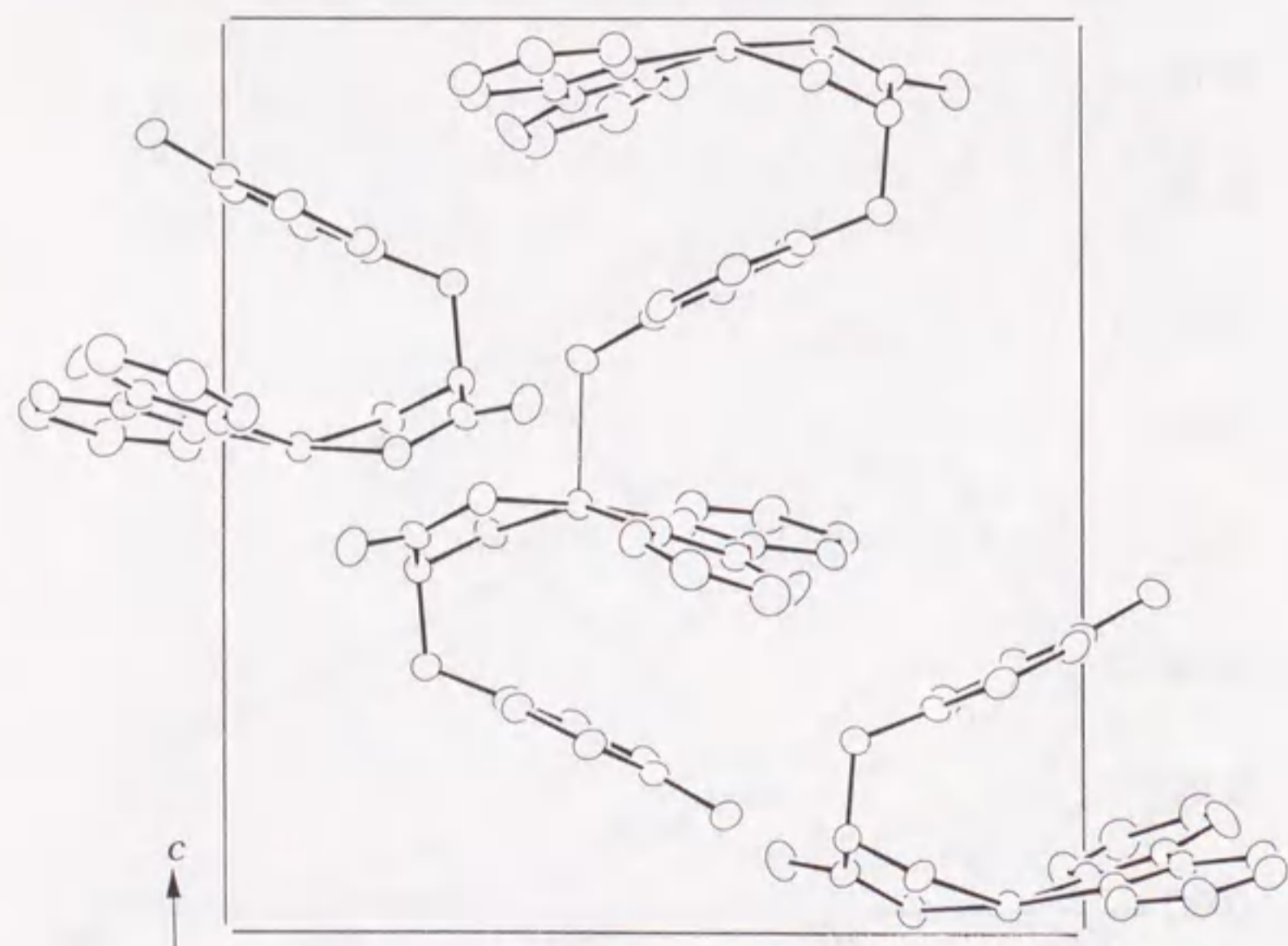


図 3-4 [Cu(bpy)(L-NH₂Phe)]NO₃·H₂O (1)の結晶構造 (対イオン、結晶水は省略)

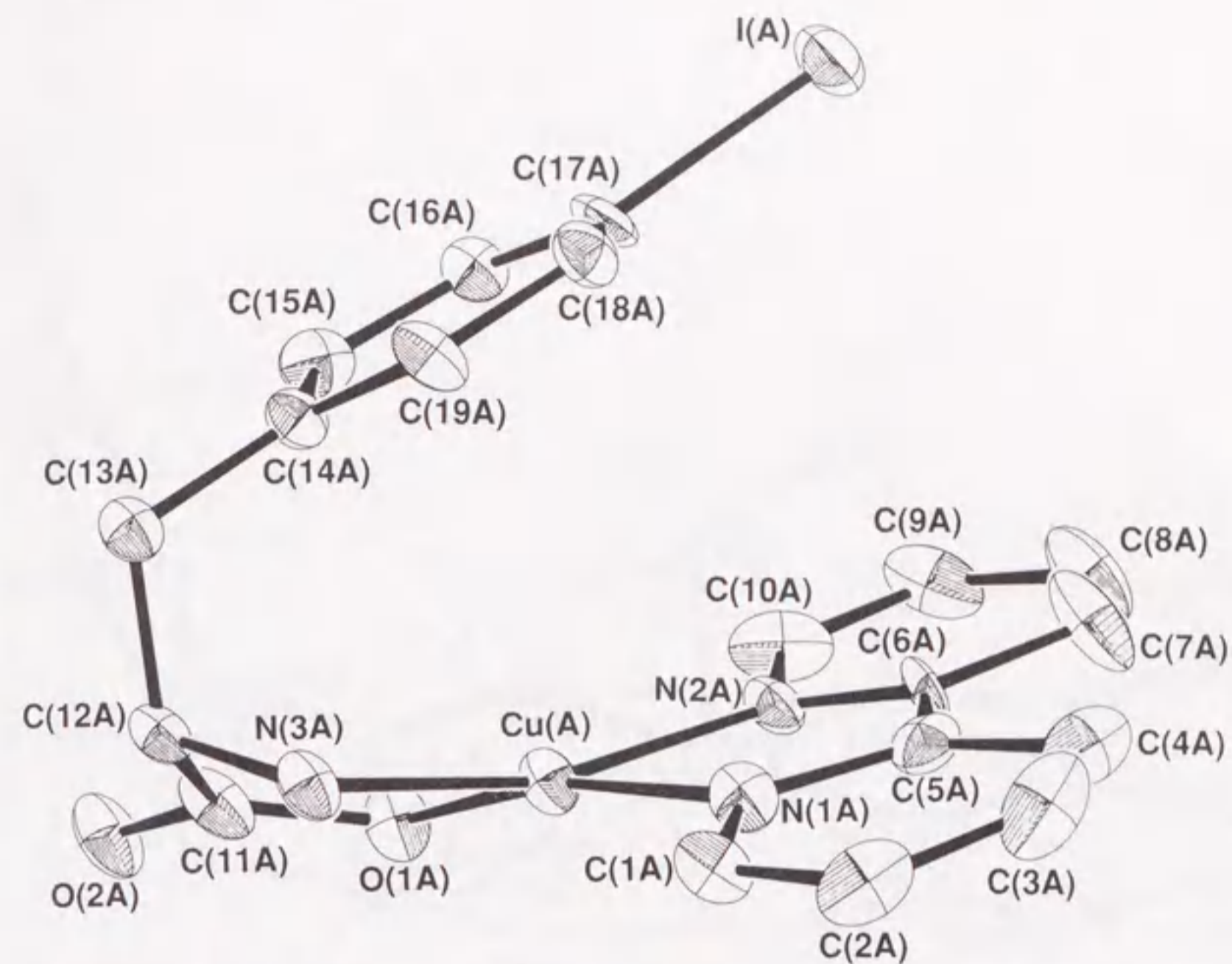


図 3-5 [Cu(bpy)(L-IPhe)]ClO₄ (2)の分子構造 (対イオンは省略)

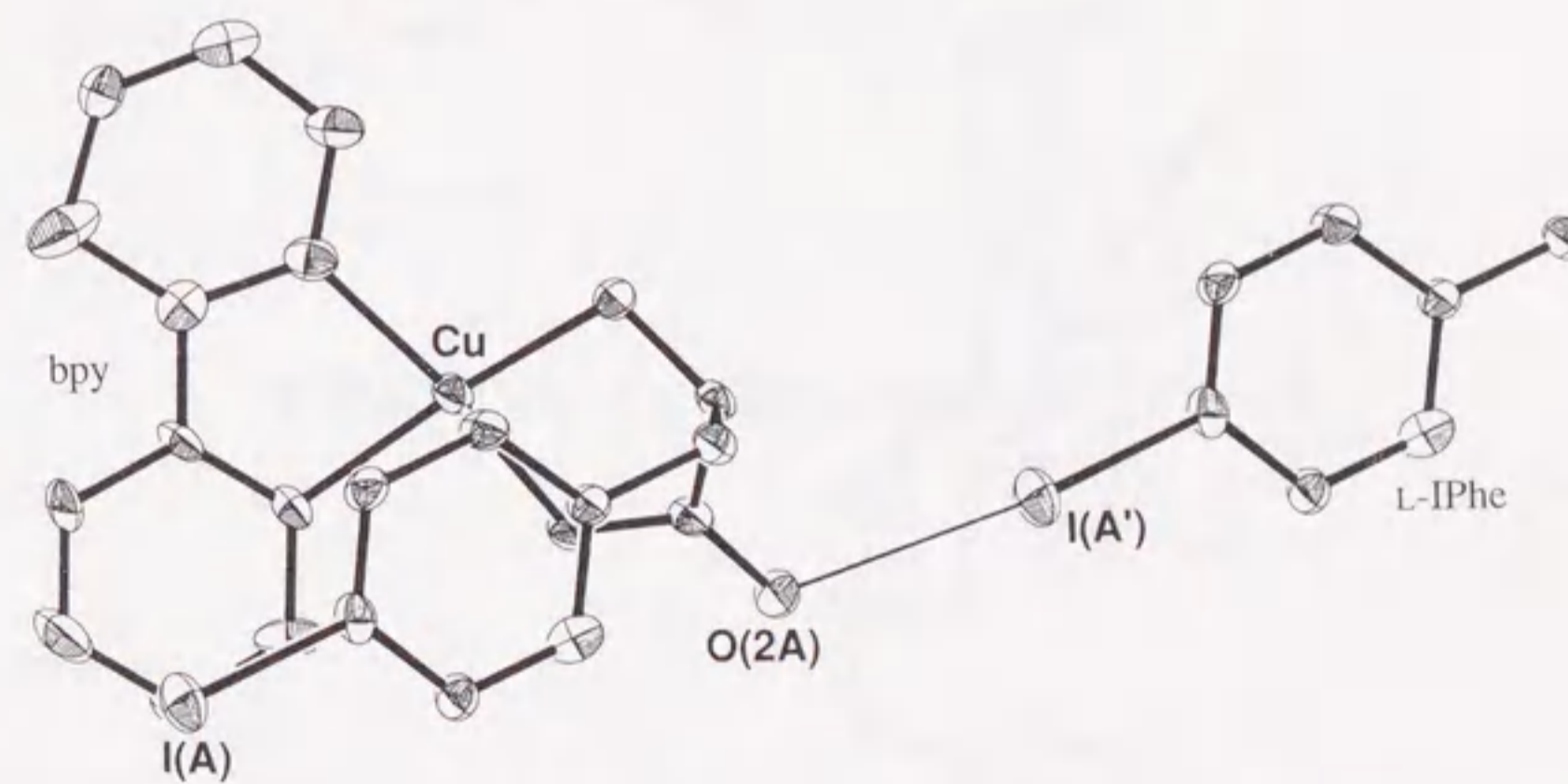


図 3-6 [Cu(bpy)(L-IPhe)]ClO₄ (2)の分子間に見られる相互作用

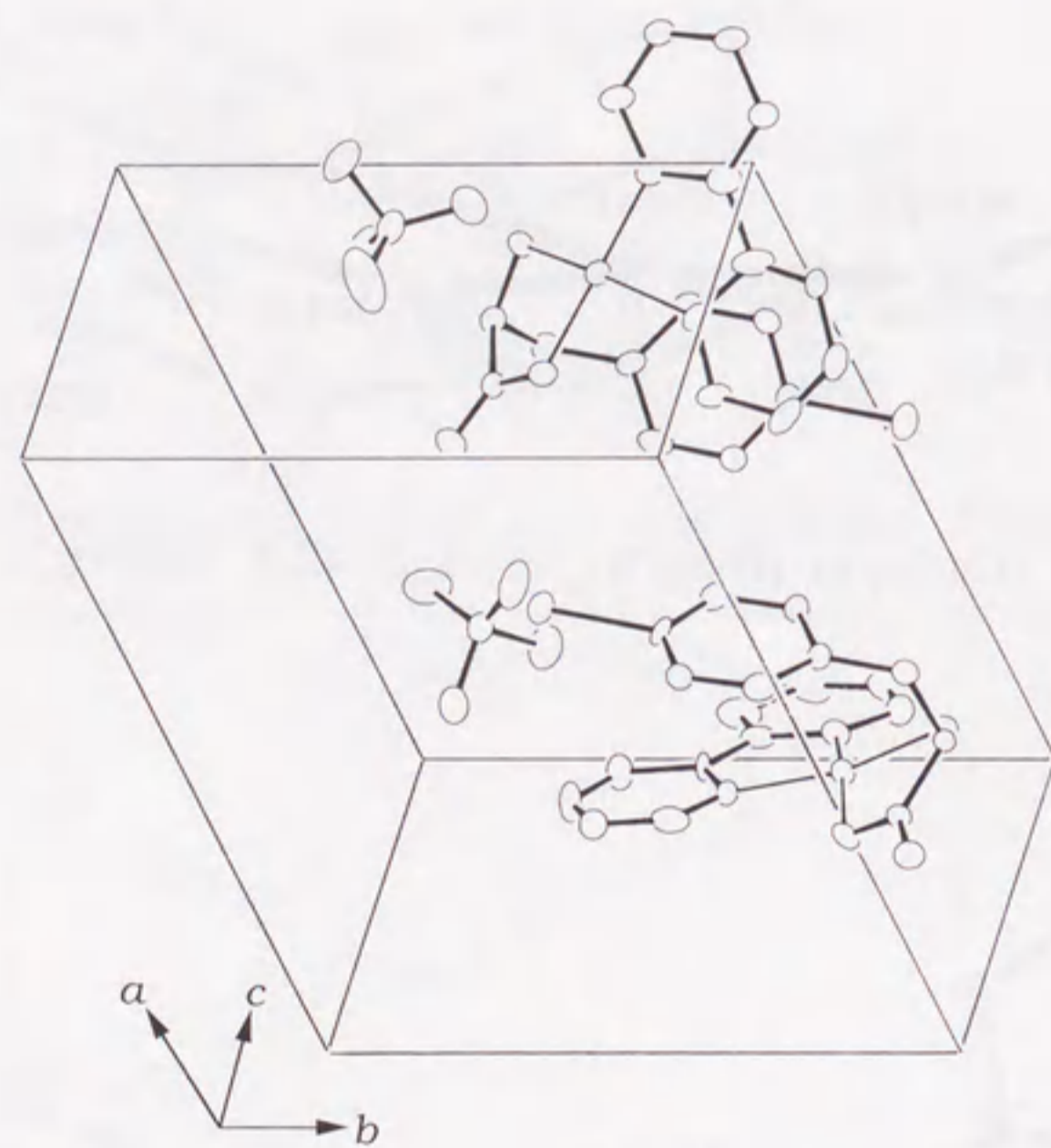


図 3 - 7 [Cu(bpy)(L-IPhe)]ClO₄ (2)の結晶構造

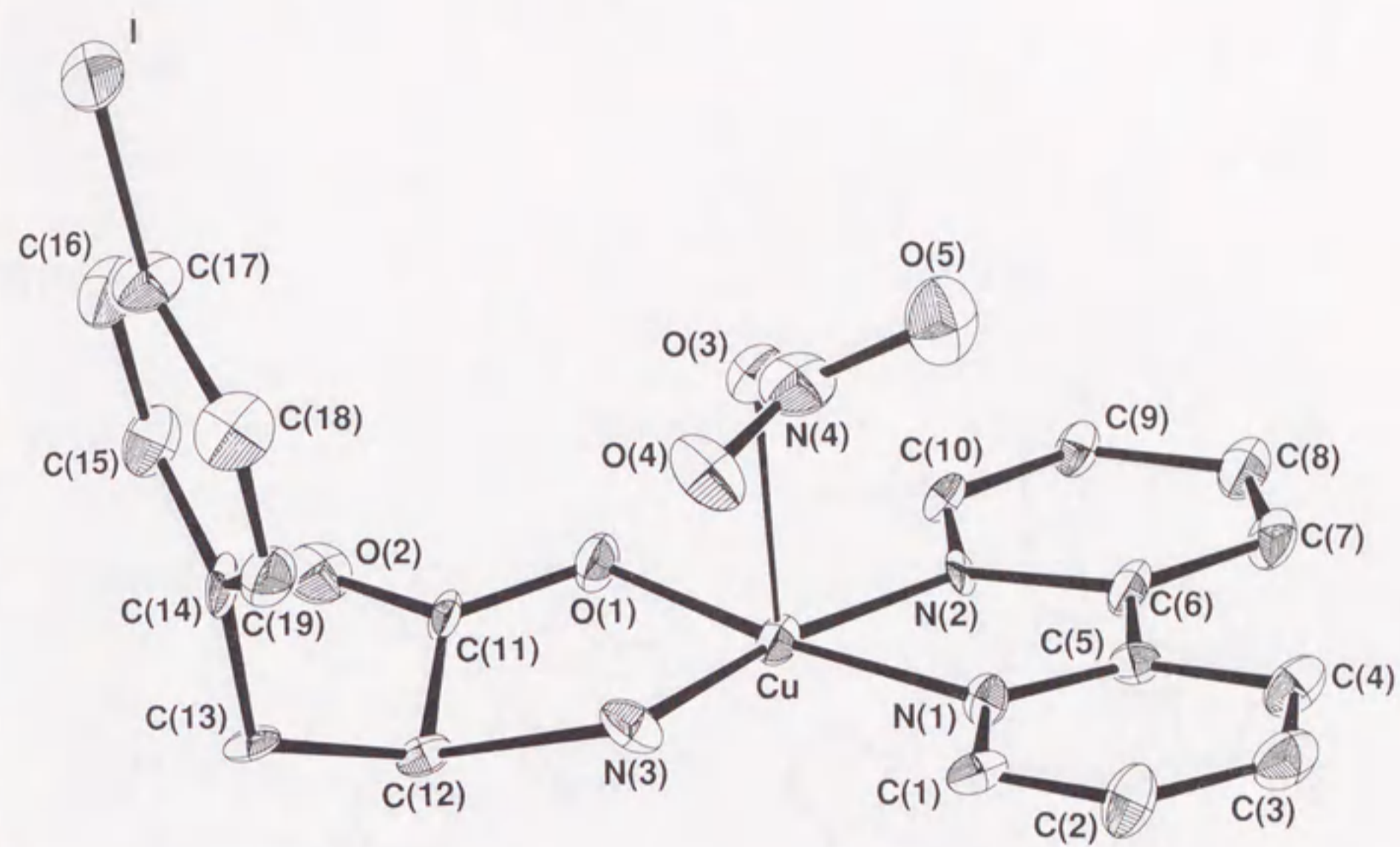


図 3 - 8 [Cu(bpy)(DL-IPhe)(NO₃)] (3)の分子構造

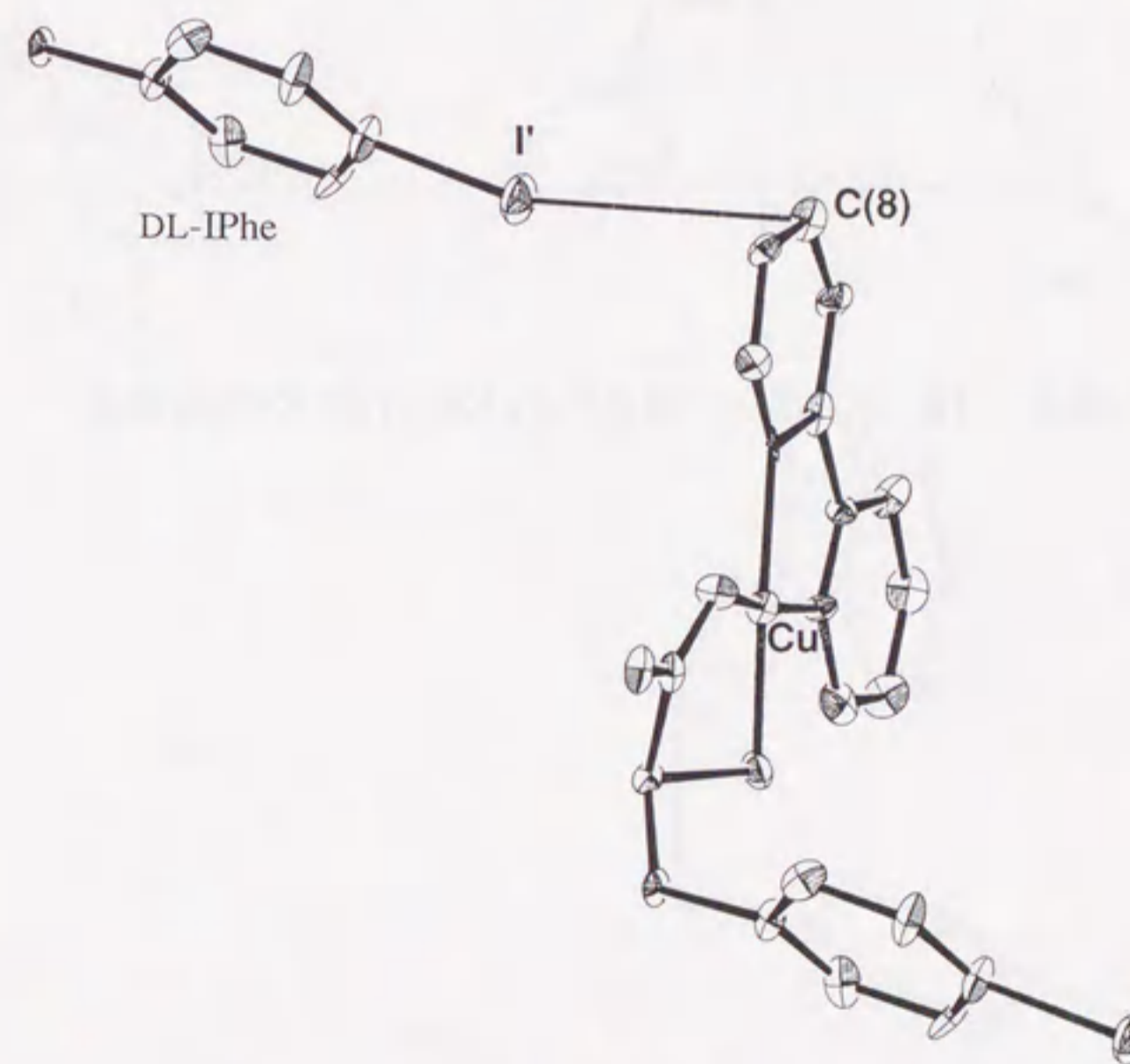


図 3 - 9 [Cu(bpy)(DL-IPhe)(NO₃)] (3)の分子間に見られる相互作用

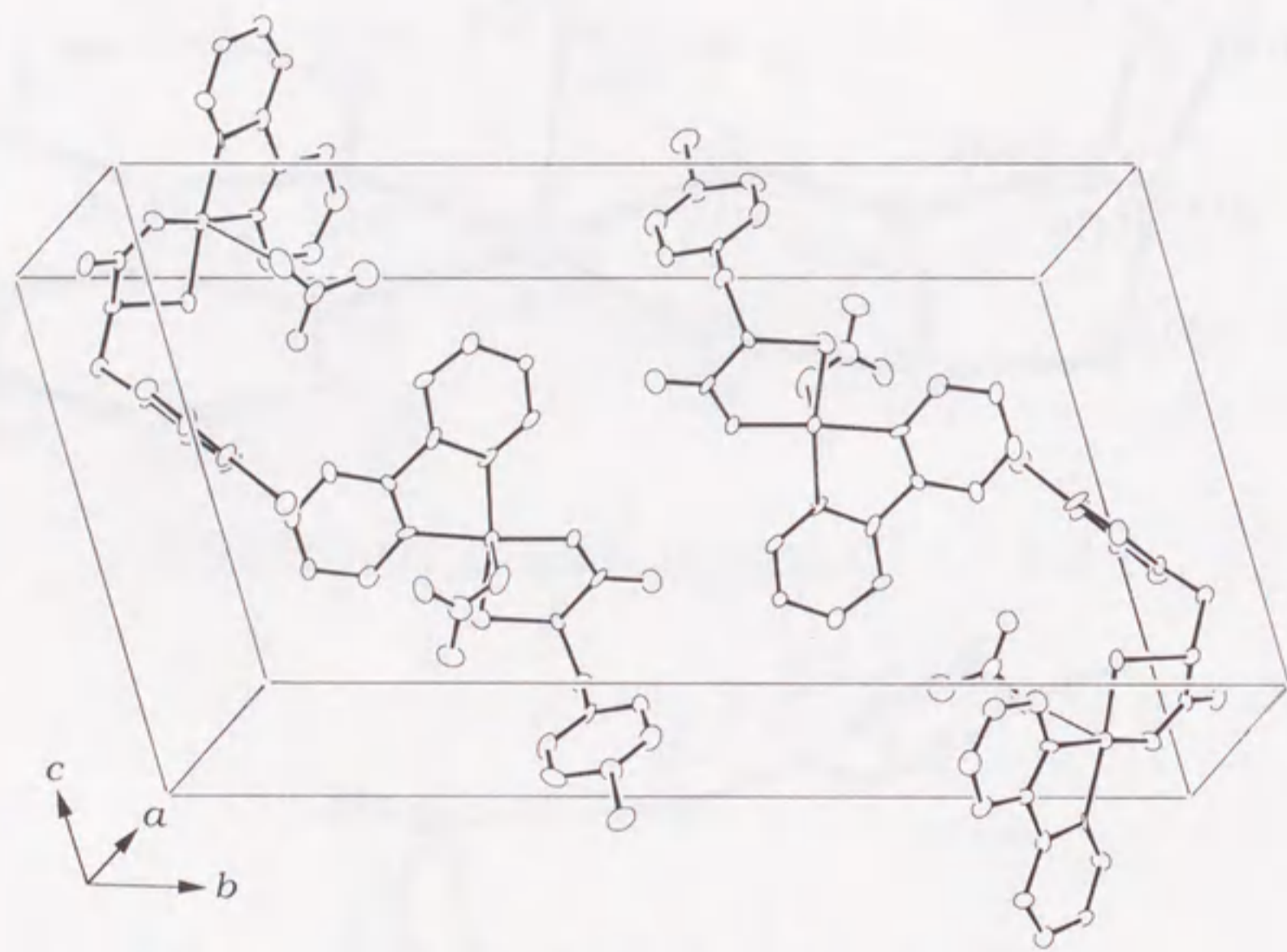


図 3 - 10 [Cu(bpy)(DL-IPhe)(NO₃)] (3)の結晶構造

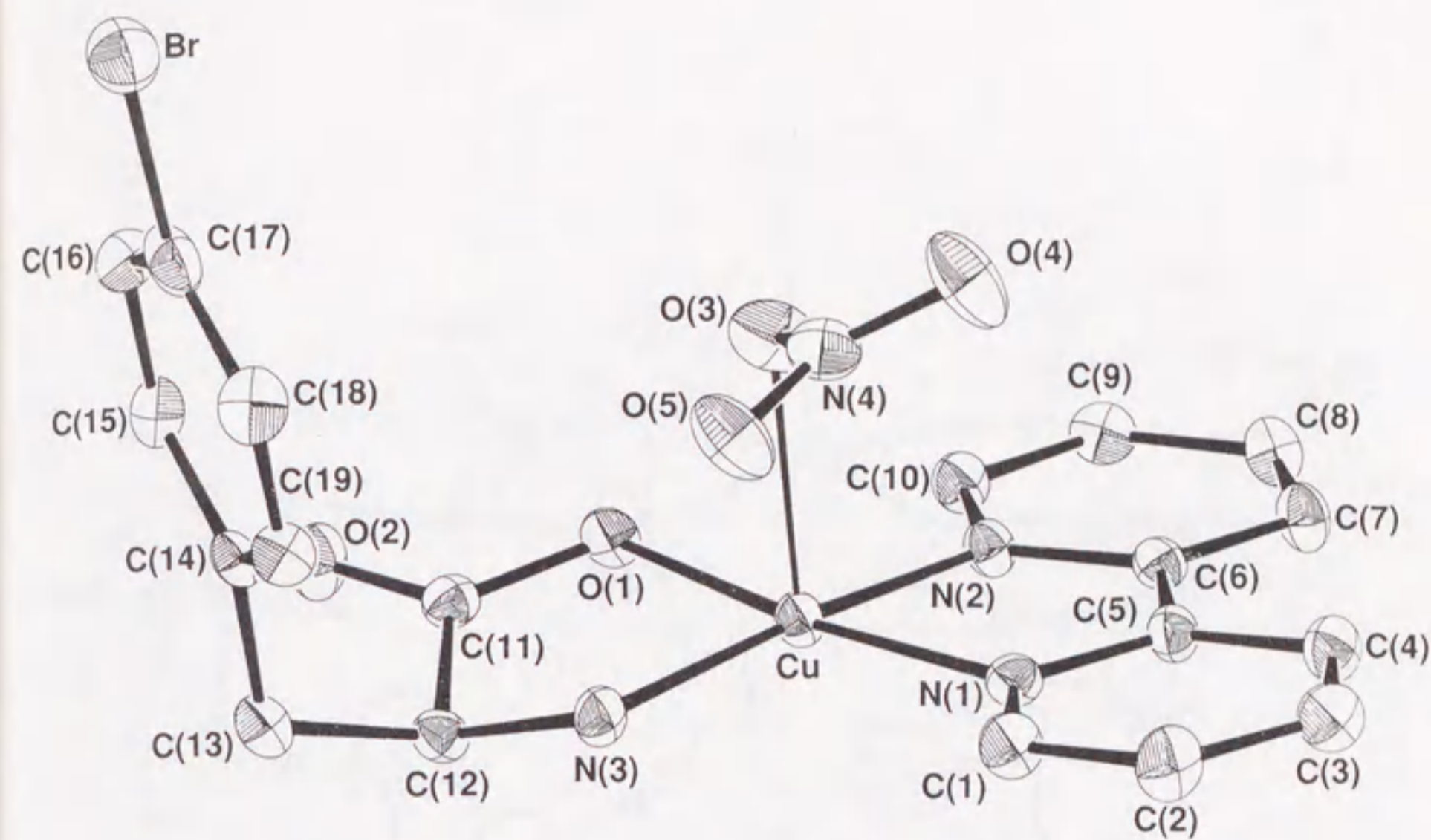


図 3 - 11 [Cu(bpy)(DL-BrPhe)(NO₃)] (4)の分子構造

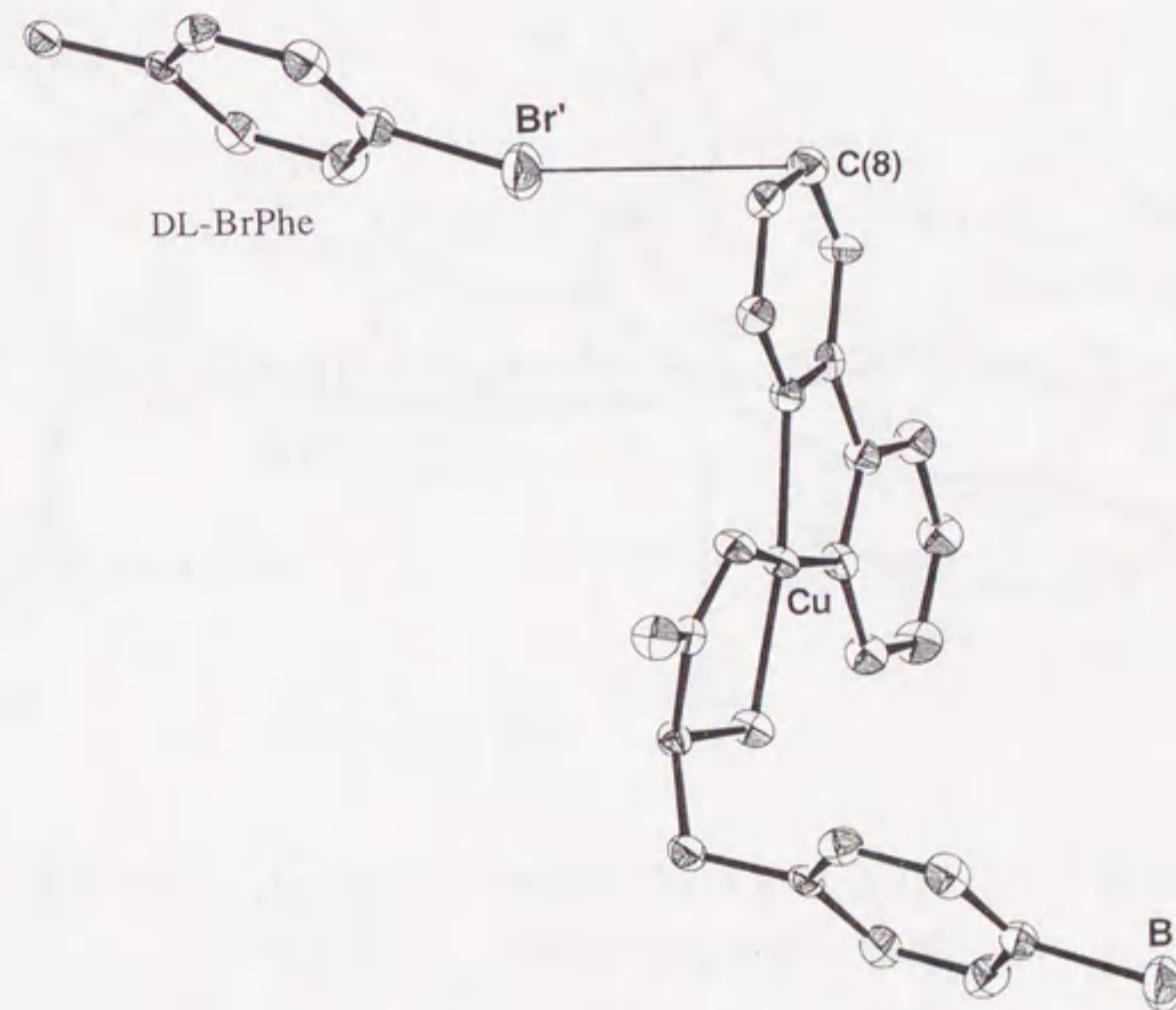


図 3 - 12 [Cu(bpy)(DL-BrPhe)(NO₃)] (4)の分子間に見られる相互作用

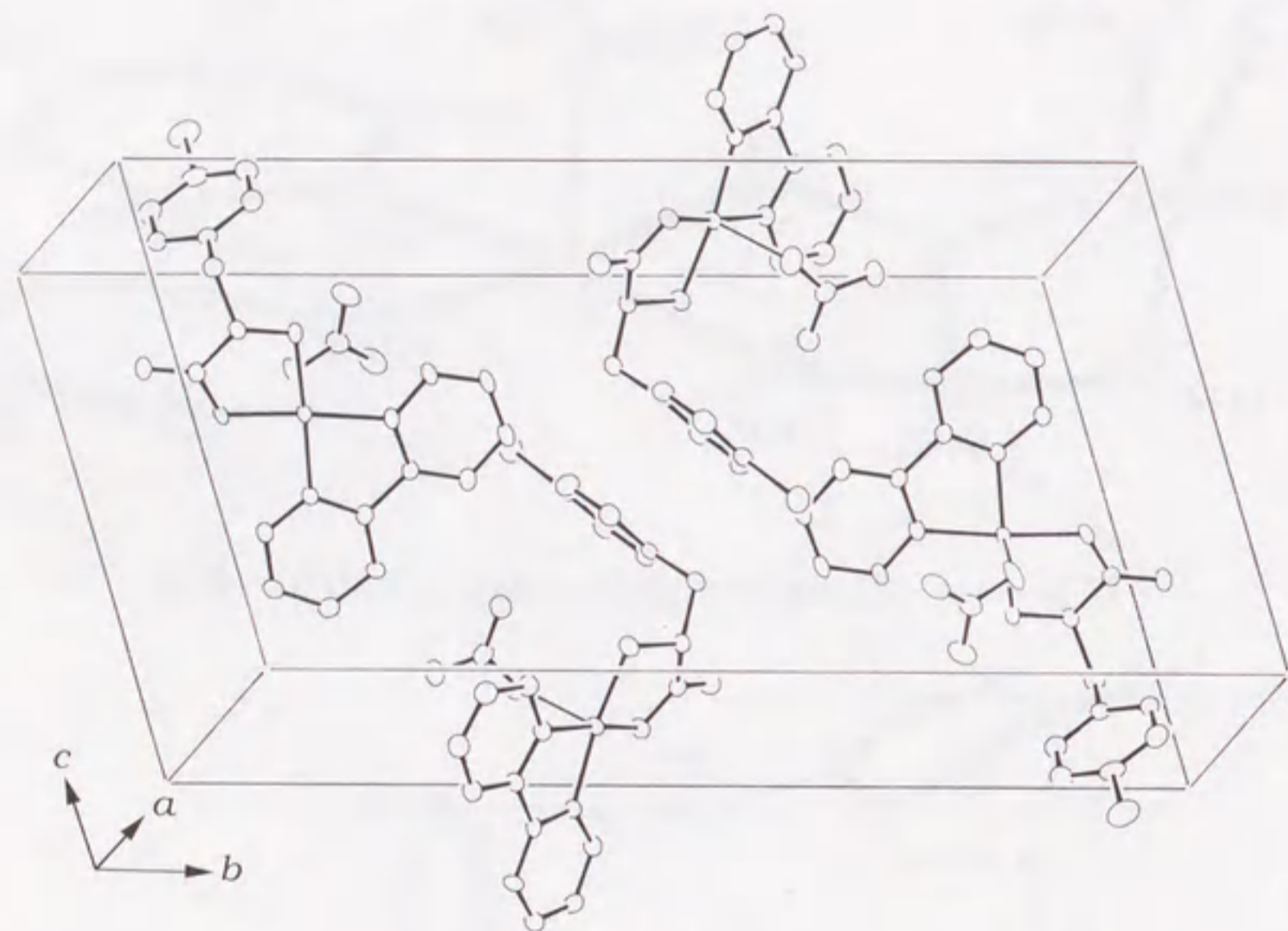


図 3-13 [Cu(bpy)(DL-BrPhe)(NO₃)] (4)の結晶構造

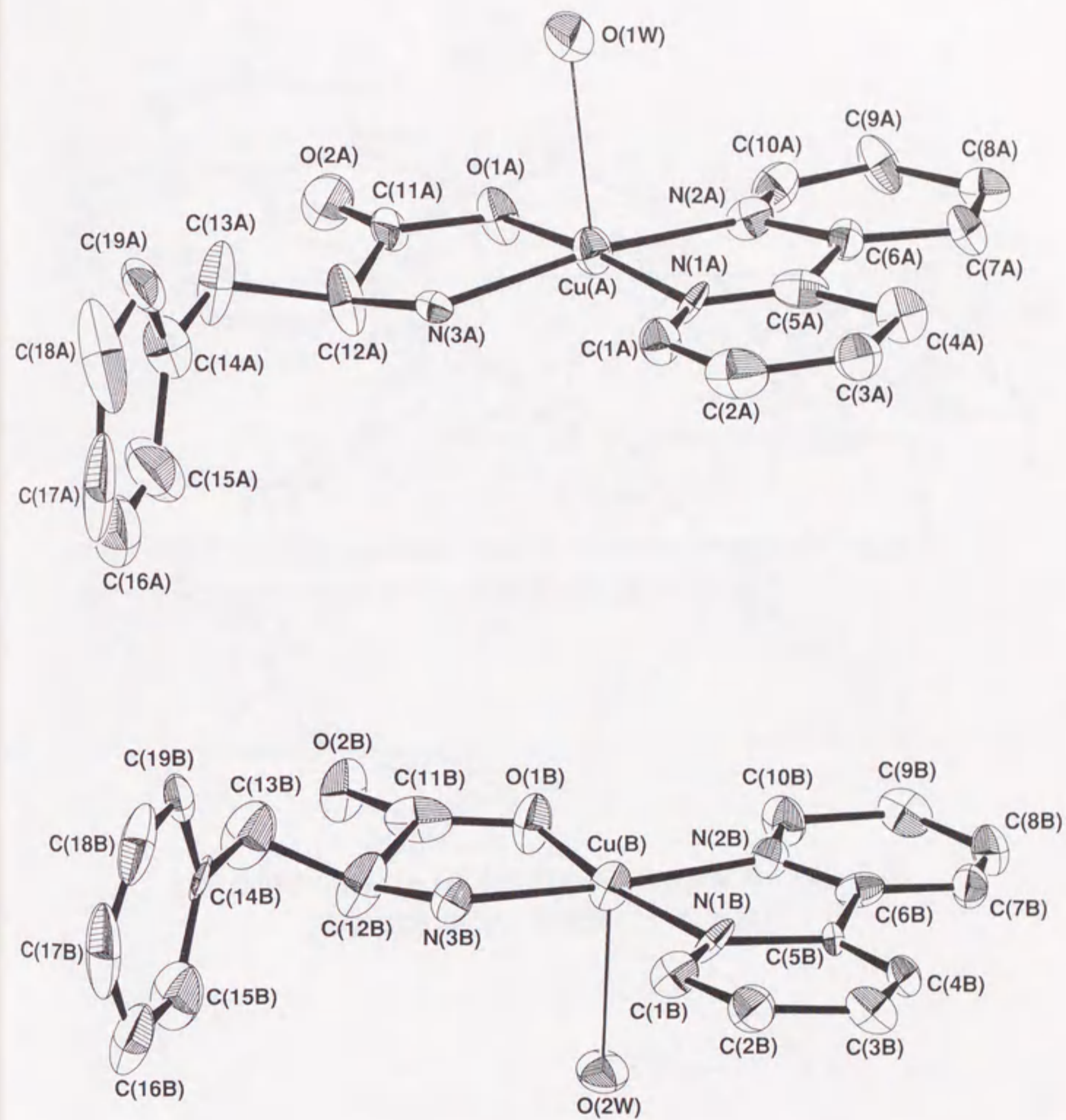


図 3-14 [Cu(bpy)(L-Phe)(H₂O)]ClO₄·H₂O (5)の分子構造
(対イオン、非配位の結晶水は省略)

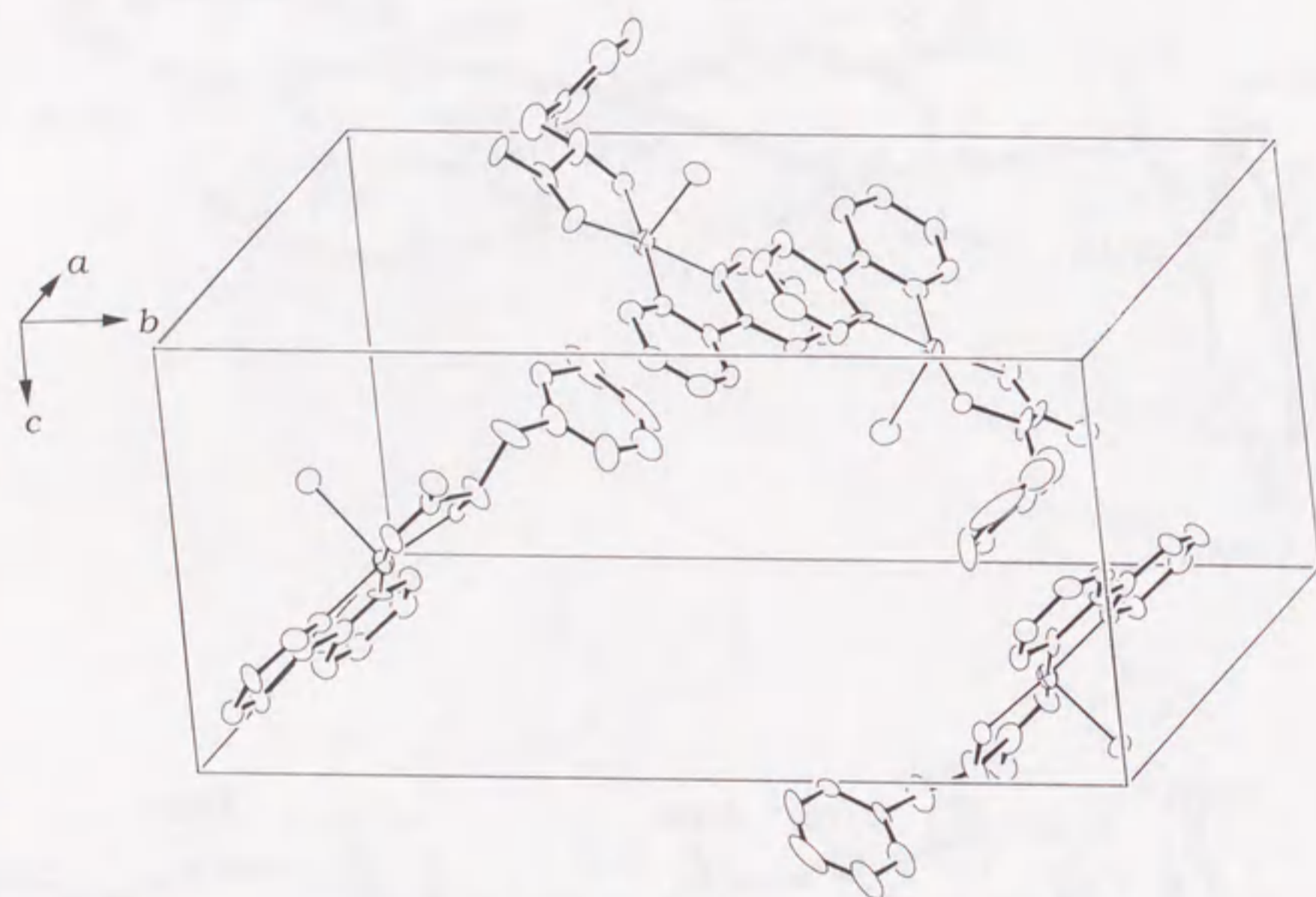


図 3 - 15 [Cu(bpy)(L-Phe)(H₂O)]ClO₄·H₂O (5)の結晶構造
(対イオン、非配位の結晶水は省略)

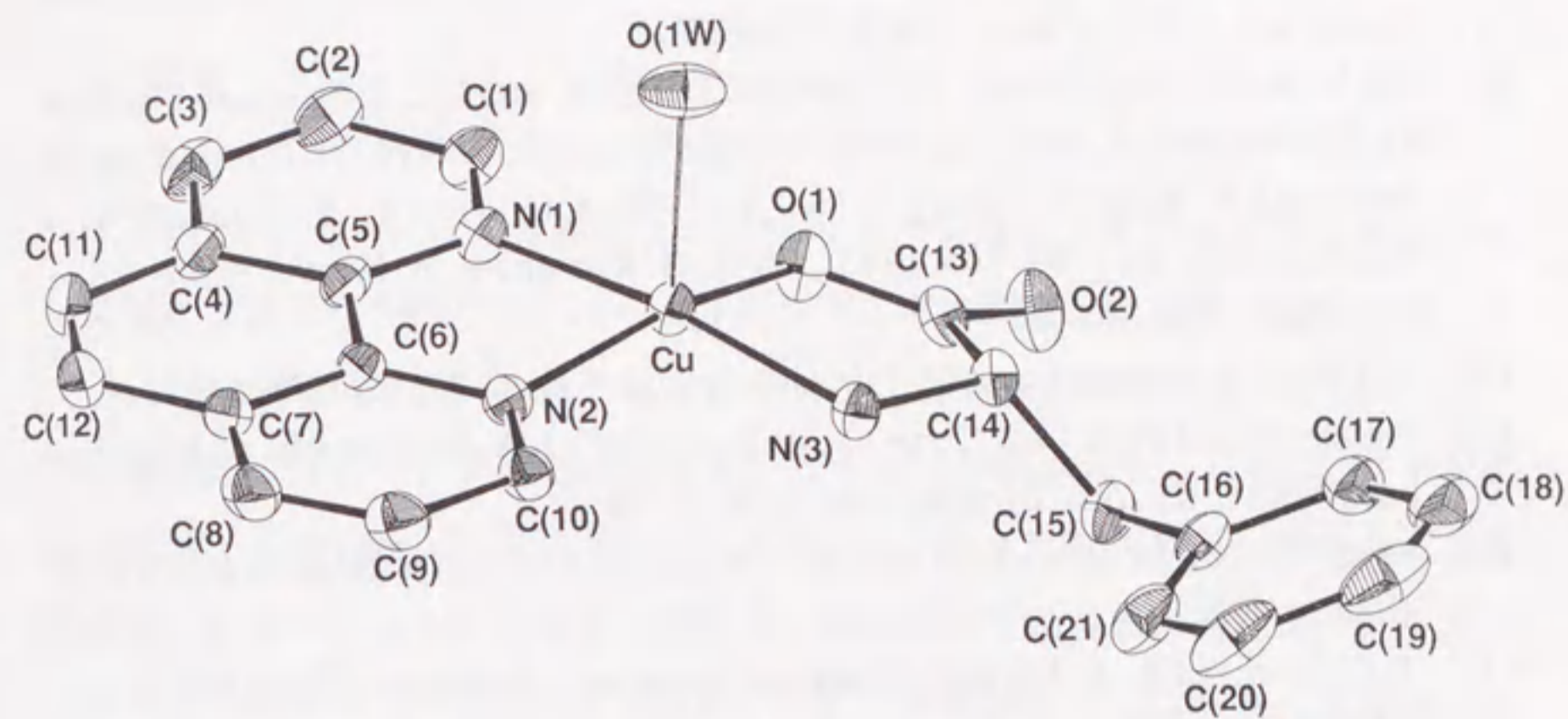


図 3 - 16 [Cu(phen)(L-Phe)(H₂O)]NO₃·H₂O (6)の分子構造
(対イオン、非配位の結晶水は省略)

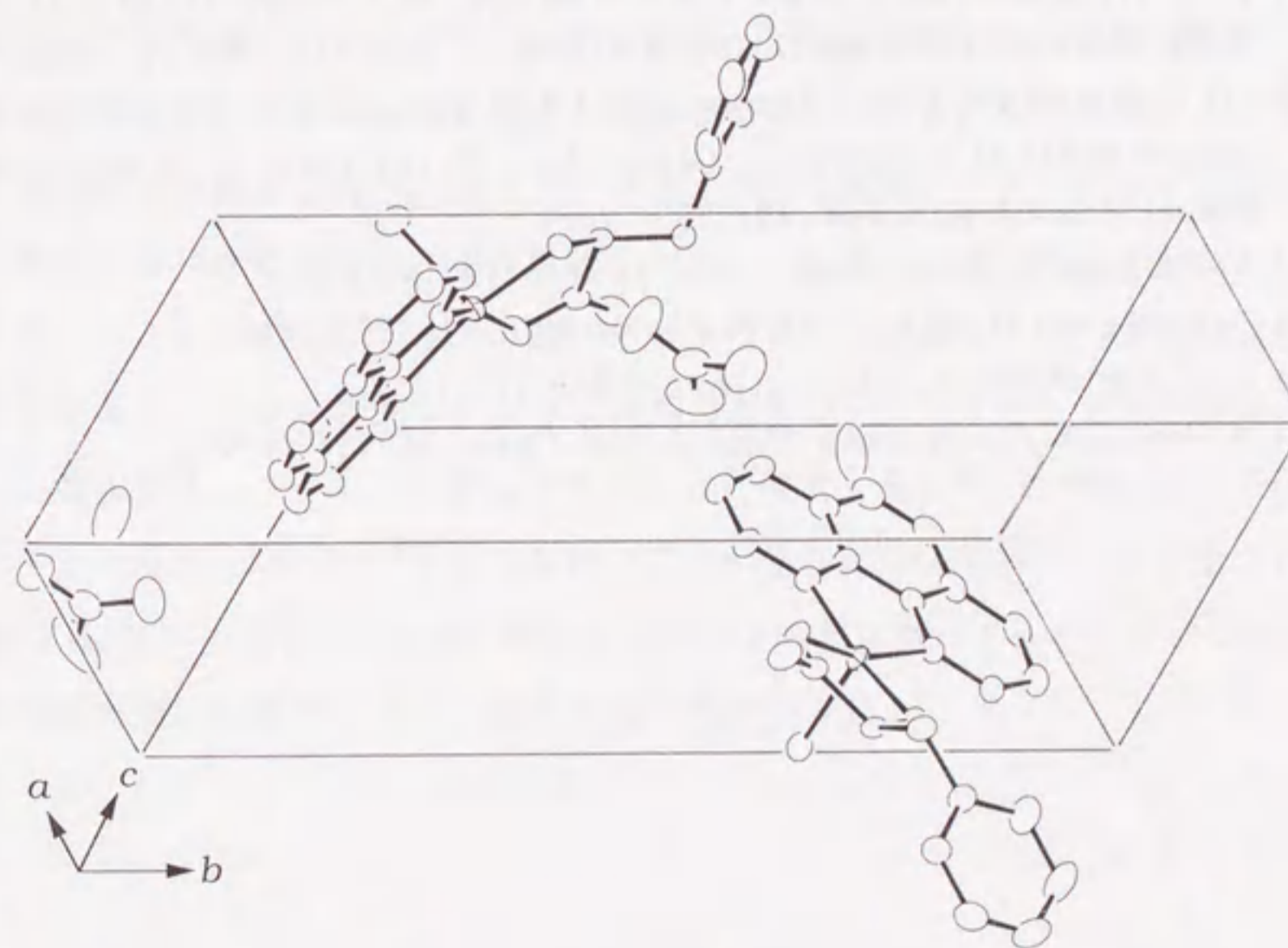


図 3 - 17 [Cu(phen)(L-Phe)(H₂O)]NO₃·H₂O (6)の結晶構造

引用文献

- (1) K.-H. Lau, J. R. Farley, and D. J. Baylink, *Biochem. J.*, **257**, 23(1989).
- (2) たとえば D. Koerner, H. L. Schwartz, M. I. Surkes, J. H. Oppenheimer, and E. C. Jorgensen, *J. Biol. Chem.*, **250**, 6417(1975).
- (3) (a) H. Sigel, *Inorg. Chem.*, **14**, 1535(1975). (b) H. Sigel, C. F. Naumann, B. Prijs, D. B. McCormick, and M. C. Falk, *Inorg. Chem.*, **16**, 790(1977). (c) H. Sigel, B. Prijs, and R. B. Martin, *Inorg. Chim. Acta*, **56**, 45(1981). (d) H. Sigel and R. B. Martin, *Chem. Rev.*, **82**, 385(1982). (e) S.-H. Kim and R. B. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1707(1984).
- (4) A. Odani, S. Deguchi, and O. Yamauchi, *Inorg. Chem.*, **25**, 62(1986).
- (5) "International Tables for X-ray Crystallography", J. A. Ibers and W. C. Hamilton, eds., Vol IV, Kynoch, Birmingham, U. K. (1974).
- (6) Enraf-Nonius Structure Determination Package, SDP, Enraf-Nonius, Delft, Netherlands, 1985.
- (7) T. Sakurai and K. Kobayashi, *Rikagaku Kenkyusyo Houkoku*, **55**, 69(1979).
- (8) teXsan: Crystal Structure Analysis Package, Molecular Structure Corporation (1985 & 1992).
- (9) O. Yamauchi, A. Odani, and H. Masuda, *Inorg. Chim. Acta*, **198-200**, 749(1992).
- (10) A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **68**, 441(1964).
- (11) (a) C. F. Naumann and H. Sigel, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 2750(1974). (b) H. Masuda, T. Sugimori, A. Odani, and O. Yamauchi, *Inorg. Chim. Acta*, **180**, 73(1991).
- (12) (a) O. Hassel and K. O. Strømme, *Acta Chem. Scand.*, **12**, 1146(1958). (b) F. J. Strieter and D. H. Templeton, *J. Chem. Phys.*, **37**, 161(1962). (c) P. Groth and O. Hassel, *Acta Chem. Scand.*, **19**, 1733(1965).
- (13) V. Cody and P. Murray-Rust, *J. Mol. Struct.*, **112**, 189(1984).
- (14) N. Okabe and M. Hokaze, *Chem. Pharm. Bull.*, **41**, 605(1993).
- (15) C. C. F. Blake and S. J. Oatley, *Nature*, **268**, 115(1977).
- (16) A. Wojtczak, J. Luft, and V. Cody, *J. Biol. Chem.*, **267**, 353(1992).

第4章 トリプトファン誘導体を含む三元銅(II)錯体の合成と溶液中の挙動

4.1 緒言

トリプトファンは20種類のアミノ酸の中でも最も大きな芳香環を側鎖に有する物質であり、生体内においてニコチンアミドや神経伝達物質であるセロトニン(5-ヒドロキシトリプタミン)などの重要な化合物の前駆体である。しかし、ヒトの場合はトリプトファンを体内で生合成することができないため、これが重要な必須アミノ酸となっている¹⁾。トリプトファンはタンパク質中における存在量が非常に少ないにもかかわらず、酵素活性中心近傍や基質認識部位などに存在している場合が多い。このような性質は、アミノ酸側鎖としては最大の芳香環であるインドール環の性質によるところが大きい。インドール環は植物成長ホルモンであるインドール酢酸や麦角アルカロイドの骨格などにも含まれており、その存在意義は非常に重要であると考えられている。インドール環のピロール窒素は水素結合を形成することができる²⁾だけでなく、その芳香環は他の芳香族アミノ酸の側鎖芳香環と比べて特に電子豊富な複素環であり、その芳香環面積とあいまって容易に電荷移動会合体を形成すると考えられる。実際、トリプトファン残基は生体内の酵素-基質複合体の構造解析などから、芳香環スタッキングをおこしやすいことが示されている³⁾。また、最近ではガラクトースオキシダーゼの酵素反応中間体と考えられているチロシルラジカルの安定化に、トリプトファン残基の関与した芳香環スタッキングが寄与しているとの報告もある⁴⁾。この章では、このような性質に注目してトリプトファンおよびその誘導体と芳香性ジアミンを含む三元銅(II)錯体を合成し、その錯体中における分子内芳香環スタッキングについて、結晶構造解析、各種スペクトル測定などから検討した。

4.2 実験

4.2.1 試薬

5-ヒドロキシ-L-トリプトファン(L-Htrp)はSigmaより購入したものをを用いた。

4.2.2 錯体の合成

a) [Cu(bpy)(L-Trp)]ClO₄·3H₂O (1)の合成 Cu(ClO₄)₂·6H₂O (0.5mmol, 185mg)とbpy(0.5mmol, 78mg)を少量のメタノールを加えた水に溶かし、この溶液に1当量のNaOHで溶解させたL-Trp(0.5mmol, 102mg)を攪拌しながら加えた。得られた溶液を析出物を生じない程度に減圧濃縮し、室温で数週間放置すると緑青色微細結晶を得た。水から再結晶し、X線結晶構造解析に適当な大きさの結晶を得た。

b) [Cu(bpy)(L-Htrp)]ClO₄·3H₂O (2)の合成 Cu(ClO₄)₂·6H₂O(0.5mmol, 185mg)とbpy(0.5mmol, 78mg)を少量のメタノールを加えた水に溶かし、この溶液に1当量のNaOHで溶解させたL-Htrp(0.5mmol, 110mg)を攪拌しながら加えた。得られた溶液を析出物を生じない程度に減圧濃縮し、室温で数週間放置して緑褐色の結晶を得た。

4.2.3 スペクトル測定

L-Htrpは金属イオンの共存下、またはアルカリ条件下でゆっくりと空気酸化されて着色するので、これを防ぐためにL-Htrpを含む系の溶液調製はアルゴン置換した溶媒を用いて行なった。吸収スペクトルおよびCDスペクトルの測定にはCu-DA-AAの三元系について、水溶液のサンプルと、有機溶媒として1,4-ジオキサンを含むサンプルを調製し、1mm~50mmの石英セルを適宜使用して測定した。試料溶液の濃度は2mM(M=mol dm⁻³)とした。可視紫外吸収スペクトルの測定には島津UV-3101PC分光光度計を、CDスペクトルの測定には日本分光J-40CS自記円二色分散計をそれぞれ用いた。

4.2.4 X線結晶構造解析

それぞれの結晶についての結晶学データは表4-1に示した。X線回折データの測定はいずれも理学電機AFC-5R四軸型単結晶自動X線回折装置を用いた。精密な格子定数の決定は25個の適当な強度を持った20°<2θ<30°の範囲での回折点を用いて、最小二乗法により得た。標準反射の強度は150反射ごとに測定し、測定の開始時から、終了時までその強度減少は2%以内であり、減衰はみられなかった。それぞれLorentz因子と偏光因子の補正を行なったが、吸収補正については結晶が小さかったので適用しなかった。

いずれの構造も重原子法により解析した。非水素原子には異方性温度因子を適用し、さらに異常分散による補正を加えて、ブロック対角化近似最小二乗法により精密化した。最小にした関数は、 $\sum w(F_o - F_c)^2$ (1については $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + (0.023F_o)^2$ 、2については $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + (0.015F_o)^2$)である。異常分散項と原子散乱因子はInternational Tables for X-ray Crystallography⁵⁾の数値を用いた。水素原子は差フーリエ図から位置を決定し、等方性温度因子を用いて精密化した。最終R値はそれぞれ0.048(1)、0.067(2)であった。最終パラメータを用いたD合成では、いずれの錯体も金属原子の周辺を除いて余分のピークは認められなかった。計算は、1については京都大学大型計算機センターFACOMM780コンピュータを用いて構造解析プログラムKPPXRAY⁶⁾により、2については分子科学研究所大型計算機センターのHITACM-680Hコンピュータを用いて構造解析プログラムUNICS III⁷⁾により行なった。

4.3 結果

4.3.1 紫外可視吸収スペクトル

いずれの系においても一般的に4配位3N1O型銅(II)錯体によくみられる吸収スペクトルを示した。分子内での芳香環スタッキングの強さを見積もるために、スタッキングに起因する電荷移動(CT)吸収に起因すると考えられる320nm付近での差スペクトルを求め検討した。差スペクトルは次式により各系について求めた。

$$\Delta O.D. = \text{Abs.}_{\text{Cu(DA)(AA)}} - [\text{Abs.}_{\text{Cu(DA)(Ala)}} + \text{Abs.}_{\text{AA}}]$$

ここで $Abs_{Cu(DA)(AA)}$ 、 $Abs_{Cu(DA)(Ala)}$ 、 Abs_{AA} はそれぞれ Cu-DA-AA 三元系、Cu-DA-Ala 三元系、AA のみの系の吸光度である。いずれの系においても 320nm 付近に CT 相互作用に伴うと考えられる弱く幅広い吸収帯を観測した (図 4-1)。その強度はジアミンの芳香環面積に関係なくほとんど一定であった。

4.3.2 CD スペクトル

いずれの系も中性水溶液中で d-d 遷移に伴う大きな負の極大を 590nm 付近に示した。これらの系の溶媒を 60v/v% ジオキサン-水にかえると分子内スタッキングが疎水的環境の増大に伴って弱められ、スペクトル強度が減少した。これらの変化を表 4-2 に示した。その減少の程度は bpy>phen であったことから、**1,2** の錯体においてはジアミン芳香環面積が小さい方がより溶媒の極性による影響を受けやすく、芳香環スタッキングがより阻害されやすいことを示している (図 4-2)。

4.3.3 結晶構造

a) $[Cu(bpy)(L-Trp)]ClO_4(1)$ の結晶構造 結晶構造解析の結果明らかになった錯体**1**の分子構造を図 4-3 に、単位格子中での結晶構造を図 4-4 に、各原子の座標を表 4-3 に、原子間距離を表 4-4 に、結合角を表 4-5 にそれぞれ示した。錯体**1**は銅(II)に対して bpy の 2 つの窒素と L-Trp のアミノ窒素、カルボキシレート酸素が平面 4 配位し、さらに軸方向から隣接分子の L-Trp カルボキシル酸素が配位した歪んだ 5 配位構造であった。金属イオン周辺の結合距離は、Cu-N(1)=2.015(7)、Cu-N(2)=1.966(7)、Cu-N(3)=1.989(7)、Cu-O(1)=2.005(5)、Cu-O(2)=2.224(6)Å であった。過塩素酸イオンは銅(II)には配位せず、最も近いものでも 4.72Å 離れていた。3 つの窒素原子と 1 つの酸素原子で形成される平均平面から、銅(II)イオンは 0.24Å だけインドール環と反対の方向に浮き上がった構造を取っていた。軸配位原子の反対側からは L-Trp 側鎖のインドール環が bpy 平面にほぼ平行に分子内スタッキングしており、その平均平面間距離は 3.67Å、2 つの面のなす角は 5.71° であった。このようなスタッキング構造は以前に報告された $[Cu(phen)(L-Trp)]ClO_4(3)$ の場合と同様のものではあった (図 4-5)⁸⁾。

b) $[Cu(bpy)(L-Htrp)]ClO_4(2)$ の結晶構造 結晶構造解析の結果明らかになった錯体**2**の分子構造を図 4-7 に、単位格子中での結晶構造を図 4-8 に、各原子の座標を表 4-6 に、原子間距離を表 4-7 に、結合角を表 4-8 にそれぞれ示した。錯体**2**の構造は、銅(II)に対して bpy の 2 つの窒素と L-Htrp のアミノ窒素、カルボキシレート酸素が平面に配位した歪んだ 4 配位構造であった。金属イオン周辺の配位距離は、Cu-N(1)=1.992(7)、Cu-N(2)=1.984(8)、Cu-N(3)=2.011(7)、Cu-O(1)=1.933(6)Å であった。過塩素酸イオンは銅(II)には配位せず、最も近いものでも銅(II)から 4.74Å 離れていた。銅(II)は 3 つの窒素原子と 1 つの酸素原子で形成される平均平面上にほぼ位置していた。この錯体においては L-Htrp 側鎖のインドール環が bpy 平面にほぼ平行に分子内スタッキングしており、その平均平面間距離は 3.41Å、二つの平面の間の角度は 14.0° であった。

4.4 考察

4.4.1 溶液中での挙動

芳香族化合物は、水溶液中では芳香族分子同士で疎水性相互作用により会合体を形成する。より極性の低い溶媒であるジオキサンなどをこの溶液に添加すると疎水性相互作用は弱められ、芳香族化合物は互いに解離しやすくなる。このような現象は本研究で取り扱ったいずれの系においても認められた。これらの系での d-d 領域での CD スペクトルは水溶液中では大きな負の極大を示すが、60v/v% ジオキサン-水ではこの極大強度が大きく減少した (図 4-2)。この現象は有機溶媒の添加によってスタッキングによる α -炭素周辺の束縛が減少したことによるものと考えられる。ジオキサン-水系における CD 強度と水系における CD 強度の比 ($\Delta\epsilon_{Diox60} / \Delta\epsilon_{H_2O}$) を計算すると、ジアミンとして bpy を含む系では 0.88、phen を含む系では 0.91 となった。一方、Htrp 系でもそれぞれ 0.87、0.90 となり、ジアミンの芳香環面積の大きさに対応していた (表 4-2)。これまで分子内スタッキングのある系では、ジアミンの芳香環面積によるスタッキングの強さに違いが現われることがある⁹⁾が、これらの系でもその傾向が認められた。さらに、いずれの系においても第 3 章で示したフェニルアラニン誘導体の場合に比べて溶媒効果の影響を受

けにくく、相互作用がかなり強いことを意味している。

4.4.2 スタッキングに伴う電荷移動

スタッキング相互作用は二つの芳香環の π 軌道、特に電子供与性芳香環の最高被占軌道(HOMO)と電子受容性芳香環の最低空軌道(LUMO)との間での相互作用に起因すると考えられる。この相互作用は紫外部にCT吸収帯を伴うことが知られており¹⁰⁾、本研究においてもCu-DA-L-Trp系やCu-DA-L-Htrp系で、320nm付近に広幅の弱い吸収がみられることが、差スペクトルの算出により示された(図4-1)。これは銅(II)を含まない[H(phen)(L-Trp)]系において360nm付近に吸収のあることが既に明らかになっていること⁹⁾、またインドールと酸化型ニコチンアミドアデニンジヌクレオチドとの間で明らかにされているCT吸収¹¹⁾と類似していることなどから、インドール環とDAとの間での電荷移動によるものであると帰属された。それぞれの系の差スペクトル強度においては、ジアミン芳香環の面積による差はほとんど認められなかった。Cu-DA-L-Trp系およびCu-DA-L-Htrp系におけるCTは電子密度の高いインドール環から、配位によって電子密度の減少した芳香性ジアミンに対して起こっていると考えられる。

4.4.3 結晶中での芳香環スタッキングとその効果

錯体1の最も顕著な特徴は、L-Trpのインドール環とbpyとの間での芳香環スタッキングであり、その平均平面間距離は3.67Åであった。側鎖インドール環とbpyとのスタッキングが有利に働くようにL-Trpの α -炭素(C(12))はN(1), N(2), N(3), O(1)で形成される配位平面より浮き上がっていた(図4-3)。興味深いことに、同様の分子内スタッキングは既に報告されている[Cu(phen)(L-Trp)]ClO₄(3)でも見られた⁸⁾。二つの構造を比較するとDAの面に対してインドール環が表裏の関係にあり、互いに全く同じ構造で相互作用していることが明らかとなった(図4-6)。これらの構造はいずれもインドール環とDA、インドール環と銅(II)のそれぞれの相互作用が最も有効に働いた結果であると考えられる。錯体3で見られた分子内スタッキングはその距離が3.51Åと錯体1で見られた3.67Åより短く、このことは錯体3の方がジアミンの芳香環面積がより大きいことによって、スタッキ

ング相互作用が強まったものと考えられる。さらに、銅(II)とインドール環炭素の接近も明らかに存在し、Cu \cdots C3(indole ring)の距離は錯体1の場合で3.55Å、錯体3では3.20Å、Cu \cdots C4a(indole ring)の距離は錯体1で3.29Å、錯体3では3.25Åであった。二つの構造の違いはインドール環とbpy, phenの間での親和性の違いによるものであり、ここに見られた接近はこれら二つの炭素原子の π 電子密度が特に高いことによると考えられる。

一方、錯体2においても同様に分子内スタッキングが確認された。その平均平面間距離は3.41Åとなっており、錯体1においてみられた芳香環スタッキング距離よりも短い。錯体1, 3の場合と同様に銅(II)との接近も確認され、その距離はCu \cdots C3(indole ring)で3.05Å、Cu \cdots C4a(indole ring)で3.10Åであって、いずれの値も錯体1, 3のスタッキング距離に比べてかなり短くなっている。これらの錯体1, 2, 3は電子供与性置換基であるOH基の導入によりインドール環の電子密度の増加とともに、相互作用可能な部分の拡大によってスタッキング相互作用が強くなることによる効果を顕著に示す重要な例である。

本研究では配位した窒素原子を含む芳香環と、配位したL-Trp側鎖インドール環とのスタッキング、特にジアミンの種類により異なるスタッキングの様式や、置換基の電子的効果によるスタッキング相互作用への影響などが明らかになった。この際、分子内スタッキングの系にはほぼ必然的に伴う^{8,12)}アミノ酸側鎖芳香環と銅(II)との接近も見いだされた。この種の接近はスタッキングを伴わない系であるgly-L-trpなどの芳香族アミノ酸含有ペプチドの銅(II)錯体でもすでに指摘されており¹³⁾、その本質が不明のまま残されている。また、芳香族アミノ酸銅(II)錯体の安定度定数(K_2)が予想よりも高くなる事実¹⁴⁾も、銅(II) \cdots 芳香環接近と関連するかも知れない。一方、電子供与性の置換基によってスタッキングが強められるという事実も結晶構造から明らかとなった。CDスペクトルにおける溶液中でのスタッキングに及ぼす溶媒の極性の影響は、置換基や芳香環面積による違いはあまり見られなかったものの、第3章で述べたような他の芳香族アミノ酸をふくむ系に比べて安定なスタッキング構造を維持していることを示した。本研究結果はトリプトファン残基が生体系において他の芳香環との選択的相互作用、すなわち特異的分子認識機能において重要であることを示唆している。

表4-1 [Cu(bpy)(L-Trp)]ClO₄ (1)と [Cu(bpy)(L-Htrp)]ClO₄·2H₂O (2)についての結晶学的データ

| | [Cu(bpy)(L-Trp)]ClO ₄ (1) | [Cu(bpy)(L-Htrp)]ClO ₄ ·2H ₂ O (2) |
|---|---|---|
| Formula | CuClO ₆ N ₄ C ₂₁ H ₁₉ | CuClO ₉ N ₄ C ₂₁ H ₂₃ |
| Formula weight | 522.39 | 574.43 |
| Color | green | greenish brown |
| Crystal size / mm | 0.05 x 0.05 x 0.10 | 0.05 x 0.05 x 0.03 |
| Crystal system | monoclinic | orthorhombic |
| Space group | <i>P</i> 2 ₁ | <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ |
| <i>a</i> / Å | 13.022(1) | 13.064(2) |
| <i>b</i> / Å | 7.0753(1) | 14.350(2) |
| <i>c</i> / Å | 10.533(1) | 12.569(2) |
| <i>α</i> / deg | — | — |
| <i>β</i> / deg | 91.18(1) | — |
| <i>γ</i> / deg | — | — |
| <i>V</i> / Å ³ | 1063.2 | 2356.3 |
| <i>Z</i> | 2 | 4 |
| <i>D_c</i> / g cm ⁻³ | 1.632 | 1.619 |
| <i>λ</i> / Å | 1.54178 (Cu <i>Kα</i>) | 0.71073 (Mo <i>Kα</i>) |
| <i>μ</i> / cm ⁻¹ | 30.23 | 11.00 |
| <i>F</i> (000) | 530 | 1100 |
| Scan method | <i>ω</i> -2 <i>θ</i> | <i>ω</i> -2 <i>θ</i> |
| 2 <i>θ</i> _{max} / deg | 120 | 60 |
| No. of refls. used | 1636 | 2258 |
| <i>R</i> | 0.048 | 0.067 |
| <i>R_w</i> | 0.049 | 0.068 |

表4-2 Cu(II)-DA-AA系(AA=L-Trp, L-Htrp)のCDスペクトルデータ

| Complex | In water | | In 60v/v% dioxane-water | | <i>r</i> (<i>Δε</i>) ^{a)} |
|-----------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|---------------------------------------|-----------------------|--------------------------------------|
| | <i>λ</i> _{<i>Δε</i>max} / nm | <i>Δε_w</i> | <i>λ</i> _{<i>Δε</i>max} / nm | <i>Δε_d</i> | |
| [Cu(bpy)(L-Htrp)]NO ₃ | 590 | -1.28 | 584 | -1.11 | 0.87 |
| [Cu(phen)(L-Htrp)]NO ₃ | 596 | -1.13 | 593 | -1.02 | 0.90 |
| [Cu(bpy)(L-Trp)]ClO ₄ | 587 | -1.31 | 582 | -1.15 | 0.88 |
| [Cu(phen)(L-Trp)]ClO ₄ | 598 | -1.21 | 596 | -1.11 | 0.91 |

a) *r*(*Δε*) = *Δε_d* / *Δε_w*

表4-3 [Cu(bpy)(L-Trp)]ClO₄ (1)における原子座標

| atom | X | Y | Z | B _{eq} |
|-------|------------|-------------|------------|-----------------|
| Cu | 0.3818(1) | 0 | 0.3725(1) | 3.47 |
| Cl | 0.1812(2) | 0.3023(4) | 0.7814(2) | 5.71 |
| O(1) | 0.4809(4) | -0.1576(8) | 0.4632(4) | 3.39 |
| O(2) | 0.5009(4) | -0.2940(8) | 0.6486(5) | 4.10 |
| O(1P) | 0.2086(12) | 0.4690(23) | 0.8291(12) | 17.48 |
| O(2P) | 0.0916(6) | 0.2642(20) | 0.8380(10) | 13.14 |
| O(3P) | 0.2564(6) | 0.1848(13) | 0.8171(8) | 8.74 |
| O(4P) | 0.1677(6) | 0.3059(18) | 0.6498(7) | 9.86 |
| N(1) | 0.2516(5) | 0.0671(9) | 0.2784(6) | 3.56 |
| N(2) | 0.4156(5) | -0.0899(10) | 0.2039(6) | 3.62 |
| N(3) | 0.3471(5) | 0.0669(10) | 0.5488(6) | 3.79 |
| N(4) | 0.0744(6) | -0.2214(14) | 0.3962(8) | 6.58 |
| C(1) | 0.1701(6) | 0.1496(14) | 0.3238(8) | 4.70 |
| C(2) | 0.0797(7) | 0.1698(16) | 0.2537(10) | 5.71 |
| C(3) | 0.0737(7) | 0.1057(18) | 0.1351(10) | 6.37 |
| C(4) | 0.1569(6) | 0.0239(17) | 0.0842(8) | 4.79 |
| C(5) | 0.2439(5) | 0.0017(17) | 0.1601(7) | 4.00 |
| C(6) | 0.3379(6) | -0.0874(12) | 0.1150(7) | 3.79 |
| C(7) | 0.3501(7) | -0.1558(15) | -0.0030(8) | 5.03 |
| C(8) | 0.4410(8) | -0.2308(16) | -0.0368(8) | 5.69 |
| C(9) | 0.5207(7) | -0.2319(16) | 0.0519(8) | 5.53 |
| C(10) | 0.5039(7) | -0.1626(15) | 0.1714(8) | 4.73 |
| C(11) | 0.4575(6) | -0.1871(12) | 0.5776(7) | 3.48 |
| C(12) | 0.3695(6) | -0.0799(12) | 0.6305(7) | 3.74 |
| C(13) | 0.2729(6) | -0.2014(15) | 0.6470(7) | 4.66 |
| C(14) | 0.2091(7) | -0.2316(15) | 0.5301(8) | 4.97 |
| C(15) | 0.2326(7) | -0.3345(14) | 0.4203(9) | 4.57 |
| C(16) | 0.3142(7) | -0.4364(14) | 0.3798(10) | 5.53 |
| C(17) | 0.3142(8) | -0.5064(21) | 0.2618(10) | 6.45 |
| C(18) | 0.2287(9) | -0.4942(23) | 0.1783(10) | 7.36 |
| C(19) | 0.1440(9) | -0.3988(18) | 0.2165(11) | 7.55 |
| C(20) | 0.1433(8) | -0.3203(15) | 0.3366(10) | 5.76 |
| C(21) | 0.1123(7) | -0.1634(17) | 0.5115(9) | 5.76 |

表4-4 [Cu(bpy)(L-Trp)]ClO₄ (1)における結合距離

| Bond | Length | Bond | Length |
|-------------|-----------|-------------|-----------|
| Cu-O(1) | 2.005(5) | Cu-O(2') | 2.224(6) |
| Cu-N(1) | 2.015(7) | Cu-N(2) | 1.966(7) |
| Cu-N(3) | 1.989(7) | Cl-O(1P) | 1.429(17) |
| Cl-O(2P) | 1.354(9) | Cl-O(3P) | 1.384(9) |
| Cl-O(4P) | 1.394(8) | O(1)-C(11) | 1.270(9) |
| O(2)-C(11) | 1.224(10) | N(1)-C(1) | 1.336(11) |
| N(1)-C(5) | 1.347(11) | N(2)-C(6) | 1.365(10) |
| N(2)-C(10) | 1.332(12) | N(3)-C(12) | 1.453(11) |
| N(4)-C(20) | 1.345(14) | N(4)-C(21) | 1.377(13) |
| C(1)-C(2) | 1.386(12) | C(2)-C(3) | 1.345(15) |
| C(3)-C(4) | 1.374(14) | C(4)-C(5) | 1.384(11) |
| C(5)-C(6) | 1.492(12) | C(6)-C(7) | 1.364(12) |
| C(7)-C(8) | 1.372(14) | C(8)-C(9) | 1.382(13) |
| C(9)-C(10) | 1.390(13) | C(11)-C(12) | 1.530(12) |
| C(12)-C(13) | 1.584(13) | C(13)-C(14) | 1.490(11) |
| C(14)-C(15) | 1.443(14) | C(14)-C(21) | 1.377(14) |
| C(15)-C(16) | 1.398(14) | C(15)-C(20) | 1.449(14) |
| C(16)-C(17) | 1.356(16) | C(17)-C(18) | 1.408(15) |
| C(18)-C(19) | 1.394(18) | C(19)-C(20) | 1.404(16) |

表4-5 [Cu(bpy)(L-Trp)]ClO₄ (1)における結合角

| Bond | Angle | Bond | Angle |
|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
| O(1)-Cu-O(2') | 92.8(2) | O(1)-Cu-N(1) | 156.7(3) |
| O(1)-Cu-N(2) | 93.5(2) | O(1)-Cu-N(3) | 82.6(2) |
| O(2')-Cu-N(1) | 109.8(2) | O(2')-Cu-N(2) | 89.9(3) |
| O(2')-Cu-N(3) | 94.3(3) | N(1)-Cu-N(2) | 81.3(3) |
| N(1)-Cu-N(3) | 100.8(3) | N(2)-Cu-N(3) | 174.3(3) |
| O(1P)-Cl-O(2P) | 104.7(9) | O(1P)-Cl-O(3P) | 109.2(7) |
| O(1P)-Cl-O(4P) | 110.9(8) | O(2P)-Cl-O(3P) | 110.4(7) |
| O(2P)-Cl-O(4P) | 110.5(6) | O(3P)-Cl-O(4P) | 110.9(6) |
| Cu-O(1)-C(11) | 113.4(5) | Cu-O(2')-C(11') | 136.3(5) |
| Cu-N(1)-C(1) | 127.9(5) | Cu-N(1)-C(5) | 113.8(5) |
| C(1)-N(1)-C(5) | 117.8(7) | Cu-N(2)-C(6) | 116.0(5) |
| Cu-N(2)-C(10) | 126.4(6) | C(6)-N(2)-C(10) | 117.5(7) |
| Cu-N(3)-C(12) | 107.6(5) | C(20)-N(4)-C(21) | 111.5(8) |
| N(1)-C(1)-C(2) | 122.4(8) | C(1)-C(2)-C(3) | 119.1(9) |
| C(2)-C(3)-C(4) | 120.1(9) | C(3)-C(4)-C(5) | 118.3(9) |
| N(1)-C(5)-C(4) | 122.1(8) | N(1)-C(5)-C(6) | 115.0(6) |
| C(4)-C(5)-C(6) | 122.8(8) | N(2)-C(6)-C(5) | 112.9(7) |
| N(2)-C(6)-C(7) | 121.4(8) | C(5)-C(6)-C(7) | 125.6(7) |
| C(6)-C(7)-C(8) | 121.2(8) | C(7)-C(8)-C(9) | 117.8(9) |
| C(8)-C(9)-C(10) | 118.7(9) | N(2)-C(10)-C(9) | 123.3(8) |
| O(1)-C(11)-O(2) | 125.1(8) | O(1)-C(11)-C(12) | 116.4(7) |
| O(2)-C(11)-C(12) | 118.5(7) | N(3)-C(12)-C(11) | 110.6(6) |
| N(3)-C(12)-C(13) | 112.4(6) | C(11)-C(12)-C(13) | 108.6(7) |
| C(12)-C(13)-C(14) | 115.7(7) | C(13)-C(14)-C(15) | 128.7(9) |
| C(13)-C(14)-C(21) | 123.4(9) | C(15)-C(14)-C(21) | 107.9(8) |
| C(14)-C(15)-C(16) | 137.1(9) | C(14)-C(15)-C(20) | 105.4(8) |
| C(16)-C(15)-C(20) | 117.6(9) | C(15)-C(16)-C(17) | 121.3(9) |
| C(16)-C(17)-C(18) | 122.1(11) | C(17)-C(18)-C(19) | 118.4(11) |
| C(18)-C(19)-C(20) | 120.7(10) | N(4)-C(20)-C(15) | 107.1(9) |
| N(4)-C(20)-C(19) | 133.2(10) | C(15)-C(20)-C(19) | 119.7(10) |
| N(4)-C(21)-C(14) | 108.1(9) | | |

表4-6 [Cu(bpy)(L-Htrp)]ClO₄ · 2H₂O (2)における原子座標

| atom | X | Y | Z | B _{eq} |
|-------|------------|------------|------------|-----------------|
| Cu | 0.1781(1) | 0.1848(1) | 0.5210(1) | 2.1 |
| Cl | 0.0006(2) | -0.1309(2) | 0.5925(2) | 4.1 |
| O(1) | 0.1790(6) | 0.1468(4) | 0.6685(4) | 2.8 |
| O(2) | 0.2458(6) | 0.0412(5) | 0.7758(5) | 3.6 |
| O(3) | 0.4145(7) | 0.3903(5) | 0.7673(7) | 5.5 |
| O(1P) | 0.0175(9) | -0.2226(6) | 0.6339(8) | 7.4 |
| O(2P) | 0.0432(7) | -0.0626(7) | 0.6620(6) | 5.8 |
| O(3P) | -0.1079(6) | -0.1161(7) | 0.5840(6) | 6.1 |
| O(4P) | 0.0469(7) | -0.1221(6) | 0.4893(6) | 5.7 |
| N(1) | 0.1708(7) | 0.2341(5) | 0.3730(6) | 2.6 |
| N(2) | 0.1671(6) | 0.3191(5) | 0.5568(5) | 2.5 |
| N(3) | 0.2002(5) | 0.479(5) | 0.4958(5) | 2.3 |
| N(4) | 0.4307(7) | 0.2219(7) | 0.3773(7) | 3.8 |
| C(1) | 0.1689(8) | 0.1855(7) | 0.2831(7) | 3.5 |
| C(2) | 0.1583(9) | 0.2250(7) | 0.1826(8) | 3.8 |
| C(3) | 0.1523(8) | 0.3230(8) | 0.1800(7) | 3.9 |
| C(4) | 0.1528(8) | 0.3730(7) | 0.2714(7) | 3.5 |
| C(5) | 0.1620(7) | 0.3284(6) | 0.3666(7) | 2.7 |
| C(6) | 0.1639(6) | 0.3757(6) | 0.4717(7) | 2.5 |
| C(7) | 0.1607(8) | 0.4722(6) | 0.4812(8) | 3.3 |
| C(8) | 0.1574(8) | 0.5083(6) | 0.5862(9) | 3.8 |
| C(9) | 0.1616(8) | 0.4514(6) | 0.6705(8) | 3.3 |
| C(10) | 0.1704(8) | 0.3550(6) | 0.6545(7) | 2.8 |
| C(11) | 0.2254(8) | 0.0712(6) | 0.6868(7) | 2.7 |
| C(12) | 0.2630(7) | 0.0165(6) | 0.5903(7) | 2.3 |
| C(13) | 0.3767(7) | 0.0334(7) | 0.5680(8) | 2.9 |
| C(14) | 0.4014(7) | 0.1237(6) | 0.5151(9) | 3.4 |
| C(15) | 0.4110(7) | 0.2165(7) | 0.5540(8) | 3.1 |
| C(16) | 0.4074(7) | 0.2536(7) | 0.6597(9) | 3.4 |
| C(17) | 0.4200(8) | 0.3475(7) | 0.6699(9) | 3.6 |
| C(18) | 0.4359(9) | 0.4052(8) | 0.5797(10) | 4.8 |
| C(19) | 0.4438(8) | 0.3745(7) | 0.4812(10) | 4.3 |
| C(20) | 0.4295(7) | 0.2753(7) | 0.4662(8) | 3.0 |
| C(21) | 0.4138(7) | 0.1297(8) | 0.4032(9) | 3.7 |
| O(1W) | -0.1774(8) | -0.3284(6) | 0.5767(5) | 6.2 |
| O(2W) | 0.1567(9) | -0.2956(6) | 0.4296(7) | 7.0 |

表4-7 [Cu(bpy)(L-Htrp)]ClO₄·2H₂O (2)における結合距離

| Bond | Length | Bond | Length |
|-------------|-----------|-------------|-----------|
| Cu-O(1) | 1.933(6) | Cu-N(1) | 1.992(7) |
| Cu-N(2) | 1.984(8) | Cu-N(3) | 2.011(7) |
| Cl-O(1P) | 1.432(10) | Cl-O(2P) | 1.426(9) |
| Cl-O(3P) | 1.437(9) | Cl-O(4P) | 1.437(9) |
| O(1)-C(11) | 1.263(11) | O(2)-C(11) | 1.228(11) |
| O(3)-C(17) | 1.373(14) | N(1)-C(1) | 1.329(11) |
| N(1)-C(5) | 1.360(11) | N(2)-C(6) | 1.344(11) |
| N(2)-C(10) | 1.333(11) | N(3)-C(12) | 1.512(11) |
| N(4)-C(20) | 1.356(13) | N(4)-C(21) | 1.381(15) |
| C(1)-C(2) | 1.391(13) | C(2)-C(3) | 1.410(16) |
| C(3)-C(4) | 1.355(14) | C(4)-C(5) | 1.363(13) |
| C(5)-C(6) | 1.486(12) | C(6)-C(7) | 1.390(12) |
| C(7)-C(8) | 1.419(15) | C(8)-C(9) | 1.339(14) |
| C(9)-C(10) | 1.403(13) | C(11)-C(12) | 1.526(12) |
| C(12)-C(13) | 1.532(13) | C(13)-C(14) | 1.490(14) |
| C(14)-C(15) | 1.424(14) | C(14)-C(21) | 1.419(16) |
| C(15)-C(16) | 1.432(15) | C(15)-C(20) | 1.410(14) |
| C(16)-C(17) | 1.363(15) | C(17)-C(18) | 1.419(16) |
| C(18)-C(19) | 1.318(18) | C(19)-C(20) | 1.448(14) |

表4-8 [Cu(bpy)(L-Htrp)]ClO₄·2H₂O (2)における結合角

| Bond | Angle | Bond | Angle |
|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
| O(1)-Cu-N(1) | 175.0(3) | O(1)-Cu-N(2) | 93.3(3) |
| O(1)-Cu-N(3) | 82.8(3) | N(1)-Cu-N(2) | 82.1(3) |
| N(1)-Cu-N(3) | 101.9(3) | N(2)-Cu-N(3) | 174.3(3) |
| O(1P)-Cl-O(2P) | 110.4(6) | O(1P)-Cl-O(3P) | 108.3(7) |
| O(1P)-Cl-O(4P) | 110.2(6) | O(2P)-Cl-O(3P) | 109.2(6) |
| O(2P)-Cl-O(4P) | 109.2(5) | O(3P)-Cl-O(4P) | 109.6(5) |
| Cu-O(1)-C(11) | 114.9(5) | Cu-N(1)-C(1) | 127.5(6) |
| Cu-N(1)-C(5) | 114.4(6) | C(1)-N(1)-C(5) | 118.0(8) |
| Cu-N(2)-C(6) | 114.2(5) | Cu-N(2)-C(10) | 125.6(6) |
| C(6)-N(2)-C(10) | 120.1(8) | Cu-N(3)-C(12) | 104.2(5) |
| C(20)-N(4)-C(21) | 110.2(9) | N(1)-C(1)-C(2) | 124.2(9) |
| C(1)-C(2)-C(3) | 115.7(9) | C(2)-C(3)-C(4) | 120.6(9) |
| C(3)-C(4)-C(5) | 119.7(9) | N(1)-C(5)-C(4) | 121.9(8) |
| N(1)-C(5)-C(6) | 113.6(7) | C(4)-C(5)-C(6) | 124.5(8) |
| N(2)-C(6)-C(5) | 115.6(7) | N(2)-C(6)-C(7) | 122.3(8) |
| C(5)-C(6)-C(7) | 122.1(8) | C(6)-C(7)-C(8) | 116.4(8) |
| C(7)-C(8)-C(9) | 120.8(8) | C(8)-C(9)-C(10) | 119.5(9) |
| N(2)-C(10)-C(9) | 120.7(8) | O(1)-C(11)-O(2) | 124.8(8) |
| O(1)-C(11)-C(12) | 116.8(7) | O(2)-C(11)-C(12) | 118.3(8) |
| N(3)-C(12)-C(11) | 107.3(7) | N(3)-C(12)-C(13) | 109.6(7) |
| C(11)-C(12)-C(13) | 112.1(8) | C(12)-C(13)-C(14) | 115.5(8) |
| C(13)-C(14)-C(15) | 132.8(10) | C(13)-C(14)-C(21) | 121.3(9) |
| C(15)-C(14)-C(21) | 105.9(9) | C(14)-C(15)-C(16) | 131.6(10) |
| C(14)-C(15)-C(20) | 107.9(9) | C(16)-C(15)-C(20) | 120.6(9) |
| C(15)-C(16)-C(17) | 116.8(10) | O(3)-C(17)-C(16) | 121.3(10) |
| O(3)-C(17)-C(18) | 117.4(9) | C(16)-C(17)-C(18) | 121.3(10) |
| C(17)-C(18)-C(19) | 124.6(11) | C(18)-C(19)-C(20) | 116.1(11) |
| N(4)-C(20)-C(15) | 108.0(9) | N(4)-C(20)-C(19) | 131.4(10) |
| C(15)-C(20)-C(19) | 120.6(10) | N(4)-C(21)-C(14) | 108.1(9) |

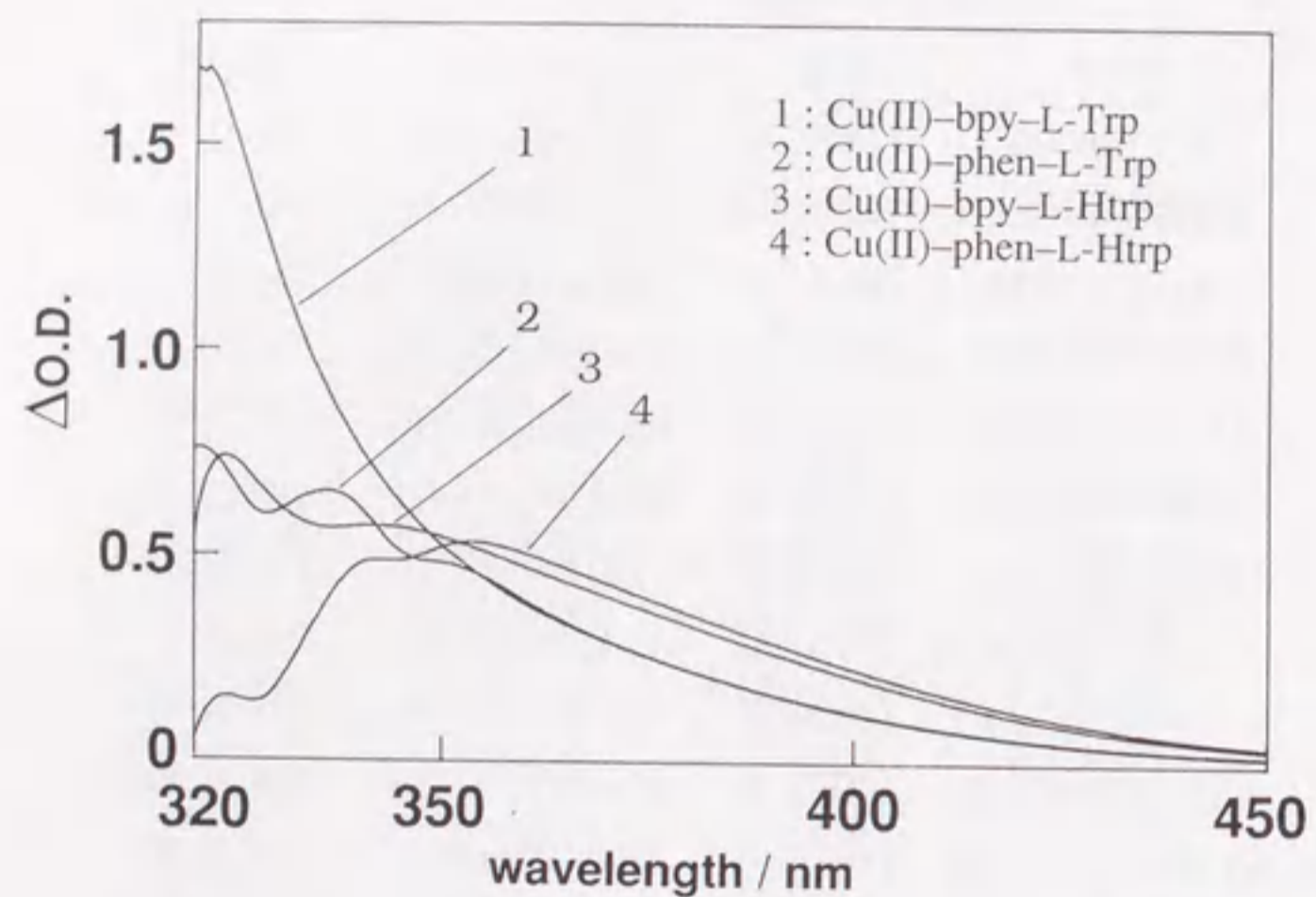


図4-1 Cu-DA-AA(AA = L-Trp, L-Htrp)系の近紫外部における差スペクトル

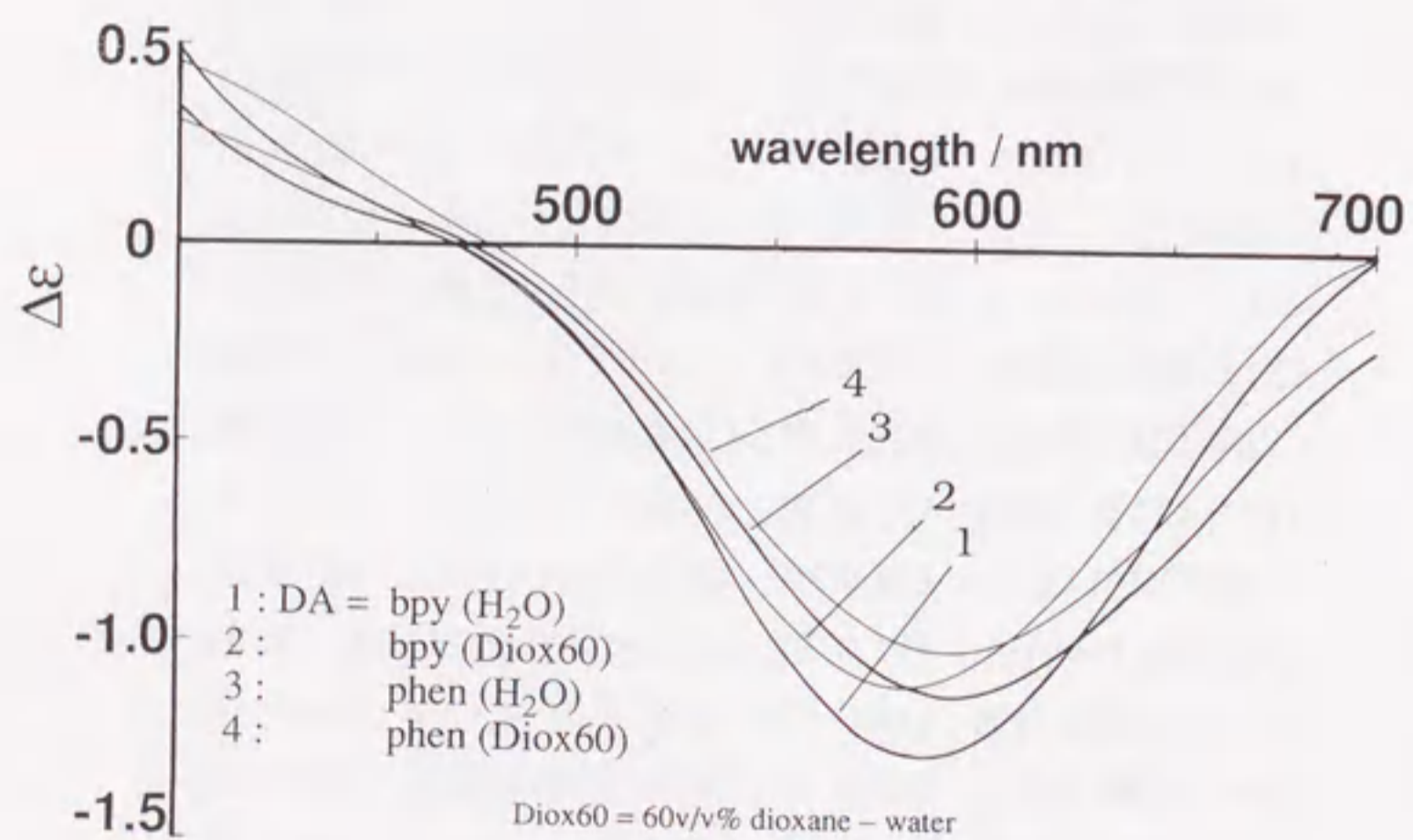


図4-2 Cu-DA-L-Htrp系のCDスペクトルの溶媒による変化

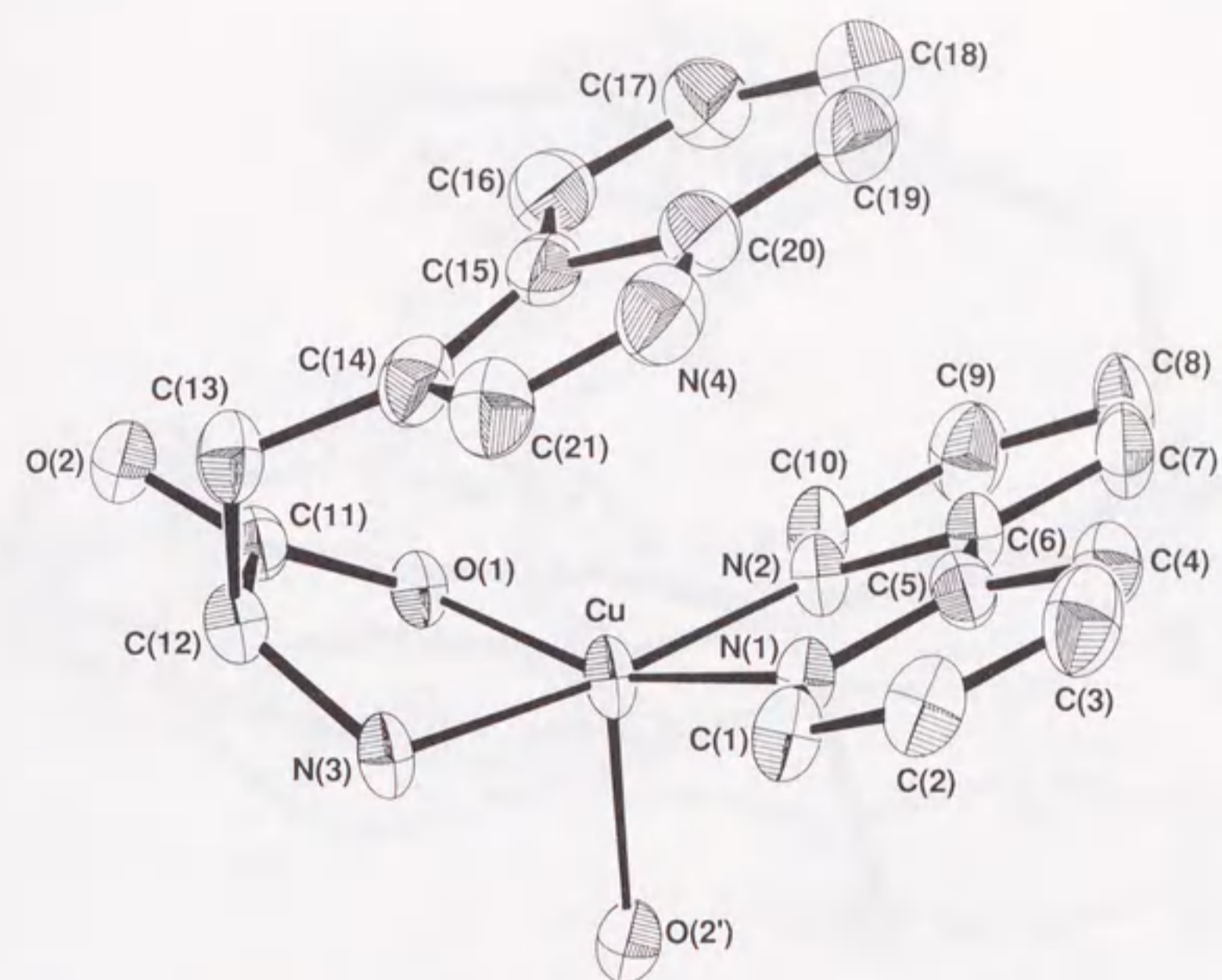


図4-3 $[Cu(bpy)(L-Trp)]ClO_4$ (1)の分子構造 (対イオンは省略)

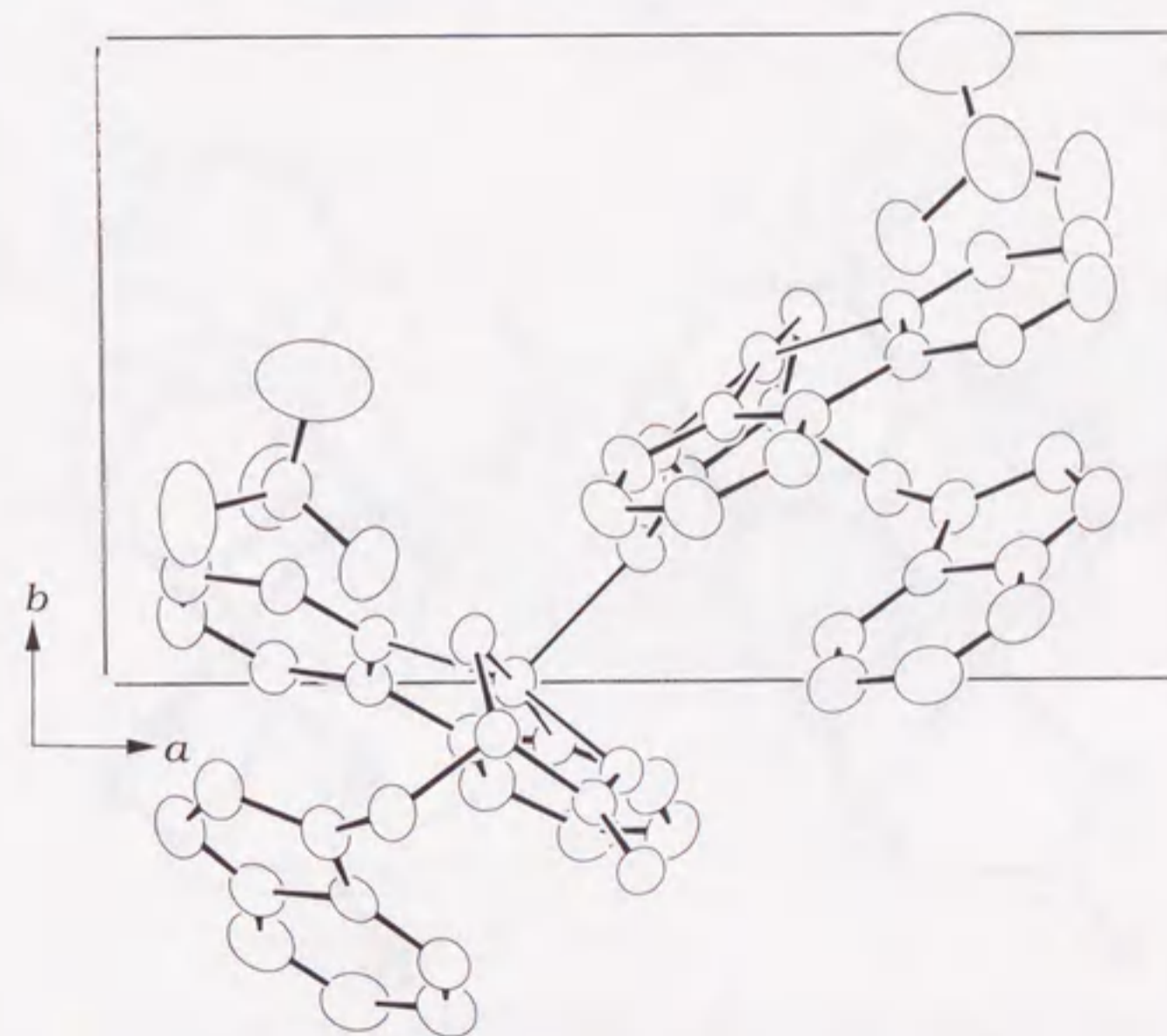


図4-4 $[Cu(bpy)(L-Trp)]ClO_4$ (1)の結晶構造

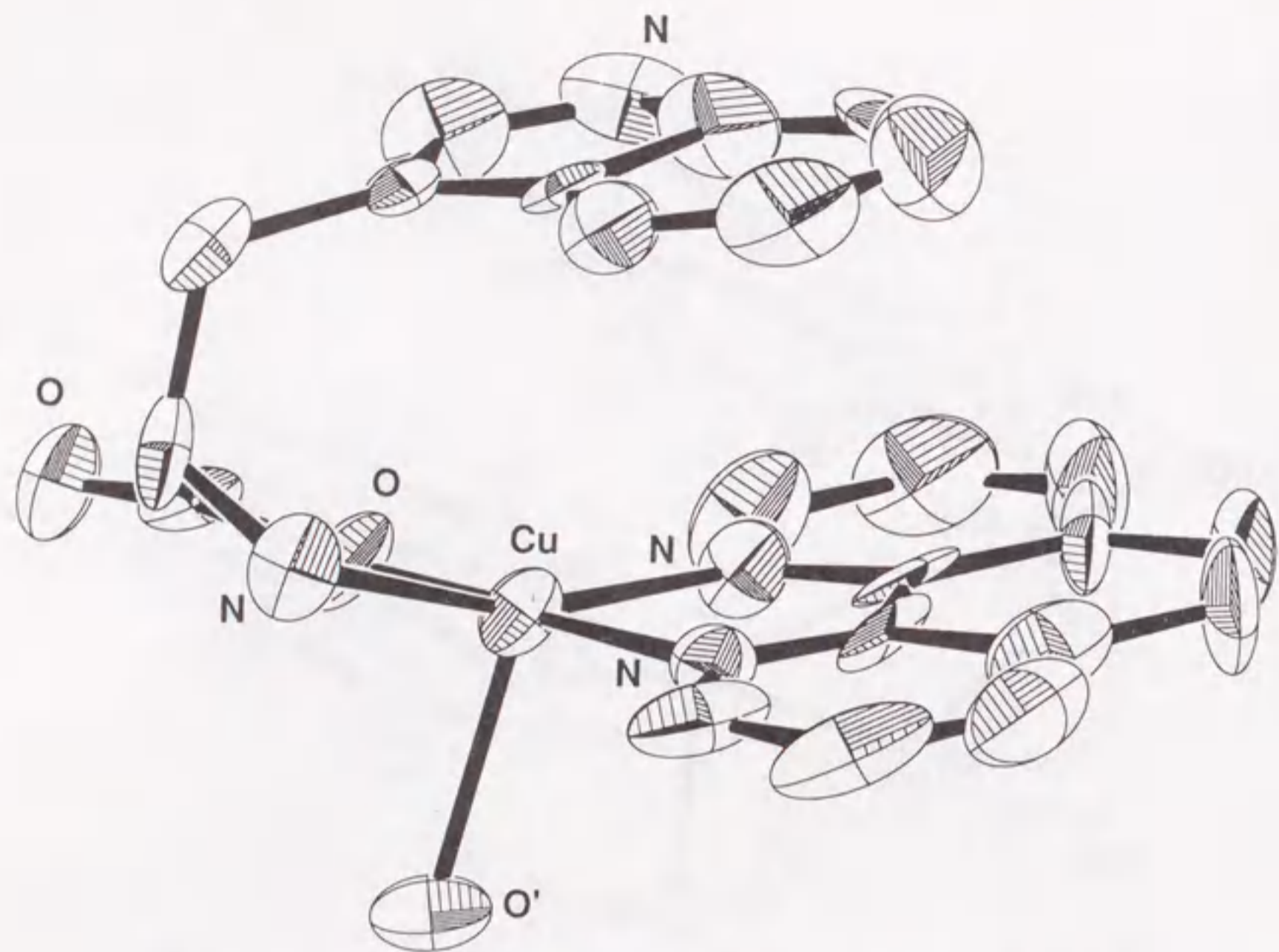
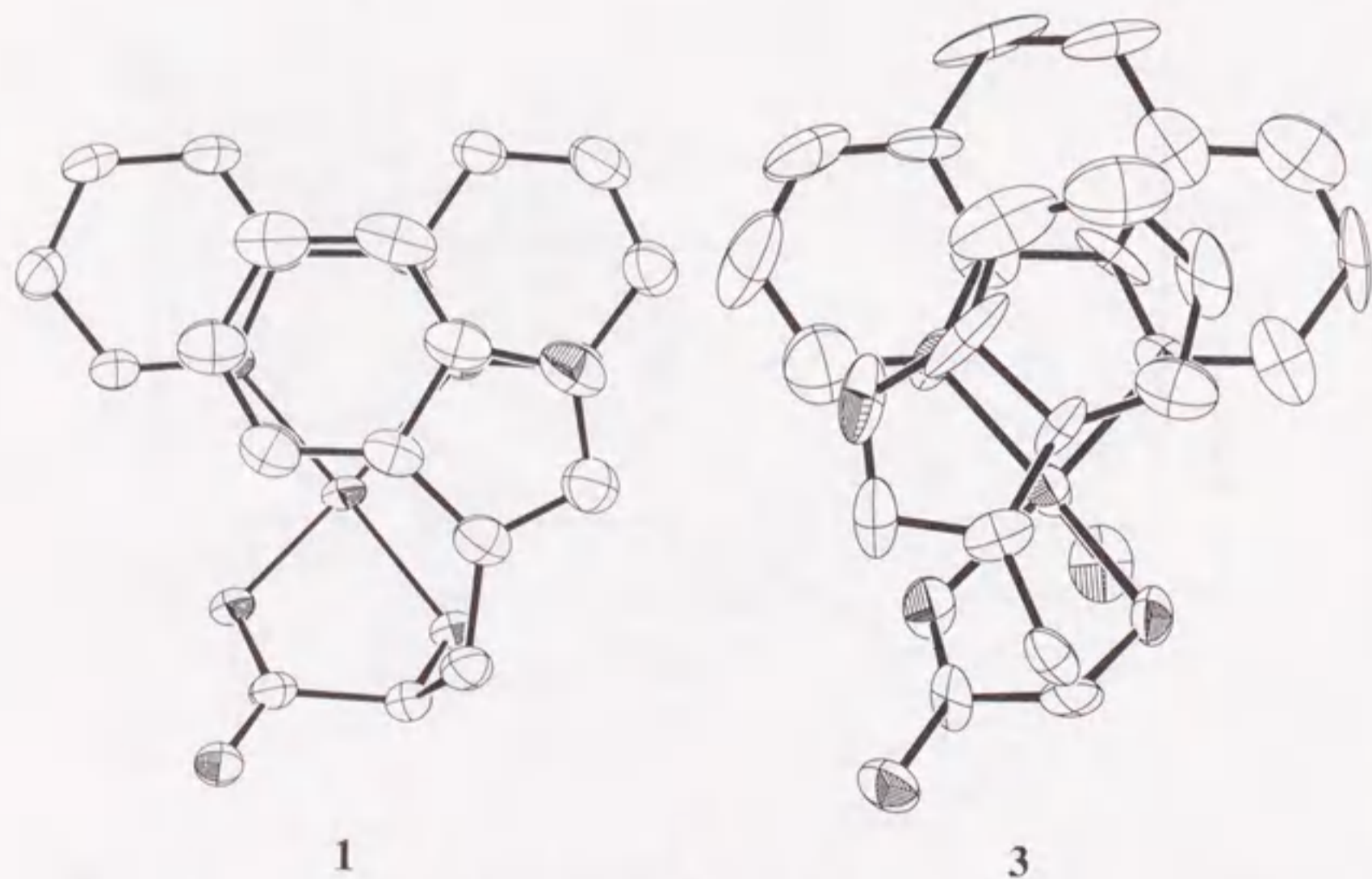


図4-5 [Cu(phen)(L-Trp)]ClO₄·3H₂O (3)の分子構造⁸⁾
(対イオン、結晶水は省略)



1 3
図4-6 錯体1と錯体3におけるスタッキング様式の比較

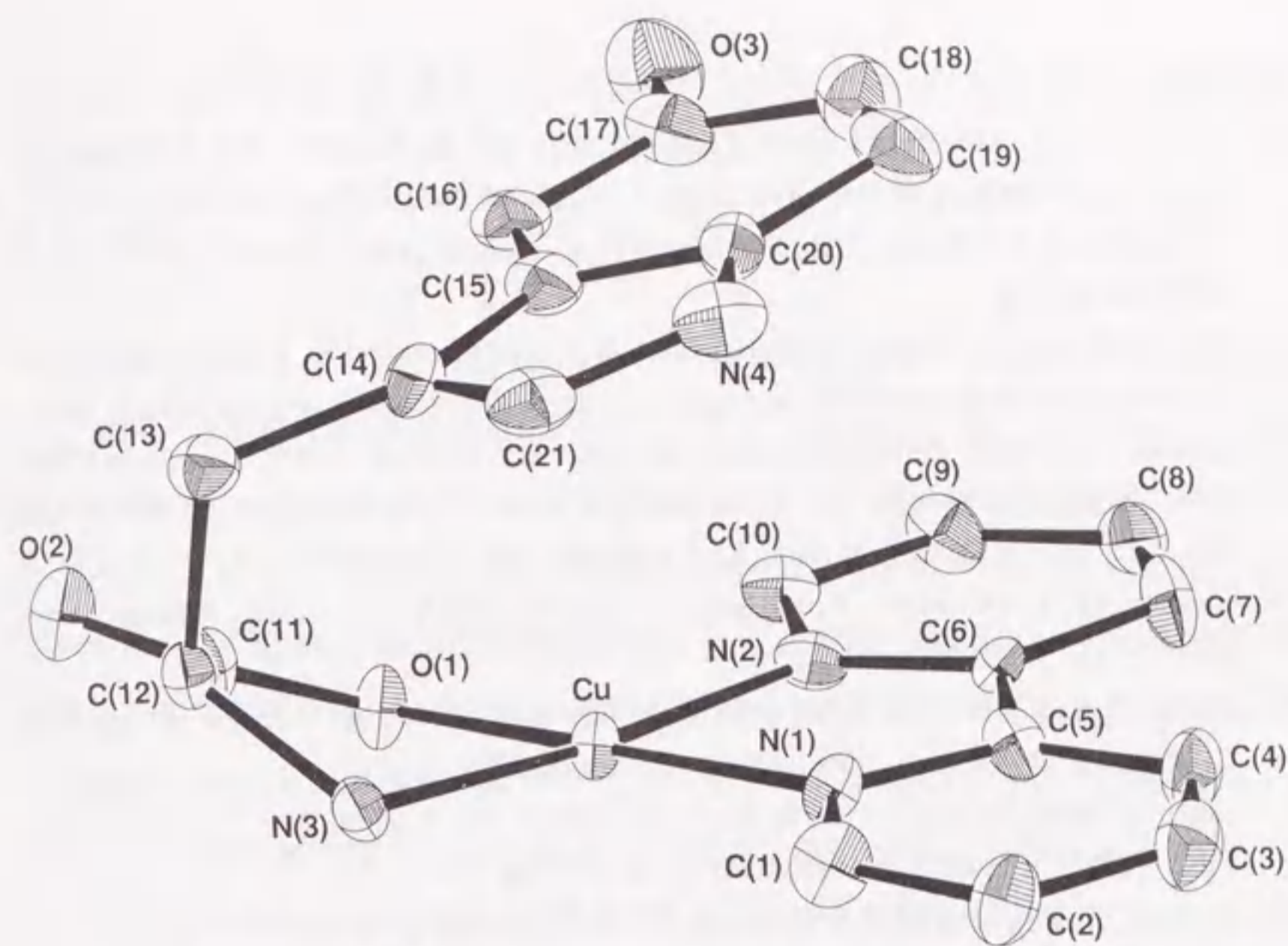


図4-7 [Cu(bpy)(L-Htrp)]ClO₄·2H₂O (2)の分子構造
(対イオン、結晶水は省略)

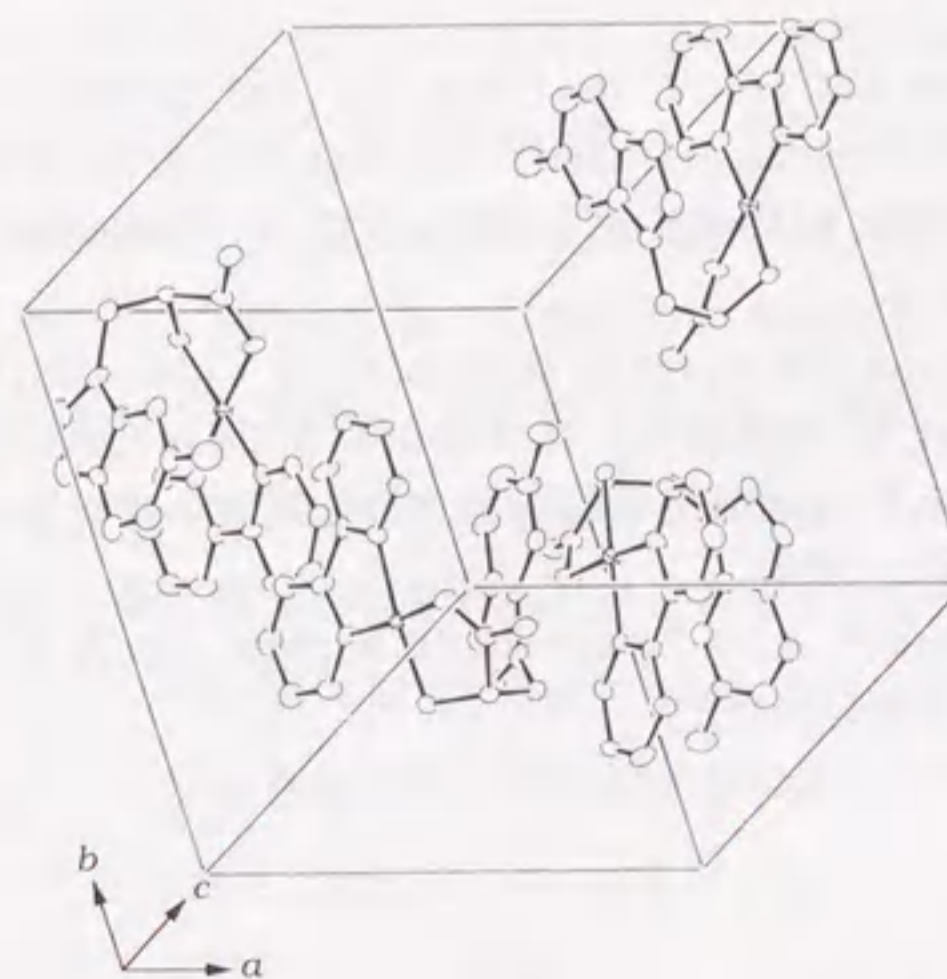


図4-8 [Cu(bpy)(L-Htrp)]ClO₄·2H₂O (2)の分子構造
(対イオン、結晶水は省略)

引用文献

- (1) たとえば, B. Alberts, D. Bray, J. Lewis, M. Raff, K. Roberts, and J. D. Watson, "Molecular Biology of the Cell" 2nd ed., Garland Publishing, New York (1989).
- (2) J. T. Bolin, D. J. Filman, D. A. Matthews, R. C. Hamlin, and J. Kraut, *J. Biol. Chem.*, **257**, 13650(1982).
- (3) (a) A. Okamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, S. Kuramitsu, and H. Kagamiyama, "Enzymes Dependent on Pyridoxal Phosphate and Other Carbonyl Compounds as Co-factors", T. Fukui, H. Kagamiyama, K. Soda, and H. Wada, eds., Pergamon Press, New York, p. 107(1991). (b) K. Inoue, S. Kuramitsu, A. Okamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, and H. Kagamiyama, *Biochemistry*, **30**, 7796(1991). (c) K. Inoue, S. Kuramitsu, A. Okamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, Y. Morino, and H. Kagamiyama, *J. Biochem.*, **109**, 570(1991).
- (4) N. Ito, S. E. V. Phillips, C. Stevens, Z. B. Ogel, M. J. McPherson, J. N. Keen, K. D. S. Yadav, and P. F. Knowles, *Nature*, **350**, 87(1991).
- (5) "International Tables for X-ray Crystallography", J. A. Ibers and W. C. Hamilton, eds., Vol IV, Kynoch, Birmingham, U. K. (1974).
- (6) T. Taga, T. Iizuka, and T. Higashi, KPPXRAY, Kyoto program package for X-ray crystal structure analysis, Kyoto University, 1985.
- (7) T. Sakurai and K. Kobayashi, *Rikagaku Kenkyusyo Houkoku*, **55**, 69(1979).
- (8) (a) K. Aoki and H. Yamazaki, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2017(1987). (b) H. Masuda, O. Matsumoto, A. Odani, and O. Yamauchi, *Nippon Kagaku Kaishi*, 783(1988).
- (9) O. Yamauchi and A. Odani, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5938(1985).
- (10) C. F. Naumann and H. Sigel, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 2750(1974).
- (11) S. G. A. Alivisatos, F. Ungar, A. Jibril, and G. A. Mourkides, *Biochim. Biophys. Acta*, **51**, 361(1961).
- (12) (a) O. Yamauchi, A. Odani, and H. Masuda, *Inorg. Chim. Acta*, **198-200**, 749(1992). (b) T. Sugimori, K. Shibakawa, H. Masuda, A. Odani, and O. Yamauchi, *Inorg. Chem.*, **32**, 4951(1993). (c) T. Sugimori, H. Masuda, and O. Yamauchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 131(1994).
- (13) M. B. Hursthouse, S. A. A. Jayaweera, H. Milburn, and A. Quick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2569(1975).
- (14) R. B. Martin, *Met. Ions Biol. Syst.*, **9**, 1(1979).

第5章 分子間芳香環スタッキング会合体の合成とスペクトル挙動

5.1 緒言

前章までは金属イオンに芳香性ジアミンと芳香族アミノ酸を配位により集積させ、分子内配位子間相互作用のひとつとしての芳香環スタッキングについて、金属イオンを分光学的手法の一つのプロープとして用いた研究結果を述べてきた。しかし、このような芳香環相互作用の駆動力がどのような力であるかを知るためには、より複雑な錯体の芳香族性配位子と非配位の芳香族分子との間の分子間相互作用について研究する必要がある。分子内での配位子間相互作用を利用した芳香環スタッキングの研究においては、スタッキングの存在する系において同時にもう一つの相互作用として金属-芳香環の接近が認められており¹⁾、スタッキング構造をとるための駆動力にそれら2つの相互作用の可能性が考えられるが、いずれによるものかは明らかではない。一方、分子間での相互作用においてはその構造を明らかにすることによって、いずれの力が主として働くかを具体的に示すことができるものと考えられる。また金属錯体の配位子の組み合わせを変えることで、芳香環スタッキングだけでなく他の非共有性相互作用を組み合わせた高度な分子認識モデルを組み立てることも可能となる。そこで本章ではこれらの金属錯体高次認識モデルの基礎として、生体関連複素環として特に電子密度が高いインドール誘導体を用い、分子間会合体の形成について検討した。インドール環はその電子密度が高いという性質から、他の電子受容性の有機分子との間で分子間会合体を形成させる研究の対象として広く扱われてきた²⁾。またこれらの系では有機分子会合体の結晶構造解析もなされており、そこでは分子間スタッキング相互作用の存在が示されている²⁾。本研究においては銅(II)-芳香性ジアミン-アミノ酸三元錯体とインドール誘導体による分子間会合体の形成について、吸収スペクトルやCDスペクトルの測定などによって溶液中での挙動について検討するとともに、会合体の結晶を単離してその構造解析を行なった。また、その構造をもとにした拡張ヒュッケル分子軌道計算を行ない、会合体における分子間スタッキングを軌道間相互作用の面から検討した。

5.2 実験

5.2.1 試薬

2-(アミノメチル)-ピリジン(ampy)および3-インドールメタノール(IM)は、Aldrich から購入した。3-インドールプロピオン酸(IP)は Sigma から購入した。

5.2.2 会合体の合成

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 10mmol (2.42g) と phen $\cdot\text{H}_2\text{O}$ 10mmol (1.98g) を、水-メタノールに溶かしたものに、当量の NaOH に溶かした L-Ala 10mmol (0.891g) を加えて三元銅(II)錯体の溶液とした。これにメタノールに溶かした IN 40mmol (4.69g) を加え、冷蔵庫で放置したところインドール臭のする緑色針状晶が析出した。

5.2.3 スペクトル測定

銅(II)-ジアミン-アミノ酸三元錯体に非配位の生体関連分子を加えた系において、ジアミン(DA)、アミノ酸(AA)、添加する分子(B)のそれぞれを変えた場合についてそれらの官能基の相互作用に及ぼす影響について近紫外部における差スペクトル挙動により検討した。

$\text{Cu}(\text{phen})(\text{NO}_3)_2$ のメタノール溶液に1当量のアルカリに溶かしたアミノ酸(L-Ala, L-Ile, L-Phe)を加えて銅(II)錯体の原液を調製した。この溶液と、インドールのメタノール溶液を濃度比1:4で混合し、一定の体積まで希釈して可視紫外吸収スペクトルを測定した。それぞれの原液についても測定溶液と同濃度になるよう希釈し、スペクトルを測定した。同様にアミノ酸をL-Alaとしてジアミンの種類を変化させた場合、および加えるインドール誘導体を変化させた場合についてもスペクトルを測定した。吸収スペクトルについては、測定後それぞれのアミノ酸錯体について差スペクトルを求めた。スペクトル強度差は、次の式により算出した。

$$\Delta \text{O.D.} = (\text{銅(II)錯体-インドール混合系の吸光度}) \\ - (\text{銅(II)錯体単独の吸光度} + \text{インドール単独の吸光度})$$

5.2.4 X線結晶構造解析

会合体の結晶についての結晶学データは表5-1に示した。X線回折データの測定はEnraf-Nonius CAD4 四軸型単結晶自動X線回折装置を用いた。精密な格子定数の決定は25個の適当な強度を持った $2^\circ < 2\theta < 60^\circ$ の範囲での回折点を用いて、最小二乗法により得た。標準反射の強度は2時間ごとに測定し、測定の開始時から、終了時までその強度減少は2%以内であった。それぞれLorentz因子と偏光因子の補正を行なったが、吸収補正については結晶が小さかったので適用しなかった。

構造は重原子法により解析し、非水素原子には異方性温度因子を適用し、さらに異常分散による補正を加えて、ブロック対角近似最小二乗法で精密化した。最小にした関数は、 $\sum w(\text{Fo}-\text{Fc})^2 (w^{-1} = (\sigma^2(\text{Fo})) + (0.015\text{Fo})^2)$ である。異常分散項と原子散乱因子はInternational Tables for X-ray Crystallography³⁾の数値を用いた。構造解析ではパラメータに比して反射数が極端に少なかったため、実際の空間群は $P2_1$ であったが $P2_1/n$ に相当する消滅も認められたため、 $P2_1/n$ と仮定して行なった。最終パラメータを用いたD合成では、いずれの錯体も金属原子の周辺を除いて余分のピークは認められなかった。計算はMicro VAX IIを用いて、構造解析プログラムSDP⁴⁾により行なった。

5.2.5 拡張ヒュッケル(EHMO)法による分子軌道計算

得られた結晶構造をもとに拡張ヒュッケル法⁵⁾による分子軌道計算を行ない、それぞれのHOMO(最高被占軌道)とLUMO(最低空軌道)の軌道対称性を検討した。原子軌道パラメータにはHoffmanら⁶⁾が報告した値を用いた。計算はphenの部分とINの部分の個別におこない、結晶構造に基づいて位相の一致などの判断を行なった。

5.3 結果

5.3.1 紫外可視吸収スペクトル

$[\text{Cu}(\text{DA})(\text{AA})]\text{NO}_3 + \text{B}$ の DA, AA, B のそれぞれを変えた系について差スペクト

ルにより比較検討を行なった。図5-1に[Cu(phen)(L-Ala)]NO₃+B (B = none, IA, IN)系の近紫外部、および可視部のスペクトルを示す。また図5-2に[Cu(phen)(L-Ala)]NO₃+B (B = IN, IA, IP, IM, TR)系の近紫外部の差スペクトルを、図5-3に[Cu(phen)(L-Ala)]NO₃+B (B = IN, IA, IP, IC, TR)系の可視部の差スペクトルを示す。近紫外部においてはいずれの系も差スペクトルはほとんど同一の形状であった。アミノ酸の種類を変化させた系では、アミノ酸がL-AlaからL-Ile、L-Pheにかわっても大きな変化はなかった。インドール誘導体の種類を変化させた系では、可視部と紫外部の両方で有意な差が見られた。特にIAを混合した系では、近紫外部に強い吸収が認められた(図5-1)。またこの系では、わずかであるが銅(II)のd-d領域の吸収帯の長波長シフトが認められた(図5-3)。ジアミンの種類を変化させた系では、近紫外部の領域において、前述の系と同様に強い差スペクトルを与えており、その強度はジアミンの芳香環面積に応じて増大していた。

5.3.2 CDスペクトル

Cu-DA-L-Ala + B (B=IN, IA)系のCDスペクトルのデータを表5-2に示した。インドール誘導体の種類を変化させた系では、可視紫外吸収スペクトルと同様に、誘導体による影響が見られた(図5-4)。近紫外領域に見られた吸収の増加の順に、CDスペクトルでは $\Delta\epsilon$ の減少が見られた。また全体として、インドール誘導体を添加した場合には λ_{\max} が長波長シフトしていることも示された。ジアミンを変化させた系についてみると、銅(II)錯体のみのスペクトルでジアミンの種類による違いが明らかに見られた(図5-5)。しかし、インドールあるいはインドール酢酸を添加したことによるスペクトル変化は、ジアミンの種類による差に比べて小さく、わずかに他のインドール誘導体による違いがみられるのみであった。

5.3.3 結晶構造

解析の結果明らかになった会合体の構造を図5-6に、単位格子中での結晶構造を図5-7に、各原子の座標を表5-3に、原子間距離を表5-4に、結合角を表5-5にそれぞれ示した。構造解析の完了を判断するパラメータは十分に

は収束していなかったが、全体の構造上の特徴を論議をする上では問題はなかった。錯体は、銅(II)に対してphenの2つの窒素原子とL-Alaの窒素原子と酸素原子が配位した、平面4配位構造であった。硝酸イオンは銅(II)には配位せず、インドール環と水素結合していた。結晶中では銅(II)錯体のフェナントロリン平面のまわりに、4分子のインドールが確認された。このうち2つのインドール分子は、銅(II)錯体のフェナントロリン環と平行にスタッキングしていることが明らかになった。二つの芳香環の平均平面間距離は約3.5Å、角度は約4°であった。これまでに確認されているCu(phen)(L-Trp)錯体の分子内スタッキング⁷⁾では、芳香環どうしの接近以外にインドール環と金属原子との接近も認められていたが、この錯体では認められなかった。興味深いことに、この系では他のインドール分子がフェナントロリン平面に対して垂直に配向していた(図5-8)。このインドール環の平均平面から最も近いフェナントロリンの炭素までの距離は約3.5Å、角度は約97.9°であった。これは錯体と他分子のedge-to-face型相互作用であると考えられることができる。

5.4 考察

5.4.1 スペクトル変化に基づく溶液中での相互作用様式の考察

CD、可視紫外の各スペクトルを測定したが、可視紫外吸収スペクトルにおいて興味深い結果が得られた。近紫外部領域についてみると、アミノ酸の種類による差はほとんど見られず、これに対してジアミンやインドール誘導体を変化させた系ではその種類による差が見られた。このことは、加えたインドール誘導体の芳香環部分が溶液中において[Cu(DA)(AA)]錯体のアミノ酸側ではなくジアミン側と相互作用していることを示している。また、インドール誘導体において銅(II)のd-d吸収帯の長波長シフトが見られたことは、インドールの側鎖が銅(II)に対して軸方向から接近し、銅(II)の電子状態にわずかに影響を与えた結果と考えられる。これは、インドール酢酸の場合に見られた大きな差スペクトル強度ともよく対応する。つまり、この強度の増大は銅(II)の軸方向に接近した側鎖カルボキシレート基によって、インドール環の自由度が制限され、スタッキングの確率を高めた結果と考えられる。また、ジアミンの芳香環面積に応じて差スペクトル強

度が変化したことは、インドール環とジアミンとの溶液中でのスタッキングが存在し、またその強度がジアミンの面積に依存するというを示している。以上のことから、溶液中で分子内ではなく分子間に、スタッキング相互作用が存在することが明らかになった。生体系においても分子認識の第一段階において、芳香環-芳香環相互作用がその推進力となりうるということが推察される。

5.4.2 結晶構造および分子軌道から見た会合体形成

先に述べたとおり、この錯体に見られた分子間スタッキングは、過去に見いだされた分子内スタッキング^{1,7)}とは、その相互作用様式に大きな違いがあった。本実験結果から芳香環-金属の接近が見られなかったことは、これまで明らかにされた分子内スタッキングの推進力が、おもに芳香環どうしの疎水的相互作用によるものだったと考える根拠となりうる。芳香環スタッキングの平均平面間距離についてみると、銅(II)-フェナントロリン-トリプトファン三元錯体において、スタッキングしている二つの芳香環の間の角度は約4°、距離は約3.5Åとなっており、今回の錯体における芳香環面間距離(約3.6Å)よりわずかに接近している⁷⁾。この違いは、アミノ酸側鎖というなかば固定された環境にある芳香環と、全く自由に動きうる芳香環との差によるものと考えられる。

この相互作用の起源を明らかにするために拡張ヒュッケル分子軌道計算により考察した。EHMO法による分子軌道計算の結果を図5-9, 10に示した。この図からインドール環のHOMOとフェナントロリン環のLUMOとの間で、軌道対称性がよく一致することが見いだされた。すなわち、この種のface-to-faceスタッキングの形成が、両分子のHOMO-LUMOの相互作用によって支配されていると考えられる。また、拡張ヒュッケル法による結果から示された軌道間相互作用は、両芳香環の間でのCTによる安定化を示唆するものである。これまでに、ニコチンアミド環とインドール環との相互作用において、同様のスタッキング相互作用が示唆されており、その場合350nm付近にブロードな吸収が観測されている⁸⁾。そして、この吸収を解釈するためにPariser-Parr-Pople法によりエネルギー計算を行ない、吸収スペクトルをスタッキングによる電荷移動によるものと説明している⁸⁾。本錯体の場合も、同様の位置に吸収が観測されており、生体系のタンパク質中での

電子伝達へのスタッキングの関与を示唆するものである。

一方、フェナントロリン環に対して直交する位置に存在するインドールについては、edge-to-face型の相互作用と見なされ、次のように解釈できる。すなわち、銅(II)に配位することによって電子密度が減少したフェナントロリン環の、わずかに正電荷を帯びた水素原子が、電子密度の高いインドールの五員環のπ軌道とC-H...π型水素結合により相互作用しているものと考えられる。このような相互作用の様式はいくつかの研究において芳香環を水素結合の受容体とみなすことなどで説明されている⁹⁾。生体系ではこのedge-to-face型の相互作用が、face-to-face型の相互作用よりも多く存在している¹⁰⁾。最近、チトクロムcペルオキシダーゼ(CCP)とチトクロムc(cc)との会合体の構造解析が行なわれ、この中でCCPのTrp191側鎖インドール環がヘムの近傍に存在し、さらにヘムとインドール環がvan der Waals接触の形でedge-to-face型の接近をしていることが見いだされた^{11a)}。そしてこのインドール環はタンパク質会合体中の約25Å離れたヘムの間での主要な電子移動経路として関与していると結論づけられている^{11b)}。このような事実および本研究結果はedge-to-face型の相互作用がface-to-face型の相互作用と同様に生体系での電子伝達などに関与する可能性を示すものである。

本研究では配位フェナントロリン環-非配位インドール環相互作用が生じることが示され、その分子間会合体にはedge-to-face型とface-to-face型の2種類の芳香環相互作用様式が存在することが明らかになった。EHMO計算等の結果はface-to-face型の相互作用については軌道間相互作用によるところが大きいことを支持した。edge-to-face型の相互作用については芳香環のπ軌道とC-Hとの間のC-H...π型水素結合によるものであると考えられる。

表 5-1 [Cu(phen)(L-Ala)]NO₃·2.5INの結晶学的データ

| [Cu(phen)(L-Ala)]NO ₃ ·2.5IN | |
|---|---|
| Formula | CuO ₅ N _{6.5} C ₃₅ H _{31.5} |
| Formula weight | 686.72 |
| Color | greenish blue |
| Crystal size / mm | 0.3 x 0.3 x 0.3 |
| Crystal system | monoclinic |
| Space group | <i>P</i> 2 ₁ |
| <i>a</i> / Å | 20.890(2) |
| <i>b</i> / Å | 7.093(4) |
| <i>c</i> / Å | 22.214(9) |
| <i>α</i> / deg | — |
| <i>β</i> / deg | 104.25(2) |
| <i>γ</i> / deg | — |
| <i>V</i> / Å ³ | 3190.2 |
| <i>Z</i> | 4 |
| <i>D_c</i> / g cm ⁻³ | 1.430 |
| <i>λ</i> / Å | 1.54178 (Cu <i>Kα</i>) |
| <i>μ</i> / cm ⁻¹ | 13.73 |
| <i>F</i> (000) | 1424 |
| Scan method | <i>ω</i> -2 <i>θ</i> |
| 2 <i>θ</i> _{max} / deg | 120 |
| No. of refls. used | 3298 |

表 5-2 [Cu(DA)(L-Ala)]NO₃ + B 系のCDスペクトルデータ

| DA | B | <i>λ</i> _{max} / nm | <i>Δε</i> | <i>λ</i> _{max} / nm | <i>Δε</i> |
|------|------|------------------------------|-----------|------------------------------|-----------|
| | none | 691 | 0.029 | 548 | -0.029 |
| phen | IN | 694 | 0.030 | 549 | -0.028 |
| | KIA | 713 | 0.018 | 577 | -0.024 |
| | none | 682 | 0.020 | 559 | -0.013 |
| bpy | IN | 686 | 0.019 | 559 | -0.012 |
| | KIA | 693 | 0.011 | 589 | -0.011 |
| | none | 715 | 0.0097 | 597 | -0.021 |
| ampy | IN | 710 | 0.0093 | 596 | -0.020 |
| | KIA | 719 | 0.0070 | 605 | -0.028 |
| | none | | | 602 | -0.035 |
| en | IN | | | 600 | -0.034 |
| | KIA | | | 608 | -0.038 |

表5-3 [Cu(phen)(L-Ala)]NO₃·2.5INにおける原子座標

| atom | X | Y | Z |
|--------|--------|--------|--------|
| Cu | 0.2173 | 0.2898 | 0.6517 |
| O(1) | 0.2657 | 0.1913 | 0.7298 |
| O(2) | 0.2592 | 0.1041 | 0.8224 |
| O(3) | 0.4418 | 0.1080 | 0.8479 |
| O(4) | 0.4407 | 0.3302 | 0.7875 |
| O(5) | 0.3972 | 0.3604 | 0.8644 |
| N(1) | 0.1695 | 0.3321 | 0.5633 |
| N(2) | 0.2930 | 0.2813 | 0.6133 |
| N(3) | 0.1409 | 0.2618 | 0.6881 |
| N(4) | 0.4262 | 0.2702 | 0.8337 |
| N(5A) | 0.1974 | 0.8153 | 0.5522 |
| N(5B) | 0.0468 | 0.3739 | 0.2580 |
| C(1) | 0.1053 | 0.3587 | 0.5371 |
| C(2) | 0.0840 | 0.3886 | 0.4705 |
| C(3) | 0.1229 | 0.3897 | 0.4321 |
| C(4) | 0.1942 | 0.3647 | 0.4598 |
| C(5) | 0.2101 | 0.3410 | 0.5230 |
| C(6) | 0.2784 | 0.3070 | 0.5540 |
| C(7) | 0.3225 | 0.3131 | 0.5139 |
| C(8) | 0.3929 | 0.2878 | 0.5422 |
| C(9) | 0.4073 | 0.2451 | 0.6048 |
| C(10) | 0.3576 | 0.2441 | 0.6410 |
| C(11) | 0.2325 | 0.3702 | 0.4188 |
| C(12) | 0.2987 | 0.3424 | 0.4484 |
| C(13) | 0.2336 | 0.1706 | 0.7715 |
| C(14) | 0.1656 | 0.2417 | 0.7546 |
| C(15) | 0.1252 | 0.2400 | 0.7935 |
| C(16A) | 0.2585 | 0.8226 | 0.5367 |
| C(17A) | 0.2525 | 0.8552 | 0.4753 |
| C(18A) | 0.1858 | 0.8818 | 0.4503 |
| C(19A) | 0.1564 | 0.9187 | 0.3916 |
| C(20A) | 0.0965 | 0.9380 | 0.3774 |
| C(21A) | 0.0537 | 0.9186 | 0.4198 |
| C(22A) | 0.0813 | 0.8715 | 0.4849 |
| C(23A) | 0.1506 | 0.8602 | 0.4974 |

表5-3 (続)

| | | | |
|--------|--------|--------|--------|
| C(16B) | 0.0676 | 0.5699 | 0.2744 |
| C(17B) | 0.1250 | 0.5995 | 0.2556 |
| C(18B) | 0.1395 | 0.4230 | 0.2268 |
| C(19B) | 0.1900 | 0.3847 | 0.2015 |
| C(20B) | 0.1926 | 0.2193 | 0.1782 |
| C(21B) | 0.1407 | 0.0778 | 0.1825 |
| C(22B) | 0.0872 | 0.1140 | 0.2088 |
| C(23B) | 0.0902 | 0.2935 | 0.2329 |

表5-4 [Cu(phen)(L-Ala)]NO₃·2.5INにおける結合距離

| Bond | Length | Bond | Length |
|---------------|--------|---------------|--------|
| Cu-O(1) | 1.91 | Cu-N(1) | 1.99 |
| Cu-N(2) | 1.97 | Cu-N(3) | 1.97 |
| O(1)-C(13) | 1.28 | O(2)-C(13) | 1.22 |
| O(3)-N(4) | 1.22 | O(4)-N(4) | 1.22 |
| O(5)-N(4) | 1.20 | N(1)-C(1) | 1.34 |
| N(1)-C(5) | 1.38 | N(2)-C(4) | 1.29 |
| N(2)-C(10) | 1.36 | N(3)-C(14) | 1.45 |
| N(5A)-C(16A) | 1.40 | N(5A)-C(23A) | 1.40 |
| N(5B)-C(16B) | 1.48 | N(5B)-C(23B) | 1.31 |
| C(1)-C(2) | 1.45 | C(2)-C(3) | 1.32 |
| C(3)-C(4) | 1.48 | C(4)-C(5) | 1.37 |
| C(4)-C(11) | 1.35 | C(5)-C(6) | 1.44 |
| C(6)-C(7) | 1.43 | C(7)-C(8) | 1.46 |
| C(7)-C(12) | 1.43 | C(8)-C(9) | 1.38 |
| C(9)-C(10) | 1.46 | C(11)-C(12) | 1.39 |
| C(13)-C(14) | 1.47 | C(14)-C(15) | 1.35 |
| C(16A)-C(17A) | 1.36 | C(17A)-C(18A) | 1.38 |
| C(18A)-C(19A) | 1.32 | C(18A)-C(23A) | 1.43 |
| C(19A)-C(20A) | 1.22 | C(20A)-C(21A) | 1.46 |
| C(21A)-C(22A) | 1.46 | C(22A)-C(23A) | 1.41 |
| C(16B)-C(17B) | 1.38 | C(17B)-C(18B) | 1.47 |
| C(18B)-C(19B) | 1.34 | C(18B)-C(23B) | 1.41 |
| C(19B)-C(20B) | 1.29 | C(20B)-C(21B) | 1.50 |
| C(21B)-C(22B) | 1.41 | C(22B)-C(23B) | 1.38 |

表5-5 [Cu(phen)(L-Ala)]NO₃·2.5INにおける結合角

| Bond | Angle | Bond | Angle |
|----------------------|-------|----------------------|-------|
| O(1)-Cu-N(2) | 95 | O(1)-Cu-N(1) | 167 |
| O(1)-Cu-N(3) | 84 | N(1)-Cu-N(2) | 81 |
| N(1)-Cu-N(3) | 99 | N(2)-Cu-N(3) | 172 |
| Cu-O(1)-C(13) | 116 | Cu-N(1)-C(1) | 131 |
| Cu-N(1)-C(5) | 114 | C(1)-N(1)-C(5) | 115 |
| Cu-N(2)-C(6) | 115 | Cu-N(2)-C(10) | 128 |
| C(6)-N(2)-C(10) | 117 | Cu-N(3)-C(14) | 108 |
| O(3)-N(4)-O(4) | 116 | O(3)-N(4)-O(5) | 120 |
| O(4)-N(4)-O(5) | 124 | C(16A)-N(5A)-C(23A) | 105 |
| C(16B)-N(5B)-C(23B) | 109 | N(1)-C(1)-C(2) | 119 |
| C(1)-C(2)-C(3) | 125 | C(2)-C(3)-C(4) | 117 |
| C(3)-C(4)-C(5) | 114 | C(3)-C(4)-C(11) | 115 |
| C(5)-C(4)-C(11) | 131 | N(1)-C(5)-C(4) | 130 |
| N(1)-C(5)-C(6) | 112 | C(4)-C(5)-C(6) | 118 |
| N(2)-C(6)-C(5) | 118 | N(2)-C(6)-C(7) | 128 |
| C(5)-C(6)-C(7) | 114 | C(6)-C(7)-C(8) | 118 |
| C(6)-C(7)-C(12) | 121 | C(8)-C(7)-C(12) | 121 |
| C(9)-C(8)-C(7) | 114 | C(10)-C(9)-C(8) | 123 |
| N(2)-C(10)-C(9) | 121 | C(4)-C(11)-C(12) | 111 |
| C(7)-C(12)-C(11) | 124 | O(1)-C(13)-O(2) | 122 |
| O(1)-C(13)-C(14) | 115 | O(2)-C(13)-C(14) | 123 |
| N(3)-C(14)-C(13) | 112 | N(3)-C(14)-C(15) | 122 |
| C(13)-C(14)-C(15) | 124 | N(5A)-C(16A)-C(17A) | 113 |
| C(16A)-C(17A)-C(18A) | 105 | C(17A)-C(18A)-C(19A) | 127 |
| C(17A)-C(18A)-C(23A) | 110 | C(19A)-C(18A)-C(23A) | 123 |
| C(18A)-C(19A)-C(20A) | 118 | C(19A)-C(20A)-C(21A) | 125 |
| C(20A)-C(21A)-C(22A) | 121 | C(21A)-C(22A)-C(23A) | 110 |
| N(5A)-C(23A)-C(18A) | 107 | N(5A)-C(23A)-C(22A) | 131 |
| C(18A)-C(23A)-C(22A) | 123 | N(5B)-C(16B)-C(17B) | 107 |
| C(16B)-C(17B)-C(18B) | 107 | C(17B)-C(18B)-C(19B) | 129 |
| C(17B)-C(18B)-C(23B) | 106 | C(19B)-C(18B)-C(23B) | 125 |
| C(18B)-C(19B)-C(20B) | 118 | C(19B)-C(20B)-C(21B) | 119 |
| C(20B)-C(21B)-C(22B) | 125 | C(21B)-C(22B)-C(23B) | 111 |
| N(5B)-C(23B)-C(18B) | 111 | N(5B)-C(23B)-C(22B) | 127 |
| C(18B)-C(23B)-C(22B) | 122 | | |

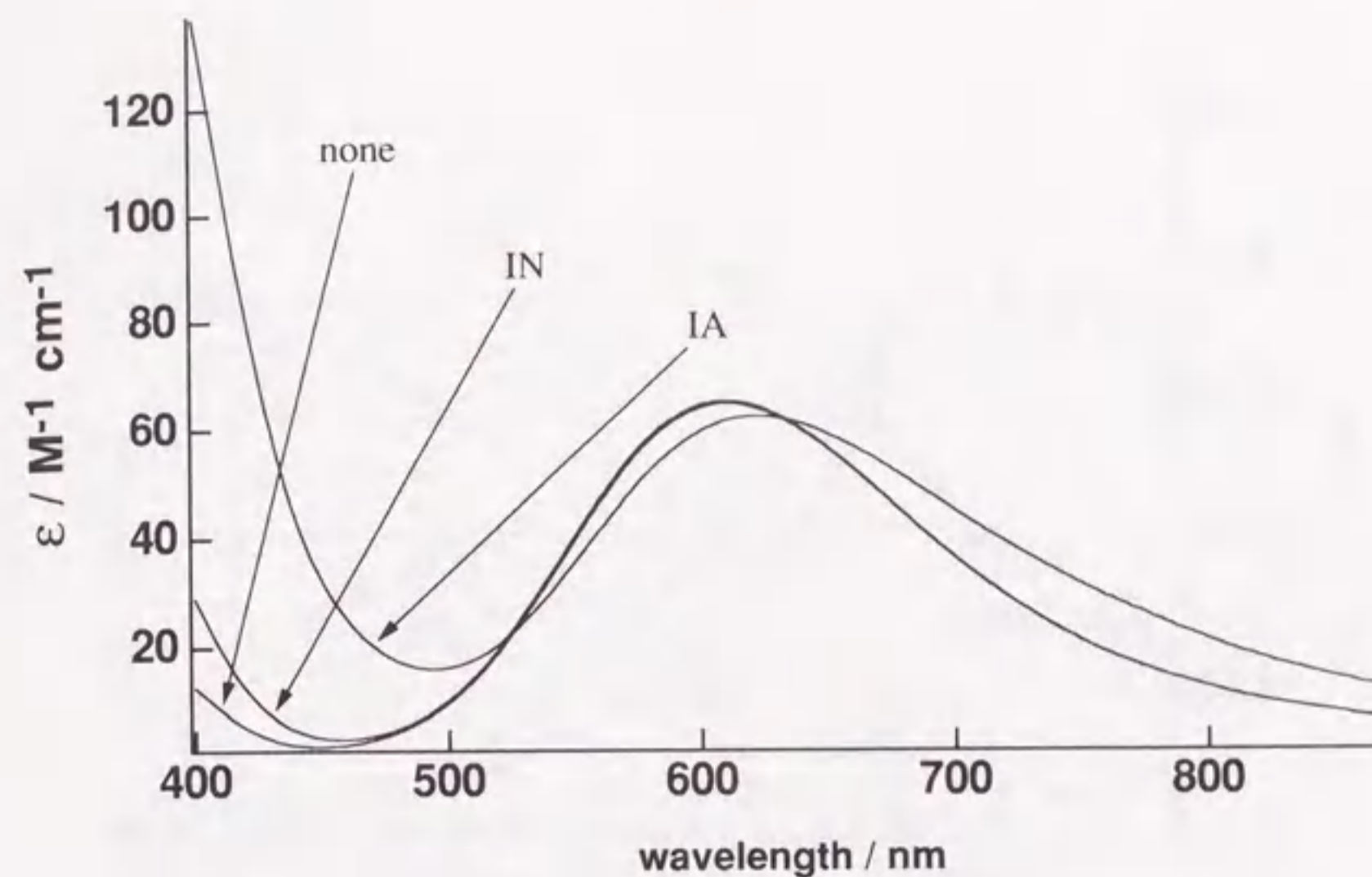


図5-1(a) Cu-phen-L-Ala + B (1:4)系の可視吸収スペクトル

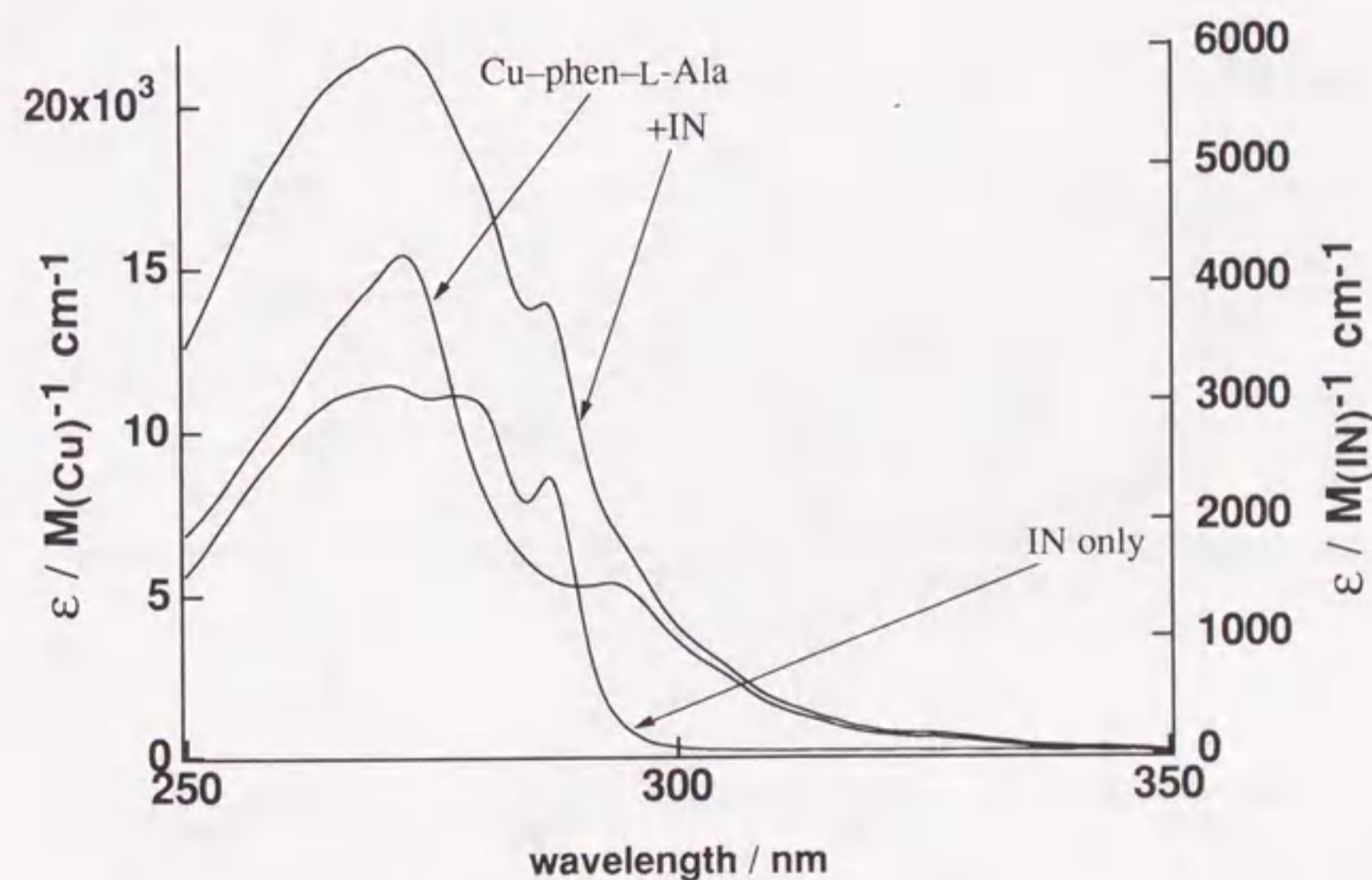


図5-1(b) Cu-phen-L-Ala + B (1:4)系、およびINの紫外吸収スペクトル

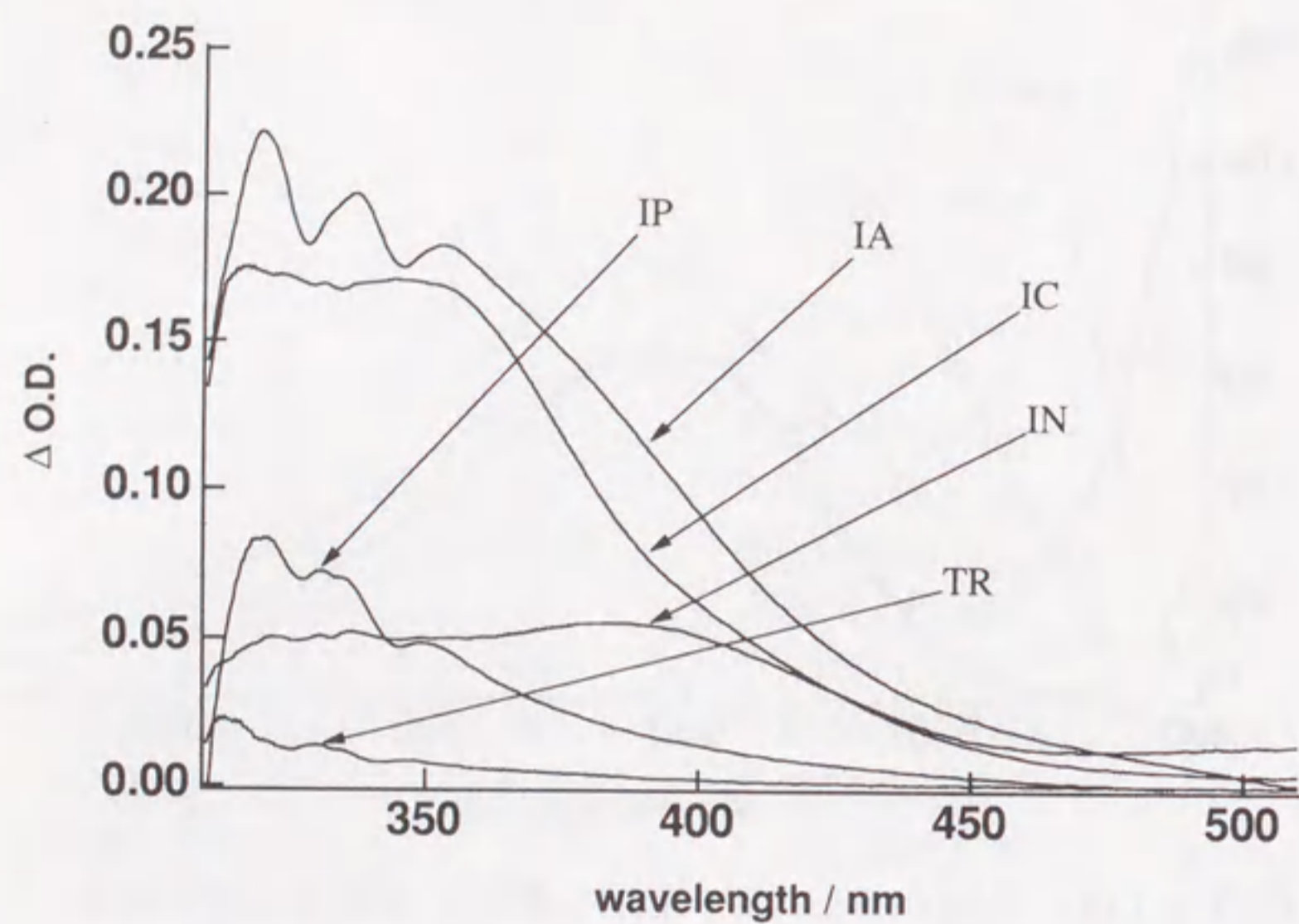


図5-2 Cu-phen-L-Ala + B (1:4)系の近紫外部の差スペクトル

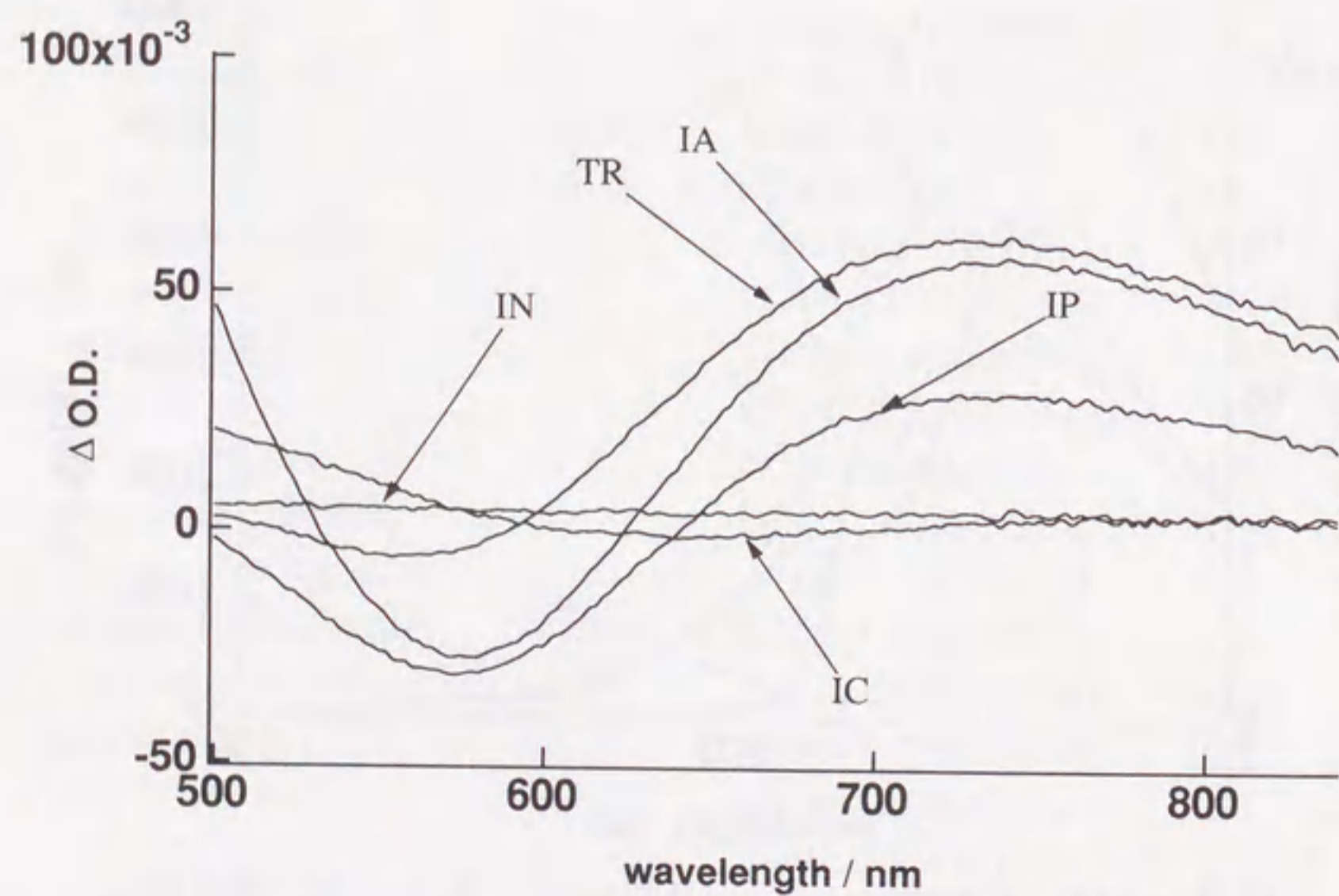


図5-3 Cu-phen-L-Ala + B (1:4)系の可視部の差スペクトル

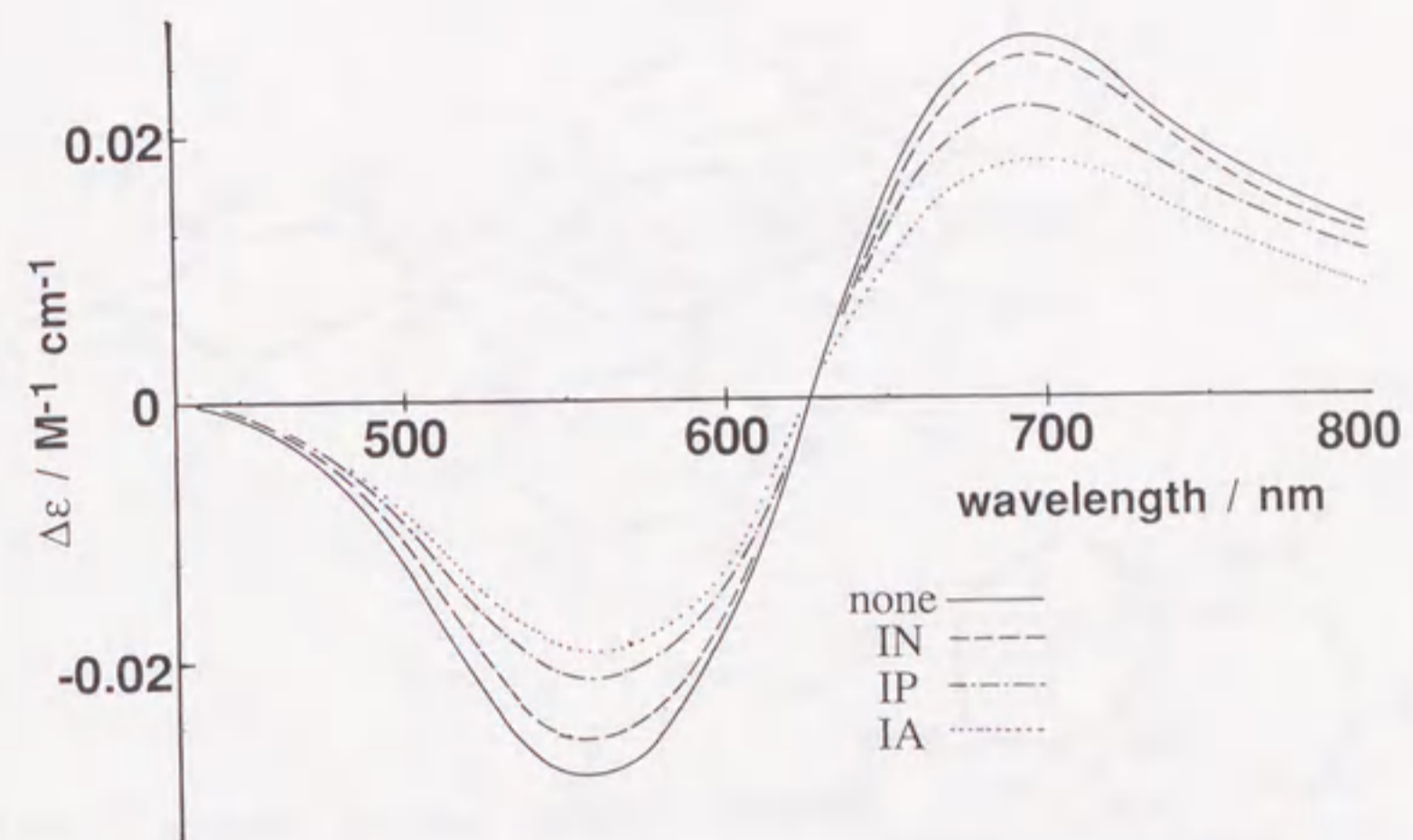


図5-4 Cu-phen-L-Ala + B (1:4)系のCDスペクトルの変化

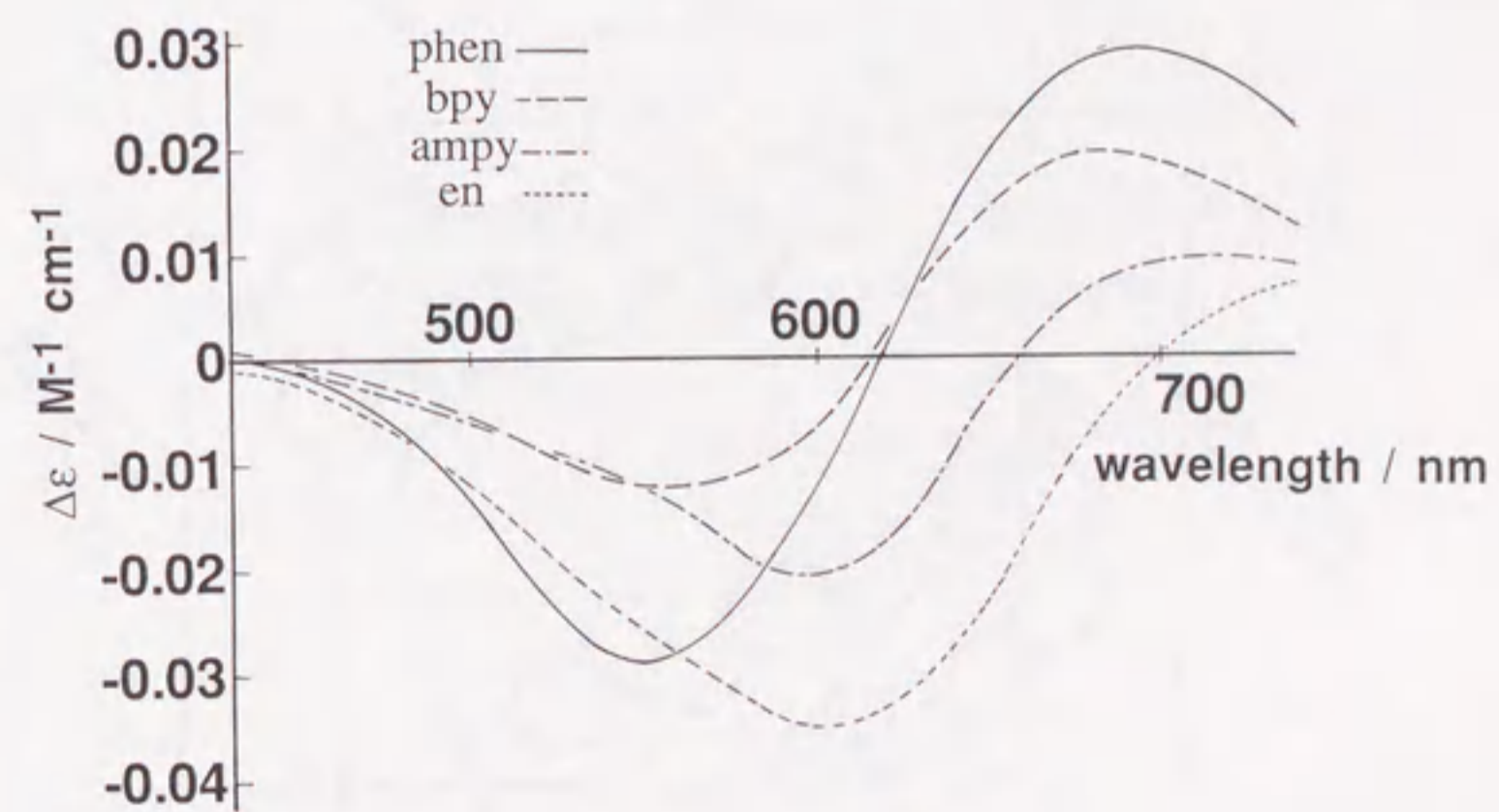


図5-5 Cu-DA-L-Ala + IN (1:4)系のCDスペクトルの変化

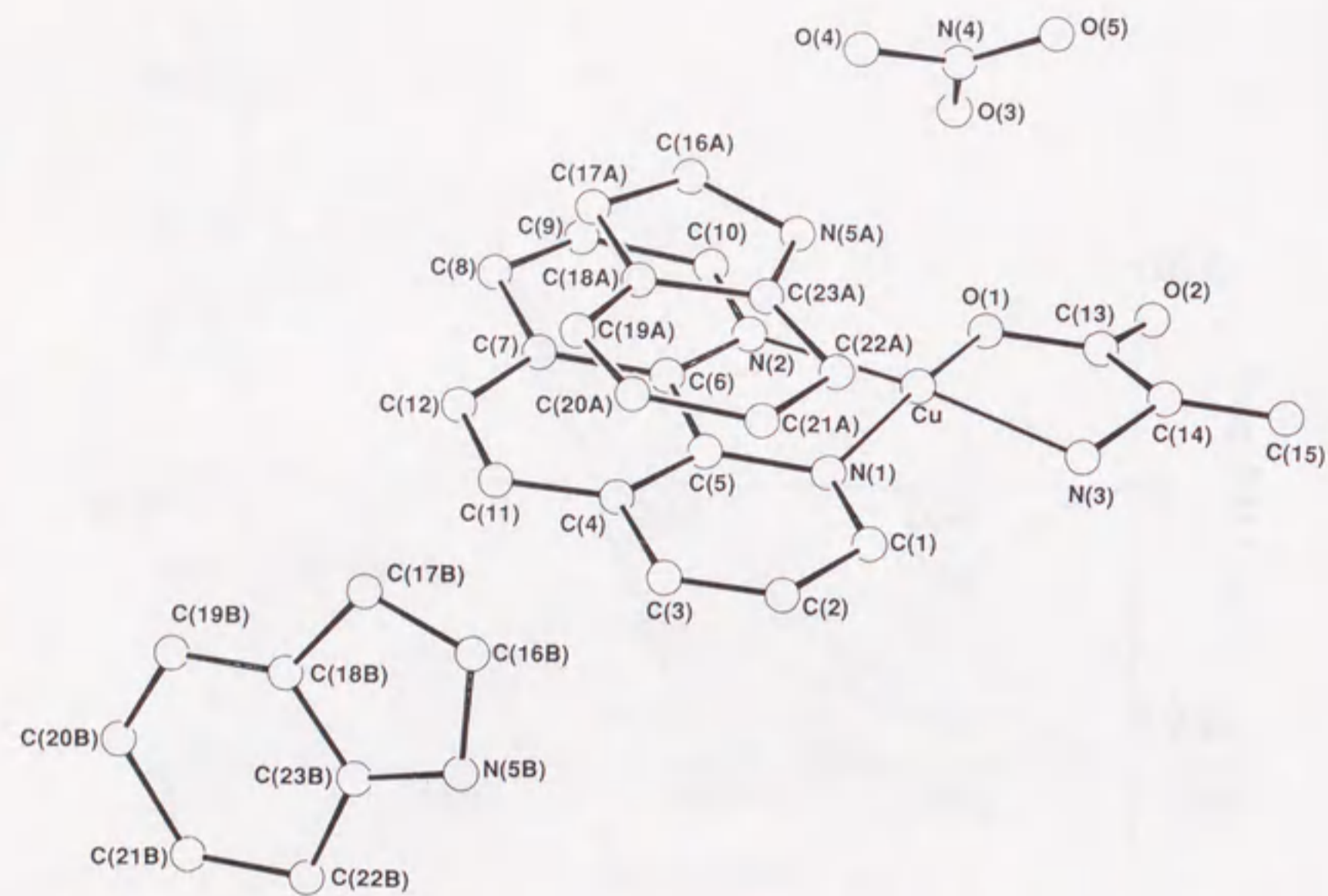


図 5-6 [Cu(phen)(L-Ala)]NO₃·2.5IN の分子構造 (0.5IN は省略)

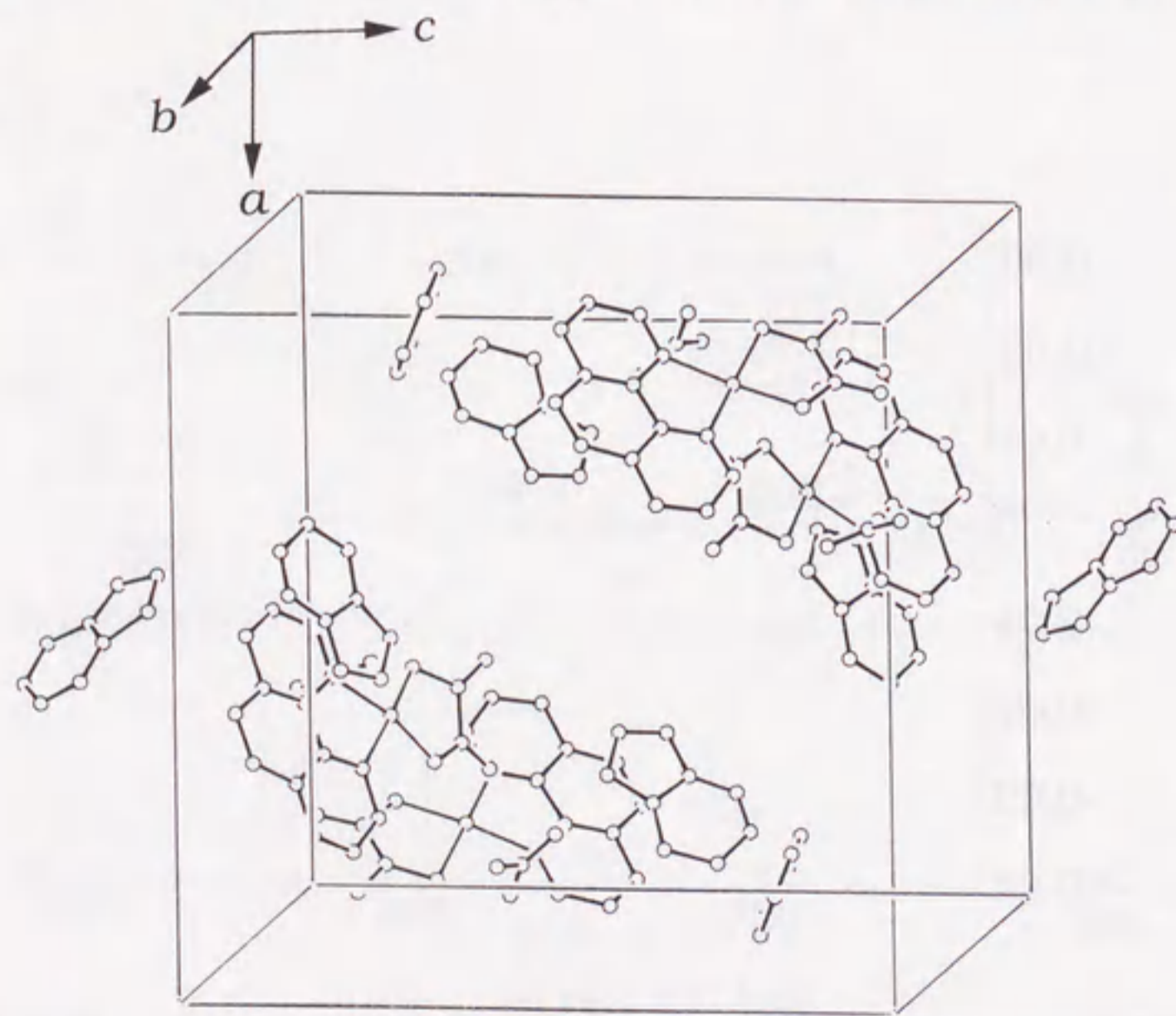


図 5-7 [Cu(phen)(L-Ala)]NO₃·2.5IN の結晶構造 (0.5IN は省略)

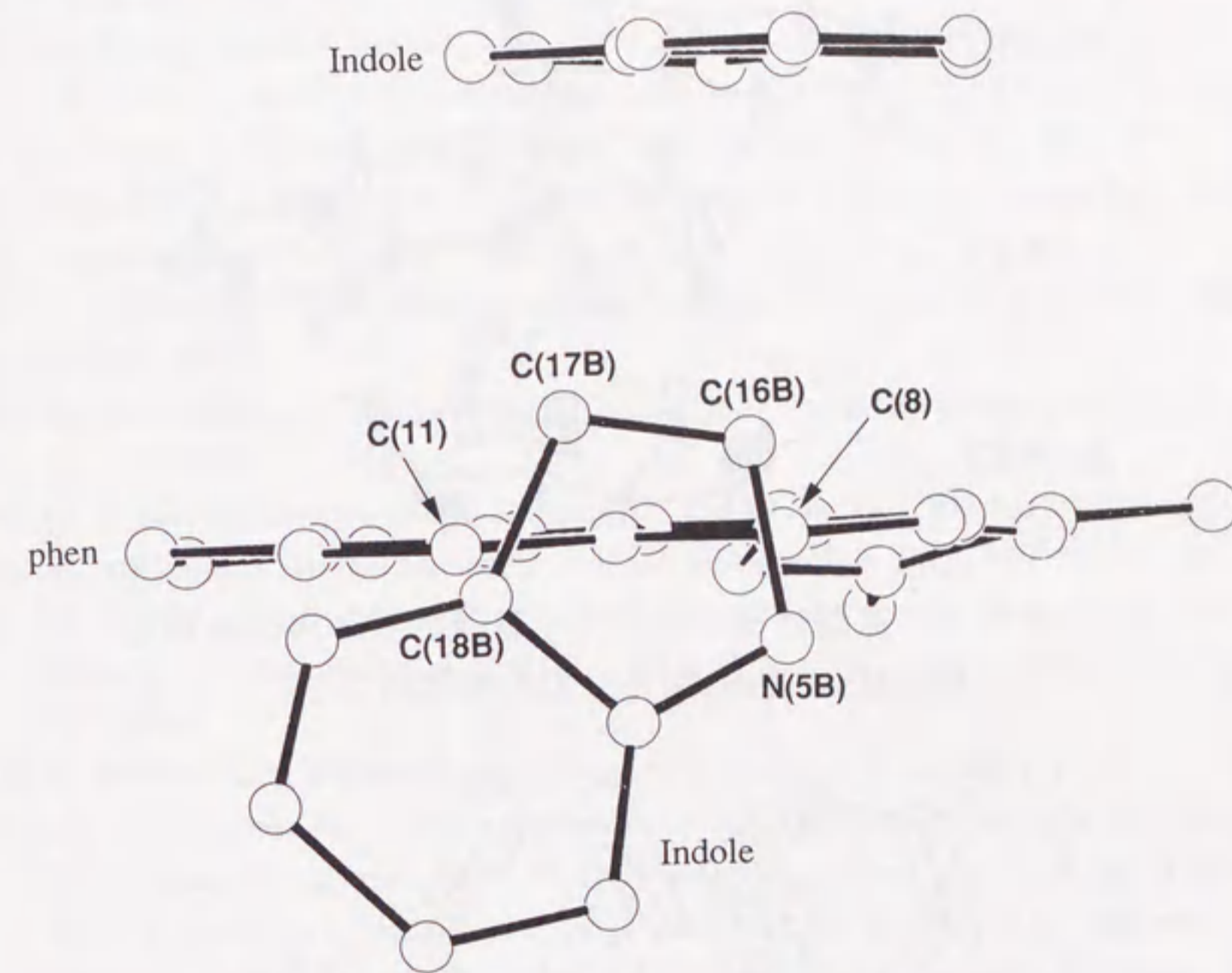


図 5-8 [Cu(phen)(L-Ala)]NO₃·2.5IN の構造にみられた edge-to-face 型接近 (対イオン、0.5IN は省略)

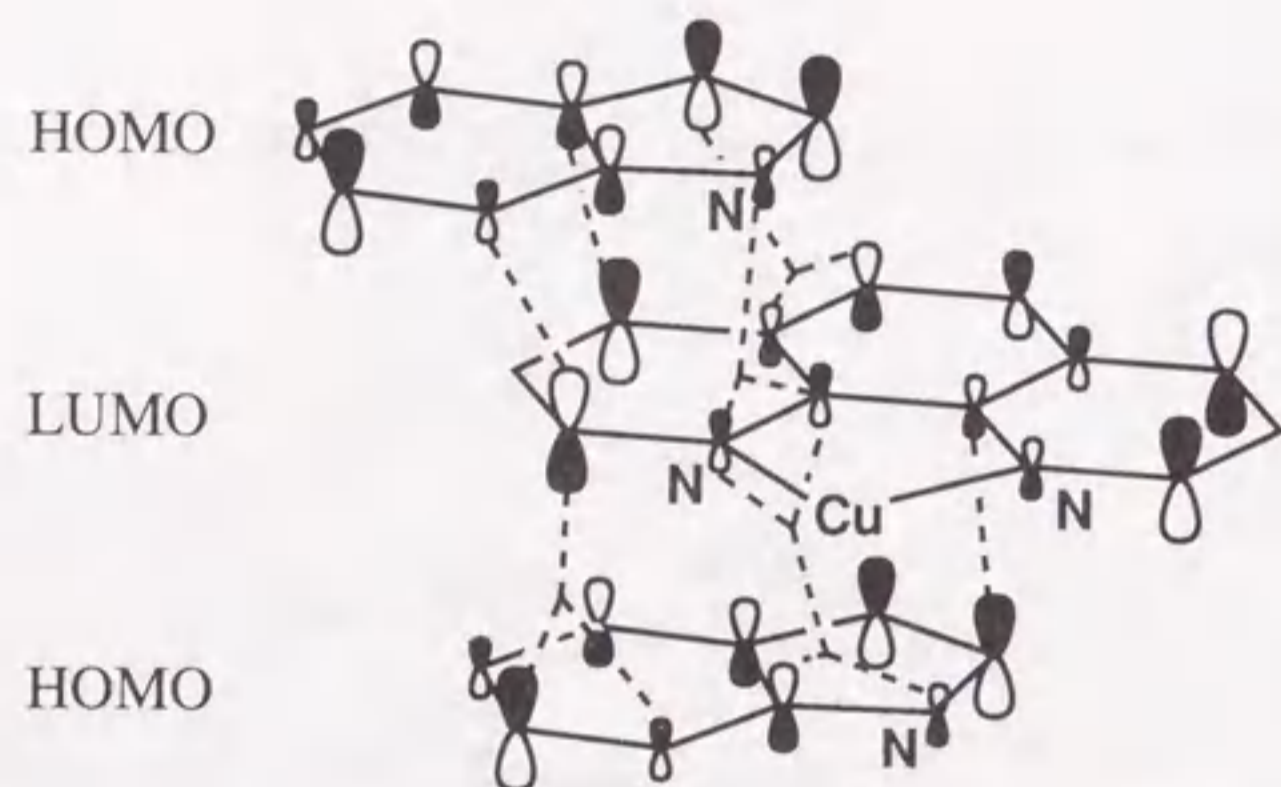


図5-9 拡張ヒュッケル分子軌道計算から得られた
HOMO-LUMO相互作用の模式図(1)

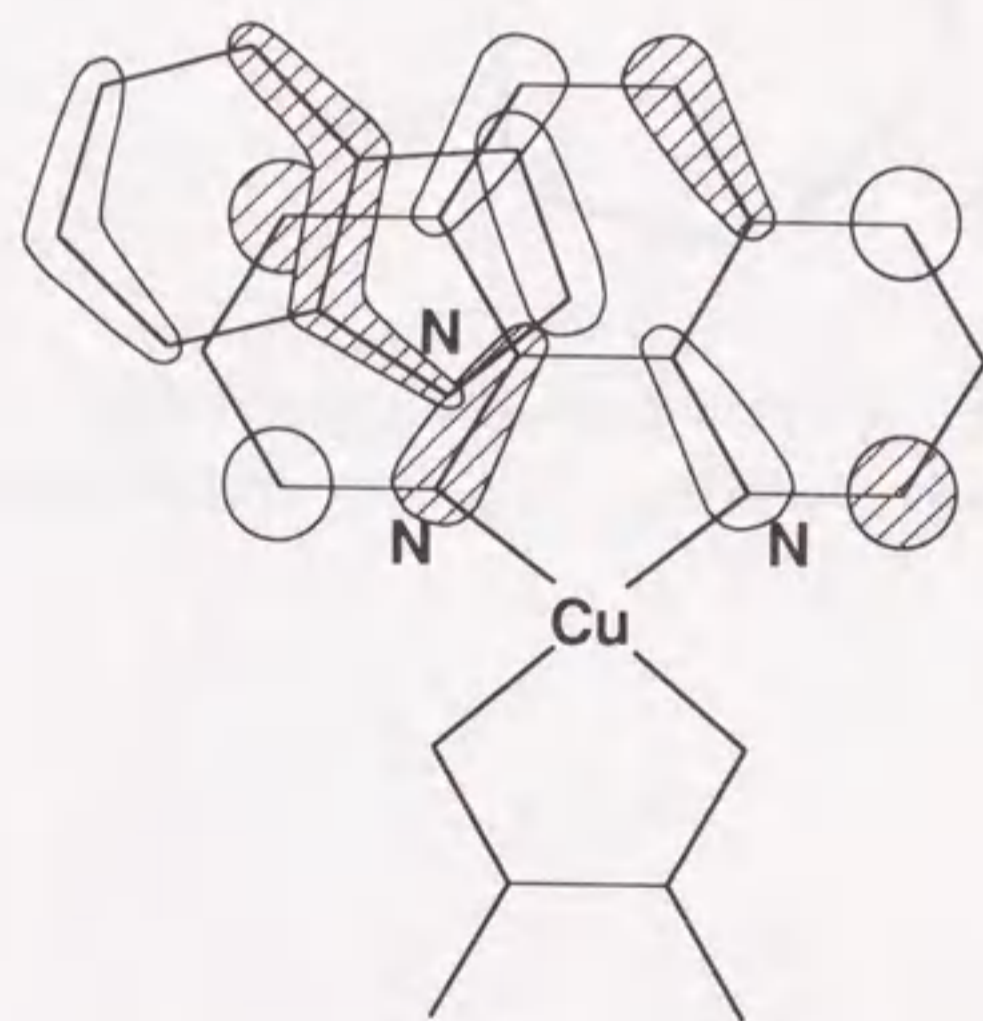


図5-10 拡張ヒュッケル分子軌道計算から得られた
HOMO-LUMO相互作用の模式図(2)

引用文献

- (1) (a) H. Masuda, T. Sugimori, A. Odani, and O. Yamauchi, *Inorg. Chim. Acta*, **180**, 73(1991). (b) O. Yamauchi, A. Odani, and H. Masuda, *Inorg. Chim. Acta*, **198-200**, 749(1992) (c) T. Sugimori, K. Shibakawa, H. Masuda, A. Odani, and O. Yamauchi, *Inorg. Chem.*, **32**, 4951(1993). (d) T. Sugimori, H. Masuda, and O. Yamauchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 131(1994).
- (2) (a) T. Kaneda and J. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 1799(1976). (b) R. P. Ash, J. R. Herriott, and D. A. Deranleau, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4471(1977). (c) M. Inoue, T. Sakaki, T. Fujiwara, and K. Tomita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 1118(1978).
- (3) "International Tables for X-ray Crystallography", eds. J. A. Ibers and W. C. Hamilton, Vol IV, Kynoch, Birmingham, U. K. (1974).
- (4) Enraf-Nonius Structure Determination Package, SDP, Enraf-Nonius, Delft, Netherlands, 1985.
- (5) (a) R. Hoffman, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2179(1962). (b) R. Hoffman, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1397(1963).
- (6) (a) R. H. Summerville and R. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7240(1976). (b) D. M. Hoffman, R. Hoffman, and C. R. Fisel, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 3858(1982).
- (7) (a) K. Aoki and H. Yamazaki, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2017(1987). (b) H. Masuda, O. Matsumoto, A. Odani, and O. Yamauchi, *Nippon Kagaku Kaishi*, 783(1988).
- (8) H. Umeyama, A. Imamura, and C. Nagata, *J. Theoret. Biol.*, **46**, 1(1974).
- (9) (a) M. Levitt and M. F. Perutz, *J. Mol. Biol.*, **201**, 751(1988). (b) A. V. Muehldorf, D. V. Engen, J. C. Warner, and A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 6561(1988). (c) J. L. Atwood, F. Hamada, K. D. Robinson, G. W. Orr, and R. L. Vincent, *Nature*, **349**, 638(1991). (d) S. Suzuki, P. G. Green, R. E. Bumgarner, S. Dasgupta, W. A. Goddard III, and G. A. Blake, *Science*, **257**, 942(1992). (e) D. A. Rodham, S. Suzuki, R. D. Suenram, F. J. Lovas, S. Dasgupta, W. A. Goddard III, and G. A. Blake, *Nature*, **362**, 735(1993).
- (10) (a) S. K. Burley and G. A. Petsko, *Science*, **229**, 23(1985). (b) S. K. Burley and G. A. Petsko, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7995(1986).
- (11) (a) H. Pelletier and J. Kraut, *Science*, **258**, 1748(1992). (b) D. N. Beratan, J. N. Onuchic, J. R. Winkler, and H. B. Gray, *Science*, **258**, 1740(1992).

第6章 分子内芳香環スタッキングを有する三元金属錯体の密度汎関数法による *ab initio* 分子軌道計算と構造最適化

6.1 緒言

芳香環の関与するスタッキング相互作用はそのエネルギーは多くの場合せいぜい ~ 10 kJ/molと考えられるが¹⁾、かなり普遍的に存在している。すなわち、タンパク質の立体構造の安定化、電子伝達系タンパク質における電子伝達機能、DNA等における情報伝達、酵素における分子認識などにおいて非常に重要な役割を果たしていると考えられている。しかし、その重要性にもかかわらずこれらの相互作用の本質についての明確な解の探求についてはこれまで未踏であった。また、興味深いことに金属錯体内に芳香性ジアミンと芳香族アミノ酸を集積した分子内の芳香環スタッキングを有するような系では、芳香環どうしの接近の他に、常に芳香環と金属の接近も確認されている²⁾。本論文においても、分子内芳香環スタッキングを有する系に関してはほとんどすべての系でこのような接近が見られている。Sigelらは分子内芳香環スタッキングにおける芳香環-芳香環相互作用の存在について、アミノ酸またはヌクレオチドを含む系においてpH滴定法による溶液平衡の解析結果からその存在を示唆しているが、金属-芳香環相互作用の存在とこれによる錯体の安定化への寄与については否定的である³⁾。

分子内芳香環スタッキング相互作用の詳細を検討するため、本章では計算機科学の手法を用いてその本質の検討を行った。これまで金属錯体の分子軌道計算はその取り扱う電子数の巨大さから、経験的あるいは半経験的な手法によってしか行なわれなかった。これまでもL-Trpを含む三元銅(II)錯体について、増田らによって半経験的分子軌道法CNDO/2による検討が行なわれている⁴⁾。彼らはスタッキングに関与している芳香環の間で、それぞれの芳香環原子上の電荷のかたよりの対応から、芳香環間の相互作用は静電的な結合であると推定した。また、本論文第5章においてはEHMO法による検討を行なった結果、これら芳香環相互作用は芳香環 π 軌道のHOMOとLUMOの間のCT型結合であると結論された。近年、コンピュータの性能・演算速度の向上により、またそれに伴って非経験的手

法によるより精度の高い分子軌道計算法の開発がなされ、これまで困難とされてきた多電子系の計算についてもその適用が可能となってきた。本研究ではスーパーコンピュータにより、最近開発された密度汎関数法による *ab initio* 分子軌道計算と構造最適化計算を行ない、最適化された構造と分子軌道の詳細を検討し、分子内芳香環スタッキング相互作用の本質を明らかにした。

6.2 密度汎関数法による巨大金属錯体の安定構造の理論的理解への適用

6.2.1 孤立系における錯体構造研究の意義とその現状

水溶液中に存在する水和イオンや錯体が持っている構造や安定度は、水という構造的な環境の中で決定されたものであり、当然それらは非常に強い環境の影響を受けている。同様に結晶中における錯体の構造は結晶のパッキングなどの結晶環境の影響によって、孤立系における錯体それ自身の最安定構造とはかなり異なっていることが考えられる。孤立系における錯体の構造を水溶液中や結晶中における錯体の構造と比較することは、溶液環境や結晶環境の影響ならびにイオンや錯体が集合する際に起こる構造変化を解明する上で極めて重要であると考えられる。従って、まず周囲の影響を取り除いた孤立系における錯体の最安定構造を求めることは錯体の分子内におけるコンフォメーションの決定因子を解明する上で有用な情報をもたらすものと期待される。

単純な分子は、電子線回折などの実験によって気相中での構造を決定することができる⁵⁾。Hargittaiら⁶⁾は電子線回折実験によりいくつかの孤立分子の構造を真空中において決定し、結晶構造中での分子の構造との比較から、結晶環境が分子構造にどのような影響を与えているかを検討している。しかし、分子内で芳香環相互作用が関与するような複雑な系についての研究は皆無である。そこで本研究では、芳香環-芳香環相互作用を有する錯体の安定構造や分子軌道、安定化についての孤立系での情報を得ることを目的として量子化学的計算を行なった。

6.2.2 密度汎関数法

実験的に得ることが困難な化学種の真空状態での構造や解離エネルギーなど

の基本的な知見は、量子力学的計算によって得ることが可能である。しかし、従来のHartree-Fock(HF)法⁷⁾によって、錯体の安定構造や解離エネルギーについて信頼性の高い計算を行なうためにはかなりの計算時間がかかり、比較的多数の電子を含む大きな系についての計算を数多く行なうことは困難であった。

1990年代になって急速に発展した密度汎関数理論(DFT; Density Functional Theory)による計算は、従来のHF法による計算に比べて計算速度が非常に早く、水素結合などの弱い相互作用についても十分検討でき、信頼性も高いことなどから、次第に利用されるようになってきた⁸⁾。

6.2.2.1 密度汎関数法の歴史

密度汎関数法の歴史は古く、既に量子理論の初期の頃から研究されていた。その基礎は1960年代の半ばにHohenberg、Kohn、Shamらによって確立された⁹⁾。彼らは均一な多体電子系の基底状態をその電子密度 ρ を用いて決定することに成功した。その結果は、Slaterの $X\alpha$ 法¹⁰⁾の式とよく似ているが、理論的な基礎は異なり、HF式の近似ではなく、一切の経験的パラメータや任意の係数を用いない *ab initio*理論であった。一方、1970年代、HFの理論では摂動法や配置間相互作用を用いた計算法が発達し、GAUSSIANなどの *ab initio*計算プログラムが開発され、分子軌道計算はルーチン化されつつあった¹¹⁾。一方、密度汎関数法は比較的最近まで化学者からあまり注目されなかったが、1980年代後半、密度汎関数法の理論と計算手法に大きな改良がなされた。それにより勾配法による構造最適化が可能となり¹²⁾、HF法で用いられていると同様のガウス型基底関数を用いることが可能となった^{13,14)}。さらに非局所場近似^{15,16)}による密度汎関数法では、化学反応のエネルギーや水素結合など比較的弱い相互作用のエネルギーも正確に計算できることが報告されるなど¹⁷⁾、1990年代に入りここ2-3年の進歩は目ざましいものがある。密度汎関数法による計算プログラムであるDGAUSSは、現時点ではGAUSSIANなど、他の *ab initio*法による計算プログラムに匹敵するほどの精度を有するに至っている^{8,18)}。

6.2.2.2 計算法の概略

密度汎関数法では、系の全エネルギー (E) は電子密度 (ρ) と原子座標 (\mathbf{R}_α ; α は系内の原子を区別するための記号) の関数によって表される。

$$E = E[\rho, \mathbf{R}_\alpha] \quad (1)$$

この密度汎関数の全エネルギーは、次の3つの項に分解される。

$$E = T[\rho] + U[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2)$$

ここで、 T は運動エネルギー、 U はクーロン・エネルギー、 E_{xc} はすべての多体の効果を含む交換相関相互作用のエネルギーである。

密度汎関数法では、全電子密度が1電子波動関数 (Ψ_i) から導かれる各電子の電子密度の総和として表され、電子密度の変化に対して全エネルギーが最小となることが要請される。

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3)$$

$$dE/d\rho = 0 \quad (4)$$

(\mathbf{r} は位置座標)

この要請から、1電子波動関数のSchrödinger方程式 (Kohn-Sham [KS] 方程式⁹⁾) が導かれる。

$$H\Psi_i = \epsilon_i\Psi_i \quad (5)$$

ここで、

$$H = -1/2\nabla^2 + V_c(\mathbf{r}) + \mu_{xc}(\mathbf{r}) \quad (6)$$

である。ただし、 ∇ は演算子ナブラ、 V_c はクーロン・ポテンシャル、 μ_{xc} は交換相関ポテンシャルである。このKS方程式はHF方程式⁷⁾とよく似ているが、交換相関ポテンシャル μ_{xc} は特定の軌道 Ψ_i には依存しない。これに対してHF法では相関相互作用は考慮されずに交換相互作用のみが考慮され、さらにその交換ポテンシャルは軌道 Ψ_i に依存した形として表され、上式は、

$$[-1/2\nabla^2 + V_c(\mathbf{r}) + \mu_x^i(\mathbf{r})]\Psi_i = \epsilon_i\Psi_i \quad (7)$$

と表現される。この結果としてHF法における交換相互作用のエネルギーの計算では4中心積分を計算しなければならず、このことが計算時間が非常に長くかかる大きな原因となっている。

密度汎関数法では、交換相関相互作用は次のように定義される。

$$\mu_{xc}(\mathbf{r}) = \delta E_{xc}[\rho] / \delta \rho(\mathbf{r}) \quad (8)$$

ここで、

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (9)$$

と近似する方法が、局所密度近似 (LDA; Local Density Approximation) である⁸⁾。ここで、 $\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ はある電子密度 ρ の中での1電子当たりの交換相関エネルギーである。この近似は、多体の理論から導かれるものであり、LDAはバルクの金属など電子密度 ρ がほぼ一定のような系で、非常によい近似とされている⁸⁾。

6.2.2.3 ガウス型軌道法

密度汎関数法で用いる基底関数は、基本的にはどのようなタイプの関数でも良いが、すでにHF法で多くの実績を持つガウス型軌道が便利である。ガウス型の基底関数を用いた密度汎関数法による分子軌道の計算方法は、SambeとFelton¹⁹⁾、Dunlapら²⁰⁾、Andzelmら^{13,14)}によって可能となった。その中では分子軌道 Ψ_i の他に、電子密度 ρ 、交換相関ポテンシャル μ_{xc} 、交換相関相互作用エネルギー ϵ_{xc} もガウス型基底関数で表される。

$$\Psi_i = \sum_p c_{ip} g_p, \{g_p; p = 1, \dots, N\} \quad (10)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_r \rho_r g_r, \{g_r; r = 1, \dots, N_\rho\} \quad (11)$$

$$\mu_{xc}(\mathbf{r}) = \sum_s \mu_s g_s, \{g_s; s = 1, \dots, N_\mu\} \quad (12)$$

$$\epsilon_{xc}(\mathbf{r}) = \sum_s \epsilon_s g_s, \{g_s; s = 1, \dots, N_\mu\} \quad (13)$$

ここで g はそれぞれの基底関数、また c_i 、 ρ_r 、 μ_s 、 ϵ_s はそれぞれについての係数である。これらを基に、HF法と同様に永年方程式

$$(H_{pq} - \epsilon_i S_{pq}) c_{ip} = 0 \quad (14)$$

を自己無撞着的に解くことによって分子軌道が求められ、また、全エネルギー (E) が計算される。

ここで、

$$H_{pq} = h_{pq} + \sum_r \rho_r [pq|r] + \sum_s \mu_s [pqs] \quad (15)$$

$$S_{pq} = [pq] \quad (16)$$

であり、

ここで、

$$h_{pq} = \int g_p(\mathbf{r})(-1/2\nabla^2 - \sum_{\alpha} Z_{\alpha}/|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}|)g_q(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (17)$$

$$[pq||r] = \iint g_p(\mathbf{r})g_q(\mathbf{r})(1/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)g_r(\mathbf{r}')d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (18)$$

$$[pqs] = \int g_p(\mathbf{r})g_q(\mathbf{r})g_s(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (19)$$

$$[pq] = \int g_p(\mathbf{r})g_q(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (20)$$

で、 Z_{α} は原子 α の電荷である。

また、全エネルギー E は

$$E = \sum_{pq} P_{pq} \{h_{pq} + \sum_r \rho_r [pq||r] + \sum_s \epsilon_s [pqs]\} - 1/2 \sum_{rr'} \rho_r \rho_{r'} [r||r'] + U_N \quad (21)$$

ただし、

$$P_{pq} = \sum_i c_{ip} c_{iq} \quad (22)$$

$$[r||r'] = \iint g_r(\mathbf{r})(1/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)g_{r'}(\mathbf{r}')d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (23)$$

$$U_N = 1/2 \sum_{\alpha\alpha'} Z_{\alpha} Z_{\alpha'} / |\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\alpha'}| \quad (24)$$

と表される。全エネルギーの第1項中の3つの項のうち、最初の項は運動エネルギーと電子-原子核間の引力による相互作用のエネルギー、二番目の項は分子軌道エネルギー、最後の項は交換相関相互作用のエネルギーである。また、第2項は電子間反発エネルギー、第3項は核間反発エネルギーである。

以上のように、分子軌道関数 Ψ_i の他、電子密度 ρ 、交換相関ポテンシャル μ_{xc} 、交換相関相互作用エネルギー ϵ_{xc} もガウス型基底関数で表すことで、式に現れる積分は2中心積分または3中心積分となる。これは、HF法で4中心積分が現れるのとは異なる。HF法と同様のガウス型基底関数を用いても、密度汎関数法では計算時間が大きく節約できるのはこのためであり、ガウス型基底関数を用いた密度汎関数法ではその計算速度は用いる基底関数の数(N)のほぼ3乗に比例することが知られている。一方、HF法では N^4 、MP2法(Møller-Plesset Second Perturbation Method)では N^5 、Full CI法(Full Configuration Interaction Method)⁹⁾では $N!$ にほぼ比例するとされており、系が大きくなればなるほど密度汎関数法が有利となる⁸⁾。

6.2.2.4 密度汎関数法の信頼性と補正

密度汎関数法で考慮されるエネルギー項とその信頼性に対する程度を簡単に示す。(表6-1)

最も簡単な静電法では、交換相互作用エネルギーと相関相互作用エネルギーは全く考慮されない。HF法では交換エネルギーは正確に計算されるが、相関相互作用は全く考慮されない。相関相互作用を完全に考慮することは困難であるが、Post-HF法(MP2法やCI法など¹⁰⁾)では交換相互作用を正確に計算し、さらに部分的に相関相互作用の影響も考慮されている。一方、密度汎関数法は交換相互作用と相関相互作用の両方に対して近似的な補正を施している。

局所密度近似(LDA)は、本来均一電子ガスに成り立つモデルであり、系内で電子密度はほぼ一定で空間的な電子密度の変化率が小さいことを前提としている。この仮定はバルクの金属などでは非常によく当てはまる。一方、分子内では電子密度が場所によりかなり異なり、従って、電子密度の変化率はかなり大きい。その結果、バルク金属で非常に良い結果をもたらしたLDAは、分子では必ずしも良い結果をもたらさない場合もある^{7,8)}。このようなLDAの欠点は、電子密度の空間的な勾配を考慮することで補正できる。本研究では、Becke¹⁵⁾とPerdew¹⁶⁾によって提唱された勾配法(BP法)を用いた。BP法のように空間的な電子密度の変化の程度を考慮する方法は、非局所密度近似(NLDA; Non-Local Density Approximation)と呼ばれており、この方法によって、水素結合などの弱い相互作用を含め、従来のMP2レベルとほぼ同様の信頼性が得られることが報告されている¹⁷⁾。

このように、密度汎関数法は、HF法やCI法と同様に、経験的または半経験的な数値を一切使用せずに最も基本的な物理量のみに基づいて計算される*ab initio*法であり、同様のレベルの信頼性を持つ従来の*ab initio*法に比べ計算速度が速いという利点を有している。本研究は、その利点に注目し、芳香環間相互作用という非常に弱い結合について、しかもこれまで絶望的であった巨大な錯体の系に応用したものである。

6.3 計算

ab initio 密度汎関数法分子軌道計算はCRAY社製プログラムDGauss²¹⁾により、CRAY Y-MP81/8128スーパーコンピュータを用いておこなった。計算の初期構造にはX線結晶構造解析により得られた[Cu(L-Trp)(bpy)]⁺の構造(第4章参照)を用い、これをもとに最適化計算を行なった。この錯体において軸配位子には隣接分子のカルボニル酸素が配位していたが、水分子の酸素に置き換えて計算した。さらに、初期構造を構造最適化しないままの分子軌道計算、および構造最適化した構造と結晶構造そのものの構造におけるCu²⁺をH⁺に置き換えた系についても分子軌道計算を行った。基底関数はdouble-zeta-split-valence + polarization (DZVP) レベルの短縮ガウス型軌道関数と補助基底関数A1を採用した。それぞれの原子についての基底関数を表6-2に示す。本計算では計算精度を高めるために、交換相関相互作用エネルギーの計算において、Voskoら²²⁾が局所密度近似について提案したものだけでなく、Becke¹⁵⁾とPerdew¹⁶⁾が提案した勾配法によって補正した。これにより非共有性相互作用のような非常に弱い結合についても正確にエネルギーを計算することができる。各計算におけるエネルギーと電子密度の収束判定条件はそれぞれ5.0x10⁻⁷a.u.、5.0x10⁻⁵a.u.、構造最適化の際のエネルギー勾配の収束判定条件は8.0x10⁻⁴Hartree/bohrである。なお、構造の最適化にはいかなる制限も加えなかった。計算の結果求められた各エネルギーのデータは表6-3に示した。

6.4 結果

6.4.1 [Cu(bpy)(L-Trp)(H₂O)]⁺系の最適化構造と分子軌道

[Cu(bpy)(L-Trp)(H₂O)]⁺についての初期構造(結晶構造)を図6-1に、最適化された構造を図6-2に、結晶構造すなわち初期構造における各原子間の距離と最適化された構造における距離の比較を表6-4に、それぞれの構造における結合角についての比較は表6-5に示した。実験値と計算値の間の誤差は結合距離、結合角についてそれぞれ1.81%、1.91%であり、計算により得られた構造は初期

構造として用いた三元錯体の構造とほとんど同じ構造をとっていた。銅(II)まわりの配位結合距離は、Cu-N(1)=2.044, Cu-N(2)=2.024, Cu-N(3)=2.062, Cu-O(1)=1.988Å、軸方向の配位子はCu-O(W)=2.425Åであった。これらの距離は初期構造における距離と比較するとCu-N(1), Cu-N(2), Cu-N(3)においてはわずかに伸びており、Cu-O(1)についてはわずかに短くなっていた。軸配位子であるO(W)とCuとの結合距離は初期構造におけるO(2')との距離と比べてかなり長くなっており(9.04%)、他の結合距離に比べて際立った変化を示していた。これは、実際の結晶ではカルボニル酸素であったCuへの軸配位子がH₂Oに置き換えられたことによる効果であると考えられる。トリプトファンの側鎖インドール環とピリジン環との平均平面間距離は3.42Å、インドール環平均平面と銅(II)との距離は3.15Åとなっている。また、芳香環同士の重なり方には特に大きな差は認められず、結晶中での構造が孤立系においてもかなり安定な構造であることを示している。

結晶構造解析によって得られた構造について求めた分子軌道エネルギー、および構造最適化した系について求めた分子軌道エネルギーは巻末の付録に示した。全エネルギーは表6-3に示したように、結晶構造について計算した場合よりも最適化した構造の方が約0.5eV安定であった。これは最安定化構造においては錯体周辺との相互作用の寄与がないのに対して、結晶構造においては結晶格子中における周囲との相互作用の寄与を含めた結果であり、それが反映されたものであろう。求められた分子軌道のうち、まず、結晶構造について求めた分子軌道についてみると、HOMOのエネルギーは-7.98eV(α-spin, 114番目), -8.18eV(β-spin, 113番目)、LUMOのエネルギーは-6.51eV(α-spin, 115番目), -7.53eV(β-spin, 114番目)となっていた。興味深いことに、これより低いエネルギー準位のいくつかの軌道において芳香環-芳香環相互作用および芳香環-金属間相互作用の結果と考えられる軌道が見いだされた。すなわち、芳香環間相互作用については82番目の軌道(-13.9eV(α-spin), -13.9eV(β-spin))において(図6-3)、また、金属-芳香環間については105番目の軌道(-10.4eV(α-spin), -10.1eV(β-spin))において(図6-4)、特に高い電子密度分布を示す結合性軌道が存在することが明らかとなった。一方、構造最適化を行なった系について求めた分子軌道についてみると、HOMOのエネルギーは-7.91eV(α-spin, 114番目), -7.91eV(β-spin, 113番目)、LUMOのエネルギー

は-6.43eV(α -spin, 115番目), -7.53eV(β -spin, 114番目)となっていた。また、結晶構造について求めた場合と同様に、これよりもエネルギー順位のかなり低い軌道において芳香環-芳香環相互作用および芳香環-金属間相互作用の結果と考えられる軌道が見いだされた。芳香環間相互作用については80番目の軌道(-13.6eV(α -spin), -13.6eV(β -spin))において(図6-5)、また、金属-芳香環間については108番目の軌道(-9.73eV(α -spin), -9.67eV(β -spin))において(図6-6)、特に高い電子密度分布を示す結合性軌道が存在することが明らかとなった。

6.4.2 [H(bpy)(L-Trp)(H₂O)]系の分子軌道

[Cu(bpy)(L-Trp)(H₂O)]⁺の結晶構造におけるCu²⁺をH⁺に置き換えた系及び、[Cu(bpy)(L-Trp)(H₂O)]⁺の最適化構造におけるCu²⁺をH⁺に置き換えた系についての分子軌道計算を行なった。計算により求めた分子軌道エネルギーは巻末の付録に示した。結晶構造におけるCu²⁺をH⁺に置き換えた系について求めた分子軌道についてみると、HOMOのエネルギーは-3.62eV (100番目)、LUMOのエネルギーは-2.81eV (101番目)となっており、銅(II)錯体の場合に比してかなり高かった。また、銅(II)錯体の場合と同様に、これよりもエネルギー準位の低いいくつかの軌道において芳香環-芳香環相互作用の結果と考えられる軌道が見いだされた。この中でも、第83番目の軌道(-8.23eV)においては特に電子密度分布の高い結合性軌道が存在し、これは[Cu(bpy)(L-Trp)(H₂O)]⁺における第82番目の軌道に対応するものと考えられる(図6-7)。一方、構造最適化を行なった系において同様にCu²⁺をH⁺に置き換えた系についてのHOMOのエネルギーは-4.09eV(100番目)、LUMOのエネルギーは-2.96eV(101番目)となっていた。この系においても、これよりもエネルギー準位の低いいくつかの軌道において芳香環-芳香環相互作用の結果と考えられるいくつかの軌道が見いだされた。この中でも、第84番目の軌道(-8.08eV)においては特に電子密度分布の高い結合性軌道が存在しており、これは先の第83番目の軌道に対応するものと考えられる(図6-8)。

6.5 考察

6.5.1 結晶構造と最適化構造

銅(II)錯体[Cu(bpy)(L-Trp)(H₂O)]⁺について構造最適化した構造は結晶構造とほとんど同じ構造であった。金属との配位結合距離についてみると軸配位子との間の距離だけが比較的大きく変化していたが、平面配位子との距離はほとんど同じであった。軸配位子における大きな変異はその結合性の違いもあるが、結晶中でのさまざまな影響を受けているカルボニル酸素と、孤立系で配位以外に束縛を受けていない水の酸素との違いがあり、その結果より自由な環境に置かれている最適化構造の方がより長い結合距離になったものと考えられる。表6-4から明らかかなように、その他の結合距離に関してはほとんど変化していなかった。次に芳香環スタッキングについてみてみると、結晶構造において3.67Åであった平均平面間距離は3.42Åとなり、構造最適化によって若干ちぢまった。図6-1、図6-2から明らかかなようにこれに伴ってアミノ酸の α -炭素周辺のひずみが大きくなっている。

構造最適化した系における平均平面間距離が、結晶構造における3.67Åよりも小さくなったことは、結晶中では周辺分子との分子間相互作用が働いているのに対して、構造最適化においてはその効果がなくなった結果と考えられる。このことは全エネルギーの比較において最適化構造の方がより安定化していることから明らかである(表6-3)。

6.5.2 分子内芳香環スタッキングにおける分子軌道

計算により明らかになった分子軌道のうち、[Cu(bpy)(L-Trp)(H₂O)]⁺(結晶構造)系における第82番目、第105番目の分子軌道の図を、[Cu(bpy)(L-Trp)(H₂O)]⁺(最適化構造)系における第80番目、第108番目の分子軌道の図を、[Cu(bpy)(L-Trp)(H₂O)]⁺(結晶構造)系のCu²⁺をH⁺に置き換えた系における第83番目の分子軌道の図を、また[Cu(bpy)(L-Trp)(H₂O)]⁺(最適化構造)系のCu²⁺をH⁺に置き換えた系における第84番目の分子軌道の図をそれぞれ図6-3~8に示した。また、それぞれの軌道に対応するMulliken軌道電荷分布の表を表6-6~11に示した。

[Cu(bpy)(L-Trp)(H₂O)]⁺(結晶構造)系においては82番目の軌道(-13.9eV(α-spin), -13.9eV(β-spin))において、特に電子密度分布の高い芳香環同士の間での結合性軌道が存在していることが明らかとなった。この軌道について各原子上の電子の分布をくわしく検討したところ、表6-6に示すようにbpy環のp_y軌道とindole環のp_y軌道上に多く分布していた。これらの軌道のうち、bpy環のp_y軌道は芳香環平面に対して垂直方向の広がりを持つ軌道である。このような分子軌道の存在は、高精度の計算により初めて示されたものであり、芳香環スタッキングの一つの推進力として軌道間相互作用が存在したことを示唆するものである。[Cu(bpy)(L-Trp)(H₂O)]⁺(結晶構造)系では、さらに、105番目の軌道(-10.4eV(α-spin), -10.1eV(β-spin))において、金属-芳香環の間にも結合性軌道が存在することが示された。この軌道についても詳細に検討すると(表6-7)、芳香環の各原子上だけでなく、銅原子上にも電子の分布が確認され、さらに、銅原子のd軌道上にも分布していることが判明した。従来よりこのような相互作用の存在はX線結晶構造解析^{2a,4,23)}あるいはNMRスペクトル²⁴⁾、ESRスペクトル²⁵⁾から示唆されていたが、その実体は未解決の状態であった。本研究では精度の高い分子軌道計算によって銅(II)-芳香環間の結合性軌道の存在が初めて理論的にも裏付けられたことになる。一方、[Cu(bpy)(L-Trp)(H₂O)]⁺(最適化構造)系では、80番目の軌道(-13.6eV(α-spin), -13.6eV(β-spin))において、芳香環同士の間特に電子密度分布の高い結合性軌道が存在していることが明らかとなった。この軌道についての各原子上の電子は、[Cu(bpy)(L-Trp)(H₂O)]⁺(結晶構造)系と同様に表6-8に示すようにbpy環のp_y軌道とindole環のp_y軌道上に多く分布していることが明らかとなった。[Cu(bpy)(L-Trp)(H₂O)]⁺の構造最適化を行なった系では、さらに、108番目の軌道(-9.73eV(α-spin), -9.67eV(β-spin))において、金属-芳香環の間にも結合性軌道が見いだされた(表6-9)。これらの知見は最適化構造だけでなく、結晶構造においても結合性の軌道が見られたという点でも非常に興味深い。

同様に、[Cu(bpy)(L-Trp)(H₂O)]⁺(結晶構造)系のCu²⁺をH⁺に置き換えて計算した系においても、第83番目の軌道(-8.23eV)において特に電子密度分布の高い結合性軌道が存在していた。この軌道についての電子は、表6-10に示すようにbpy環のp_y軌道とindole環のp_y軌道上に多く分布していた。これらの軌道のうち、bpy環

のp_y軌道は芳香環平面に対して垂直方向の広がりを持つ軌道である。一方、[Cu(bpy)(L-Trp)(H₂O)]⁺(最適化構造)系のCu²⁺をH⁺に置き換えて計算した系では、84番目の軌道(-8.04eV)において、芳香環同士の間特に電子密度分布の高い結合性軌道が存在していることが明らかとなった。これは先の第83番目の軌道に対応するものと考えられる。この軌道についての電子は、表6-11に示すようにbpy環のp_y軌道とindole環のp_y軌道上に多く分布していた。このような分子軌道の存在は、芳香環スタッキングの一つの推進力として軌道間相互作用が存在したことを示している。この結果は高精度の計算により初めて明らかにされた知見であり、非常に興味深い。

本章においてはこれまで困難とされてきた金属錯体のような多電子系において、密度汎関数法を用いることによって高精度な分子軌道計算を行なうことができた。これによって、これまでに様々な手法によってその存在が示唆されてきたスタッキング相互作用について理論的な証明を行なうと共に、これまで推定の域を脱していなかった金属-芳香環相互作用の存在についての理論的な裏付けを初めて示すことができた。金属-芳香環相互作用は、生体系においてもこれまでによく知られている非共有性相互作用の新しい形態の一つとして注目すべき相互作用であり、特に電子伝達タンパク質などにおいて重要な役割を担っている可能性があると考えられる。

表6-1 各種の計算法において考慮されるエネルギー項とその信頼性の比較

| 項 | 静電法 | HF | Post-HF | DFT |
|-----------------|-----|----|---------|-----|
| 運動エネルギー | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 静電エネルギー | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 交換相互作用 エネルギー | × | ◎ | ◎ | ○ |
| 相関相互作用 エネルギー | × | × | ○ | ○ |

◎：完全に考慮されており信頼性はきわめて高い
○：近似的に考慮されており信頼性がある
×：全く考慮されていない

表6-2 計算に用いた各原子についての基底関数
-DZVPレベルの短縮ガウス型軌道関数及び補助関数(A1)-

| atom | DZVP | A1 |
|---------|----------------|----------|
| H | (41/1) | (4) |
| C, N, O | (721/51/1) | (7/3/3) |
| Cu | (63321/531/41) | (10/5/5) |

表6-3 計算の結果得られたエネルギーの値

| System | [Cu(bpy)(L-Trp)(H ₂ O)] ⁺ | | [H(bpy)(L-Trp)(H ₂ O)] | |
|-----------------------|---|------------|-----------------------------------|------------|
| | exp. | opt. | exp. | opt. |
| Total energy | -2897.8254 | -2898.2455 | -1257.9625 | -1258.3579 |
| Energy contributions: | | | | |
| One-electron | -11389.867 | -11235.304 | -7302.4714 | -7174.1424 |
| Electron repulsion | 5007.1434 | 4929.6601 | 3409.9734 | 3345.1703 |
| Exchange-correlation | -243.25295 | -241.89793 | -176.35038 | -174.99275 |
| Nuclear repulsion | 3728.1508 | 3649.2961 | 2810.8858 | 2745.6070 |

注：exp.、opt. はそれぞれ、結晶構造、最適化構造のそれぞれに関するデータを示す
また、単位はすべて a.u. である

表6-4 [Cu(bpy)(L-Trp)(H₂O)]⁺の結晶構造(exp.)および最適化構造(opt.)
における結合距離の比較とその誤差

| Bond | exp. | opt. | diff. | error / % |
|-------------|-------|-------|--------|-----------|
| Cu-O(1) | 2.005 | 1.988 | -0.017 | 0.85 |
| Cu-O(2') | 2.224 | 2.425 | 0.201 | 9.04 |
| Cu-N(1) | 2.015 | 2.044 | 0.029 | 1.44 |
| Cu-N(2) | 1.966 | 2.024 | 0.058 | 2.95 |
| Cu-N(3) | 1.989 | 2.062 | 0.073 | 3.67 |
| O(1)-C(11) | 1.270 | 1.321 | 0.051 | 4.02 |
| O(2)-C(11) | 1.244 | 1.235 | -0.009 | 0.72 |
| N(1)-C(1) | 1.336 | 1.347 | 0.011 | 0.82 |
| N(1)-C(5) | 1.347 | 1.364 | 0.017 | 1.26 |
| N(2)-C(6) | 1.365 | 1.359 | -0.006 | 0.44 |
| N(2)-C(10) | 1.332 | 1.364 | 0.032 | 2.40 |
| N(3)-C(12) | 1.453 | 1.500 | 0.047 | 3.23 |
| N(4)-C(20) | 1.345 | 1.389 | 0.044 | 3.27 |
| N(4)-C(21) | 1.377 | 1.389 | 0.012 | 0.87 |
| C(1)-C(2) | 1.386 | 1.399 | 0.013 | 0.94 |
| C(2)-C(3) | 1.345 | 1.402 | 0.057 | 4.24 |
| C(3)-C(4) | 1.374 | 1.400 | 0.026 | 1.89 |
| C(4)-C(5) | 1.384 | 1.404 | 0.020 | 1.45 |
| C(5)-C(6) | 1.492 | 1.486 | -0.006 | 0.40 |
| C(6)-C(7) | 1.364 | 1.404 | 0.040 | 2.93 |
| C(7)-C(8) | 1.372 | 1.401 | 0.029 | 2.11 |
| C(8)-C(9) | 1.382 | 1.402 | 0.020 | 1.45 |
| C(9)-C(10) | 1.390 | 1.400 | 0.010 | 0.72 |
| C(11)-C(12) | 1.530 | 1.547 | 0.017 | 1.11 |
| C(12)-C(13) | 1.584 | 1.560 | -0.024 | 1.52 |
| C(13)-C(14) | 1.490 | 1.507 | 0.017 | 1.14 |
| C(14)-C(15) | 1.443 | 1.450 | 0.007 | 0.49 |
| C(14)-C(21) | 1.377 | 1.388 | 0.011 | 0.80 |
| C(15)-C(20) | 1.449 | 1.432 | -0.017 | 1.17 |
| C(15)-C(16) | 1.398 | 1.416 | 0.018 | 1.29 |
| C(16)-C(17) | 1.356 | 1.379 | 0.023 | 1.70 |
| C(17)-C(18) | 1.408 | 1.419 | 0.011 | 0.78 |
| C(18)-C(19) | 1.394 | 1.400 | 0.006 | 0.43 |
| C(19)-C(20) | 1.404 | 1.405 | 0.001 | 0.07 |
| Average | - | - | 0.024 | 1.81 |

表6-5 [Cu(bpy)(L-Trp)(H₂O)]⁺の結晶構造(exp.)および最適化構造(opt.)
における結合角の比較とその誤差

| Angle | exp. | opt. | diff. | error / % |
|------------------|-------|-------|-------|-----------|
| O(1)-Cu-O(2') | 92.8 | 80.3 | -12.5 | 13.47 |
| O(1)-Cu-N(1) | 156.7 | 169.8 | 13.1 | 8.36 |
| O(1)-Cu-N(2) | 93.5 | 92.6 | -0.9 | 0.96 |
| O(1)-Cu-N(3) | 82.6 | 80.6 | -2.0 | 2.42 |
| O(2')-Cu-N(1) | 109.8 | 107.9 | -1.9 | 1.73 |
| O(2')-Cu-N(2) | 89.9 | 97.1 | 7.2 | 8.01 |
| O(2')-Cu-N(3) | 94.3 | 90.3 | -4.0 | 4.24 |
| N(1)-Cu-N(2) | 81.3 | 80.5 | -0.8 | 0.98 |
| N(1)-Cu-N(3) | 100.8 | 105.0 | 4.2 | 4.17 |
| N(2)-Cu-N(3) | 174.3 | 169.0 | -5.3 | 3.04 |
| Cu-O(1)-C(11) | 113.4 | 113.4 | 0 | 0 |
| Cu-N(1)-C(1) | 127.9 | 126.2 | -1.7 | 1.33 |
| Cu-N(1)-C(5) | 113.8 | 114.1 | 0.3 | 0.26 |
| C(1)-N(1)-C(5) | 117.8 | 119.3 | 1.5 | 1.27 |
| Cu-N(2)-C(6) | 116.0 | 115.4 | -0.6 | 0.52 |
| Cu-N(2)-C(10) | 126.4 | 124.3 | -2.1 | 1.66 |
| C(6)-N(2)-C(10) | 117.5 | 120.2 | 2.7 | 2.30 |
| Cu-N(3)-C(12) | 107.6 | 107.1 | -0.5 | 0.46 |
| C(20)-N(4)-C(21) | 111.5 | 109.0 | -2.5 | 2.24 |
| N(1)-C(1)-C(2) | 122.4 | 123.0 | 0.6 | 0.49 |
| C(1)-C(2)-C(3) | 119.1 | 118.2 | -0.9 | 0.76 |
| C(2)-C(3)-C(4) | 120.1 | 119.0 | -1.1 | 0.92 |
| C(3)-C(4)-C(5) | 118.3 | 119.6 | 1.3 | 1.10 |
| N(1)-C(5)-C(4) | 122.1 | 120.8 | -1.3 | 1.06 |
| N(1)-C(5)-C(6) | 115.0 | 115.0 | 0 | 0 |
| C(4)-C(5)-C(6) | 122.8 | 124.2 | 1.4 | 1.14 |
| N(2)-C(6)-C(5) | 112.9 | 114.5 | 1.6 | 1.42 |
| N(2)-C(6)-C(7) | 121.4 | 120.7 | -0.7 | 0.58 |
| C(5)-C(6)-C(7) | 125.6 | 124.8 | -0.8 | 0.64 |
| C(6)-C(7)-C(8) | 121.2 | 119.3 | -1.9 | 1.57 |
| C(7)-C(8)-C(9) | 117.8 | 119.2 | 1.4 | 1.19 |
| C(8)-C(9)-C(10) | 118.7 | 118.6 | -0.1 | 0.08 |

表6-5 (続)

| | | | | |
|-------------------|-------|-------|--------|------|
| N(2)-C(10)-C(9) | 123.3 | 122.0 | -1.3 | 1.05 |
| O(1)-C(11)-O(2) | 125.1 | 123.0 | -2.1 | 1.68 |
| O(1)-C(11)-C(12) | 116.4 | 116.1 | -0.3 | 0.26 |
| O(2)-C(11)-C(12) | 118.5 | 120.8 | 2.3 | 1.94 |
| N(3)-C(12)-C(11) | 110.6 | 108.5 | -2.1 | 1.90 |
| N(3)-C(12)-C(13) | 112.4 | 110.7 | -1.7 | 1.51 |
| C(11)-C(12)-C(13) | 108.6 | 112.6 | 4.0 | 3.68 |
| C(12)-C(13)-C(14) | 115.7 | 114.8 | -0.9 | 0.78 |
| C(13)-C(14)-C(15) | 128.7 | 128.7 | 0 | 0 |
| C(13)-C(14)-C(21) | 123.4 | 125.1 | 1.7 | 1.38 |
| C(15)-C(14)-C(21) | 107.9 | 106.2 | -1.7 | 1.58 |
| C(14)-C(15)-C(16) | 137.1 | 134.0 | -3.1 | 2.26 |
| C(14)-C(15)-C(20) | 105.4 | 107.2 | 1.8 | 1.71 |
| C(16)-C(15)-C(20) | 117.6 | 118.7 | 1.1 | 0.94 |
| C(15)-C(16)-C(17) | 121.3 | 118.9 | -2.4 | 1.98 |
| C(16)-C(17)-C(18) | 122.1 | 121.3 | -0.8 | 0.66 |
| C(17)-C(18)-C(19) | 118.4 | 121.1 | 2.7 | 2.28 |
| C(18)-C(19)-C(20) | 120.7 | 117.5 | -3.2 | 2.65 |
| N(4)-C(20)-C(15) | 107.1 | 107.4 | 0.3 | 0.28 |
| N(4)-C(20)-C(19) | 133.2 | 130.2 | -3.0 | 2.25 |
| C(15)-C(20)-C(19) | 119.7 | 122.5 | 2.8 | 2.34 |
| N(4)-C(21)-C(14) | 108.1 | 110.1 | 2.0 | 1.85 |
| Average | | | -0.189 | 1.91 |

表6-6 [Cu(bpy)(L-Trp)(H₂O)]⁺ (結晶構造) における第82番目の分子軌道についてのMulliken軌道電荷分布 (α スピン、 β スピン)

a) α スピン

| atom | total | net | s | p(x,y,z) | | | | d(xx,yy,zz,xy,xz,yz) | | | | |
|-------------|-------|-------|-------------|-------------|-------------|-------------|------|----------------------|------|------|------|------|
| bpy ring | | | | | | | | | | | | |
| N(1) | 0.058 | 0.942 | 0.00 | 0.00 | 0.05 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(1) | 0.056 | 0.944 | 0.00 | 0.00 | 0.05 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(2) | 0.033 | 0.967 | 0.00 | 0.00 | 0.03 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(3) | 0.028 | 0.972 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(4) | 0.016 | 0.984 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(5) | 0.007 | 0.993 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(6) | 0.100 | 0.900 | 0.00 | 0.00 | 0.10 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(7) | 0.064 | 0.936 | 0.00 | 0.00 | 0.06 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(8) | 0.049 | 0.951 | 0.00 | 0.00 | 0.04 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(9) | 0.059 | 0.941 | 0.00 | 0.00 | 0.06 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(10) | 0.107 | 0.893 | 0.00 | 0.00 | 0.10 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| N(2) | 0.195 | 0.805 | 0.00 | 0.00 | 0.19 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| indole ring | | | | | | | | | | | | |
| C(14) | 0.007 | 0.993 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(15) | 0.005 | 0.995 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(16) | 0.002 | 0.998 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(17) | 0.001 | 0.999 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(18) | 0.001 | 0.999 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(19) | 0.005 | 0.995 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(20) | 0.021 | 0.979 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| N(4) | 0.052 | 0.948 | 0.00 | 0.00 | 0.05 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(21) | 0.017 | 0.983 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Cu | | | | | | | | | | | | |
| Cu | 0.010 | 0.990 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| amino acid | | | | | | | | | | | | |
| N(3) | 0.005 | 0.995 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(11) | 0.008 | 0.992 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(12) | 0.003 | 0.997 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(13) | 0.003 | 0.997 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| O(1) | 0.012 | 0.988 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| O(2) | 0.007 | 0.993 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| O(2') | 0.048 | 0.952 | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |

表6-6 (続)

b) β スピン

| atom | total | net | s | p(x,y,z) | | | | d(xx,yy,zz,xy,xz,yz) | | | | |
|-------------|-------|-------|-------------|-------------|-------------|-------------|------|----------------------|------|------|------|------|
| bpy ring | | | | | | | | | | | | |
| N(1) | 0.055 | 0.945 | 0.00 | 0.00 | 0.05 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(1) | 0.055 | 0.945 | 0.00 | 0.00 | 0.05 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(2) | 0.033 | 0.967 | 0.00 | 0.00 | 0.03 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(3) | 0.029 | 0.971 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(4) | 0.016 | 0.984 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(5) | 0.007 | 0.993 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(6) | 0.100 | 0.900 | 0.00 | 0.00 | 0.10 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(7) | 0.065 | 0.935 | 0.00 | 0.00 | 0.06 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(8) | 0.049 | 0.951 | 0.00 | 0.00 | 0.05 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(9) | 0.059 | 0.941 | 0.00 | 0.00 | 0.06 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(10) | 0.105 | 0.895 | 0.00 | 0.00 | 0.10 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| N(2) | 0.186 | 0.814 | 0.00 | 0.00 | 0.18 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| indole ring | | | | | | | | | | | | |
| C(14) | 0.007 | 0.993 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(15) | 0.005 | 0.995 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(16) | 0.004 | 0.996 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(17) | 0.002 | 0.998 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(18) | 0.002 | 0.998 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(19) | 0.007 | 0.993 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(20) | 0.022 | 0.978 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| N(4) | 0.052 | 0.948 | 0.00 | 0.00 | 0.05 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(21) | 0.016 | 0.984 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Cu | | | | | | | | | | | | |
| Cu | 0.010 | 0.990 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| amino acid | | | | | | | | | | | | |
| N(3) | 0.007 | 0.993 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(11) | 0.010 | 0.990 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(12) | 0.004 | 0.996 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(13) | 0.004 | 0.996 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| O(1) | 0.017 | 0.983 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| O(2) | 0.008 | 0.992 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| O(2') | 0.045 | 0.955 | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |

表6-7 [Cu(bpy)(L-Trp)(H₂O)]⁺ (結晶構造) における第105番目の分子軌道についてのMulliken軌道電荷分布 (α スピン、 β スピン)

a) α スピン

| atom | total | net | s | p(x,y,z) | | | d(xx,yy,zz,xy,xz,yz) | | | | | |
|-------------|-------|-------|------|-------------|-------------|-------------|----------------------|-------------|-------------|-------------|------|-------------|
| bpy ring | | | | | | | | | | | | |
| N(1) | 0.001 | 0.999 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(1) | 0.000 | 1.000 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(2) | 0.002 | 0.998 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(3) | 0.001 | 0.999 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(4) | 0.001 | 0.999 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(5) | 0.004 | 0.996 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(6) | 0.002 | 0.998 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(7) | 0.022 | 0.978 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(8) | 0.027 | 0.973 | 0.00 | 0.00 | 0.03 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(9) | 0.001 | 0.999 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(10) | 0.022 | 0.978 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| N(2) | 0.021 | 0.979 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| indole ring | | | | | | | | | | | | |
| C(14) | 0.018 | 0.982 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(15) | 0.013 | 0.987 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(16) | 0.004 | 0.996 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(17) | 0.002 | 0.998 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(18) | 0.005 | 0.995 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(19) | 0.011 | 0.989 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(20) | 0.007 | 0.993 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| N(4) | 0.006 | 0.994 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(21) | 0.004 | 0.996 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Cu | 0.701 | 0.299 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.09 | 0.07 | 0.01 | 0.40 | 0.00 | 0.12 |
| amino acid | | | | | | | | | | | | |
| N(3) | 0.022 | 0.978 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(11) | 0.013 | 0.987 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(12) | 0.007 | 0.993 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(13) | 0.008 | 0.992 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| O(1) | 0.014 | 0.986 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| O(2) | 0.036 | 0.964 | 0.00 | 0.00 | 0.03 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| O(2') | 0.014 | 0.986 | 0.00 | 0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |

表6-7 (続)

b) β スピン

| atom | total | net | s | p(x,y,z) | | | d(xx,yy,zz,xy,xz,yz) | | | | | |
|-------------|-------|-------|------|----------|-------------|------|----------------------|-------------|-------------|-------------|------|-------------|
| bpy ring | | | | | | | | | | | | |
| N(1) | 0.004 | 0.996 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(1) | 0.030 | 0.970 | 0.00 | 0.00 | 0.03 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(2) | 0.041 | 0.959 | 0.00 | 0.00 | 0.04 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(3) | 0.001 | 0.999 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(4) | 0.045 | 0.955 | 0.00 | 0.00 | 0.04 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(5) | 0.032 | 0.968 | 0.00 | 0.00 | 0.03 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(6) | 0.017 | 0.983 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(7) | 0.065 | 0.935 | 0.00 | 0.00 | 0.07 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(8) | 0.007 | 0.993 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(9) | 0.037 | 0.963 | 0.00 | 0.00 | 0.04 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(10) | 0.070 | 0.930 | 0.00 | 0.00 | 0.07 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| N(2) | 0.002 | 0.998 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| indole ring | | | | | | | | | | | | |
| C(14) | 0.028 | 0.972 | 0.00 | 0.00 | 0.03 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(15) | 0.021 | 0.979 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(16) | 0.006 | 0.994 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(17) | 0.002 | 0.998 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(18) | 0.016 | 0.984 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(19) | 0.017 | 0.983 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(20) | 0.003 | 0.997 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| N(4) | 0.009 | 0.991 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(21) | 0.004 | 0.996 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Cu | 0.494 | 0.506 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.07 | 0.06 | 0.00 | 0.20 | 0.00 | 0.16 |
| amino acid | | | | | | | | | | | | |
| N(3) | 0.008 | 0.992 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(11) | 0.004 | 0.996 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(12) | 0.002 | 0.998 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(13) | 0.002 | 0.998 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| O(1) | 0.006 | 0.994 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| O(2) | 0.017 | 0.983 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| O(2') | 0.003 | 0.997 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |

表6-8 [Cu(bpy)(L-Trp)(H₂O)]⁺ (最適化構造) における第80番目の分子軌道についてのMulliken軌道電荷分布 (α スピン, β スピン)

a) α スピン

| atom | total | net | s | p(x,y,z) | | | d(xx,yy,zz,xy,xz,yz) | | | | | |
|-------------|-------|-------|------|-------------|-------------|-------------|----------------------|------|------|------|------|------|
| bpy ring | | | | | | | | | | | | |
| N(1) | 0.038 | 0.962 | 0.00 | 0.00 | 0.04 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(1) | 0.031 | 0.969 | 0.00 | 0.00 | 0.03 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(2) | 0.016 | 0.984 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(3) | 0.010 | 0.990 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(4) | 0.006 | 0.994 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(5) | 0.005 | 0.995 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(6) | 0.043 | 0.957 | 0.00 | 0.00 | 0.04 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(7) | 0.027 | 0.973 | 0.00 | 0.00 | 0.03 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(8) | 0.024 | 0.976 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(9) | 0.028 | 0.972 | 0.00 | 0.00 | 0.03 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(10) | 0.051 | 0.949 | 0.00 | 0.00 | 0.05 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| N(2) | 0.103 | 0.897 | 0.00 | 0.00 | 0.10 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| indole ring | | | | | | | | | | | | |
| C(14) | 0.047 | 0.953 | 0.00 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(15) | 0.051 | 0.949 | 0.00 | 0.03 | 0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(16) | 0.020 | 0.980 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(17) | 0.029 | 0.971 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(18) | 0.030 | 0.970 | 0.00 | 0.03 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(19) | 0.046 | 0.954 | 0.00 | 0.04 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(20) | 0.067 | 0.933 | 0.00 | 0.04 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| N(4) | 0.071 | 0.929 | 0.00 | 0.01 | 0.06 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(21) | 0.032 | 0.968 | 0.00 | 0.01 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Cu | | | | | | | | | | | | |
| Cu | 0.008 | 0.992 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| amino acid | | | | | | | | | | | | |
| N(3) | 0.027 | 0.973 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(11) | 0.013 | 0.987 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(12) | 0.013 | 0.987 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(13) | 0.062 | 0.938 | 0.00 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| O(1) | 0.016 | 0.984 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| O(2) | 0.009 | 0.991 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| O(2') | 0.001 | 0.999 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |

表6-8 (続)

b) β スピン

| atom | total | net | s | p(x,y,z) | | | d(xx,yy,zz,xy,xz,yz) | | | | | |
|-------------|-------|-------|------|-------------|-------------|-------------|----------------------|------|------|------|------|------|
| bpy ring | | | | | | | | | | | | |
| N(1) | 0.056 | 0.944 | 0.00 | 0.00 | 0.06 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(1) | 0.047 | 0.953 | 0.00 | 0.00 | 0.05 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(2) | 0.024 | 0.976 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(3) | 0.016 | 0.984 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(4) | 0.010 | 0.990 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(5) | 0.009 | 0.991 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(6) | 0.059 | 0.941 | 0.00 | 0.00 | 0.06 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(7) | 0.037 | 0.963 | 0.00 | 0.00 | 0.03 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(8) | 0.033 | 0.967 | 0.00 | 0.00 | 0.03 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(9) | 0.039 | 0.961 | 0.00 | 0.00 | 0.04 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(10) | 0.073 | 0.927 | 0.00 | 0.00 | 0.07 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| N(2) | 0.141 | 0.859 | 0.00 | 0.00 | 0.13 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| indole ring | | | | | | | | | | | | |
| C(14) | 0.038 | 0.962 | 0.00 | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(15) | 0.041 | 0.959 | 0.00 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(16) | 0.013 | 0.987 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(17) | 0.022 | 0.978 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(18) | 0.022 | 0.978 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(19) | 0.028 | 0.972 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(20) | 0.054 | 0.946 | 0.00 | 0.03 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| N(4) | 0.072 | 0.928 | 0.00 | 0.01 | 0.06 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(21) | 0.031 | 0.969 | 0.00 | 0.01 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Cu | | | | | | | | | | | | |
| Cu | 0.007 | 0.993 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| amino acid | | | | | | | | | | | | |
| N(3) | 0.015 | 0.985 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(11) | 0.007 | 0.993 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(12) | 0.009 | 0.991 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(13) | 0.035 | 0.965 | 0.00 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| O(1) | 0.009 | 0.991 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| O(2) | 0.006 | 0.994 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| O(2') | 0.001 | 0.999 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |

表6-9 [Cu(bpy)(L-Trp)(H₂O)]⁺ (最適化構造) における第108番目の分子軌道
 についてのMulliken軌道電荷分布 (α スピン、 β スピン)

a) α スピン

| atom | total | net | s | p(x,y,z) | | | d(xx,yy,zz,xy,xz,yz) | | | | | |
|-------------|-------|-------|------|-------------|-------------|------|----------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| bpy ring | | | | | | | | | | | | |
| N(1) | 0.009 | 0.991 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(1) | 0.001 | 0.999 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(2) | 0.012 | 0.988 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(3) | 0.009 | 0.991 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(4) | 0.001 | 0.999 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(5) | 0.009 | 0.991 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(6) | 0.013 | 0.987 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(7) | 0.039 | 0.961 | 0.00 | 0.00 | 0.04 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(8) | 0.005 | 0.995 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(9) | 0.022 | 0.978 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(10) | 0.033 | 0.967 | 0.00 | 0.00 | 0.03 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| N(2) | 0.005 | 0.995 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| indole ring | | | | | | | | | | | | |
| C(14) | 0.098 | 0.902 | 0.00 | 0.00 | 0.10 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(15) | 0.094 | 0.906 | 0.00 | 0.00 | 0.09 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(16) | 0.060 | 0.940 | 0.00 | 0.00 | 0.06 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(17) | 0.001 | 0.999 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(18) | 0.043 | 0.957 | 0.00 | 0.00 | 0.04 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(19) | 0.103 | 0.897 | 0.00 | 0.00 | 0.10 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(20) | 0.034 | 0.966 | 0.00 | 0.00 | 0.03 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| N(4) | 0.039 | 0.961 | 0.00 | 0.00 | 0.04 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(21) | 0.021 | 0.979 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Cu | 0.193 | 0.807 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.01 | 0.11 | 0.01 | 0.03 |
| amino acid | | | | | | | | | | | | |
| N(3) | 0.005 | 0.995 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(11) | 0.003 | 0.997 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(12) | 0.012 | 0.988 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(13) | 0.009 | 0.991 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| O(1) | 0.028 | 0.972 | 0.00 | 0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| O(2) | 0.010 | 0.990 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| O(2') | 0.075 | 0.925 | 0.00 | 0.04 | 0.03 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |

表6-9 (続)

b) β スピン

| atom | total | net | s | p(x,y,z) | | | d(xx,yy,zz,xy,xz,yz) | | | | | |
|-------------|-------|-------|------|-------------|-------------|-------------|----------------------|------|------|-------------|-------------|-------------|
| bpy ring | | | | | | | | | | | | |
| N(1) | 0.010 | 0.990 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(1) | 0.002 | 0.998 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(2) | 0.004 | 0.996 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(3) | 0.011 | 0.989 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(4) | 0.001 | 0.999 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(5) | 0.004 | 0.996 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(6) | 0.005 | 0.995 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(7) | 0.020 | 0.980 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(8) | 0.005 | 0.995 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(9) | 0.008 | 0.992 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(10) | 0.019 | 0.981 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| N(2) | 0.003 | 0.997 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| indole ring | | | | | | | | | | | | |
| C(14) | 0.122 | 0.878 | 0.00 | 0.00 | 0.12 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(15) | 0.120 | 0.880 | 0.00 | 0.00 | 0.12 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(16) | 0.080 | 0.920 | 0.00 | 0.00 | 0.08 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(17) | 0.002 | 0.998 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(18) | 0.049 | 0.951 | 0.00 | 0.00 | 0.05 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(19) | 0.121 | 0.879 | 0.00 | 0.00 | 0.12 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(20) | 0.038 | 0.962 | 0.00 | 0.00 | 0.03 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| N(4) | 0.048 | 0.952 | 0.00 | 0.00 | 0.05 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(21) | 0.027 | 0.973 | 0.00 | 0.00 | 0.03 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Cu | 0.175 | 0.825 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.12 | 0.02 | 0.02 |
| amino acid | | | | | | | | | | | | |
| N(3) | 0.004 | 0.996 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(11) | 0.004 | 0.996 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(12) | 0.017 | 0.983 | 0.00 | 0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(13) | 0.011 | 0.989 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| O(1) | 0.041 | 0.959 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.04 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| O(2) | 0.004 | 0.996 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| O(2') | 0.030 | 0.970 | 0.00 | 0.02 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |

表6-10 [Cu(bpy)(L-Trp)(H₂O)]⁺ (結晶構造) のCu²⁺をH⁺に置き換えた系の分子軌道計算により得られた第83番目の軌道のMulliken軌道電荷分布

| atom | total | net | s | p(x,y,z) | | | d(xx,yy,zz,xy,xz,yz) | | | | | |
|-------------|-------|-------|------|-------------|-------------|-------------|----------------------|------|------|------|------|------|
| bpy ring | | | | | | | | | | | | |
| N(1) | 0.063 | 1.937 | 0.00 | 0.00 | 0.06 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(1) | 0.042 | 1.958 | 0.00 | 0.00 | 0.04 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(2) | 0.196 | 1.804 | 0.00 | 0.00 | 0.20 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(3) | 0.124 | 1.876 | 0.00 | 0.00 | 0.12 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(4) | 0.006 | 1.994 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(5) | 0.145 | 1.855 | 0.00 | 0.00 | 0.14 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(6) | 0.050 | 1.950 | 0.00 | 0.00 | 0.05 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(7) | 0.011 | 1.989 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(8) | 0.130 | 1.870 | 0.00 | 0.00 | 0.13 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(9) | 0.167 | 1.833 | 0.00 | 0.00 | 0.16 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(10) | 0.064 | 1.936 | 0.00 | 0.00 | 0.06 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| N(2) | 0.005 | 1.995 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| indole ring | | | | | | | | | | | | |
| C(14) | 0.012 | 1.988 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(15) | 0.063 | 1.937 | 0.00 | 0.00 | 0.05 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(16) | 0.130 | 1.870 | 0.00 | 0.00 | 0.13 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(17) | 0.164 | 1.836 | 0.00 | 0.00 | 0.15 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(18) | 0.175 | 1.825 | 0.00 | 0.00 | 0.17 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(19) | 0.133 | 1.867 | 0.00 | 0.00 | 0.12 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(20) | 0.029 | 1.971 | 0.00 | 0.00 | 0.03 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| N(4) | 0.110 | 1.890 | 0.00 | 0.00 | 0.11 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(21) | 0.074 | 1.926 | 0.00 | 0.00 | 0.07 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| H | | | | | | | | | | | | |
| H | 0.004 | 1.996 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| amino acid | | | | | | | | | | | | |
| N(3) | 0.001 | 1.999 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(11) | 0.025 | 1.975 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(12) | 0.004 | 1.996 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(13) | 0.004 | 1.996 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| O(1) | 0.019 | 1.981 | 0.00 | 0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| O(2) | 0.038 | 1.962 | 0.01 | 0.03 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| O(2') | 0.000 | 2.000 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |

表6-11 [Cu(bpy)(L-Trp)(H₂O)]⁺ (最適化構造) のCu²⁺をH⁺に置き換えた系の分子軌道計算により得られた第84番目の軌道のMulliken軌道電荷分布

| atom | total | net | s | p(x,y,z) | | | d(xx,yy,zz,xy,xz,yz) | | | | | |
|-------------|-------|-------|------|-------------|-------------|-------------|----------------------|------|------|------|------|------|
| bpy ring | | | | | | | | | | | | |
| N(1) | 0.039 | 1.961 | 0.00 | 0.00 | 0.04 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(1) | 0.049 | 1.951 | 0.00 | 0.00 | 0.05 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(2) | 0.181 | 1.819 | 0.00 | 0.00 | 0.18 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(3) | 0.106 | 1.894 | 0.00 | 0.00 | 0.10 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(4) | 0.004 | 1.996 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(5) | 0.128 | 1.872 | 0.00 | 0.00 | 0.13 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(6) | 0.054 | 1.946 | 0.00 | 0.00 | 0.05 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(7) | 0.017 | 1.983 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(8) | 0.163 | 1.837 | 0.00 | 0.00 | 0.16 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(9) | 0.188 | 1.812 | 0.00 | 0.00 | 0.18 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(10) | 0.059 | 1.941 | 0.00 | 0.00 | 0.06 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| N(2) | 0.008 | 1.992 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| indole ring | | | | | | | | | | | | |
| C(14) | 0.015 | 1.985 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(15) | 0.049 | 1.951 | 0.00 | 0.00 | 0.04 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(16) | 0.119 | 1.881 | 0.00 | 0.00 | 0.12 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(17) | 0.155 | 1.845 | 0.00 | 0.00 | 0.14 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(18) | 0.183 | 1.817 | 0.00 | 0.00 | 0.18 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(19) | 0.133 | 1.867 | 0.00 | 0.00 | 0.13 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(20) | 0.025 | 1.975 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| N(4) | 0.138 | 1.862 | 0.00 | 0.00 | 0.14 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(21) | 0.088 | 1.912 | 0.00 | 0.00 | 0.09 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| H | | | | | | | | | | | | |
| H | 0.003 | 1.997 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| amino acid | | | | | | | | | | | | |
| N(3) | 0.004 | 1.996 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(11) | 0.017 | 1.983 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(12) | 0.007 | 1.993 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| C(13) | 0.007 | 1.993 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| O(1) | 0.023 | 1.977 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| O(2) | 0.017 | 1.983 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| O(2') | 0.000 | 2.000 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |

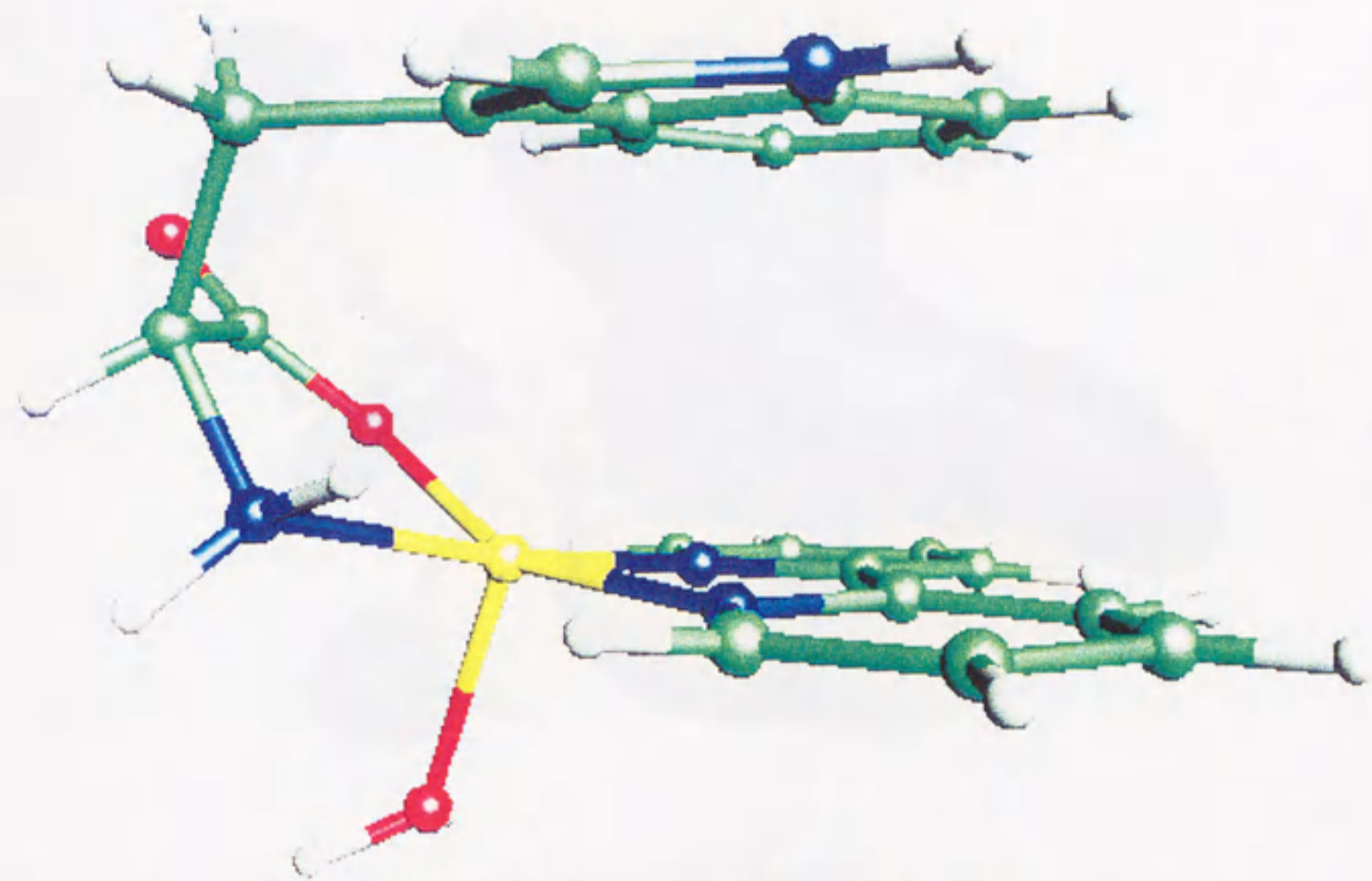


図 6 - 1 [Cu(bpy)(L-Trp)(H₂O)]⁺の初期構造 (結晶構造)

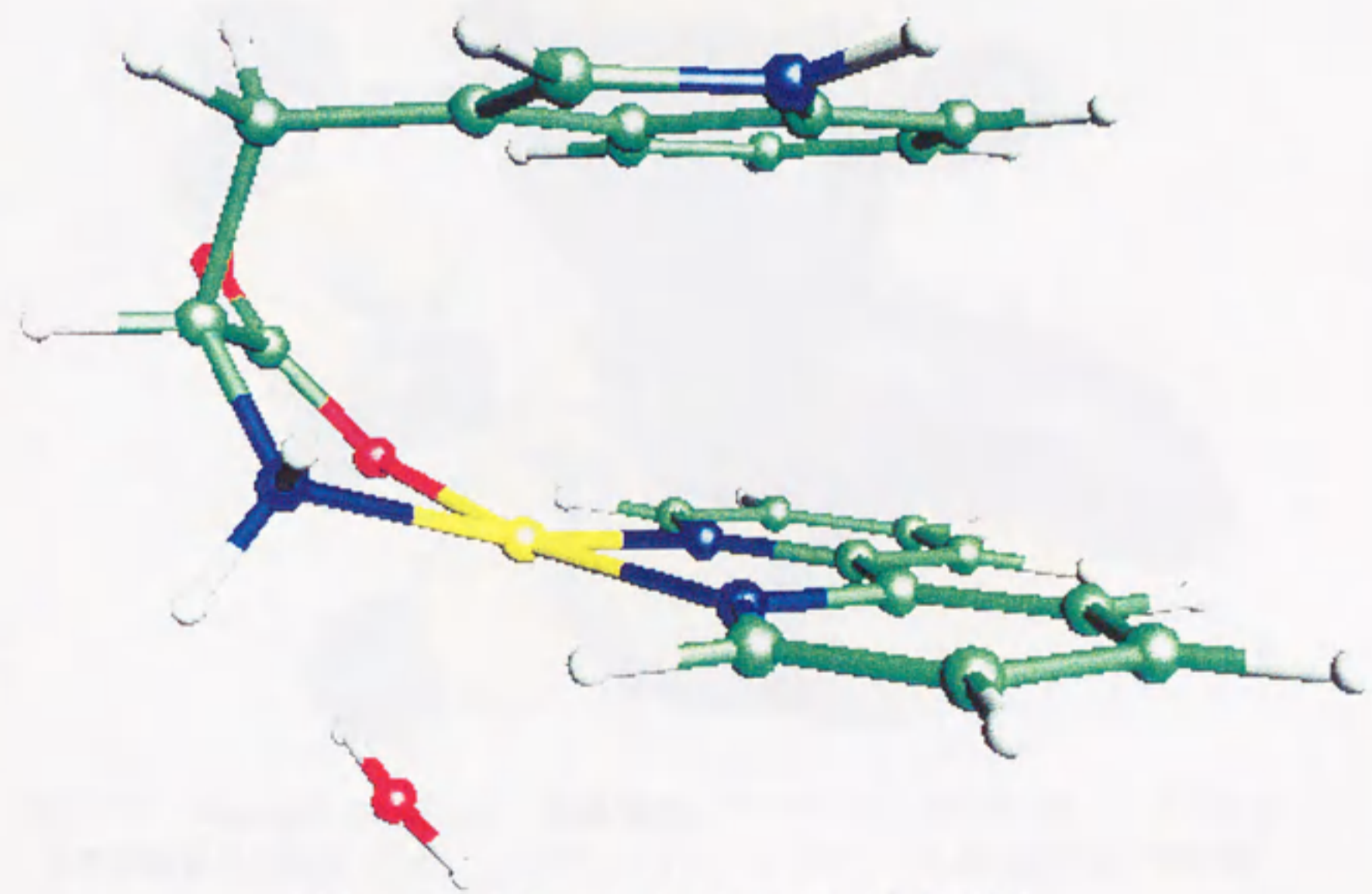


図 6 - 2 [Cu(bpy)(L-Trp)(H₂O)]⁺の最適化構造

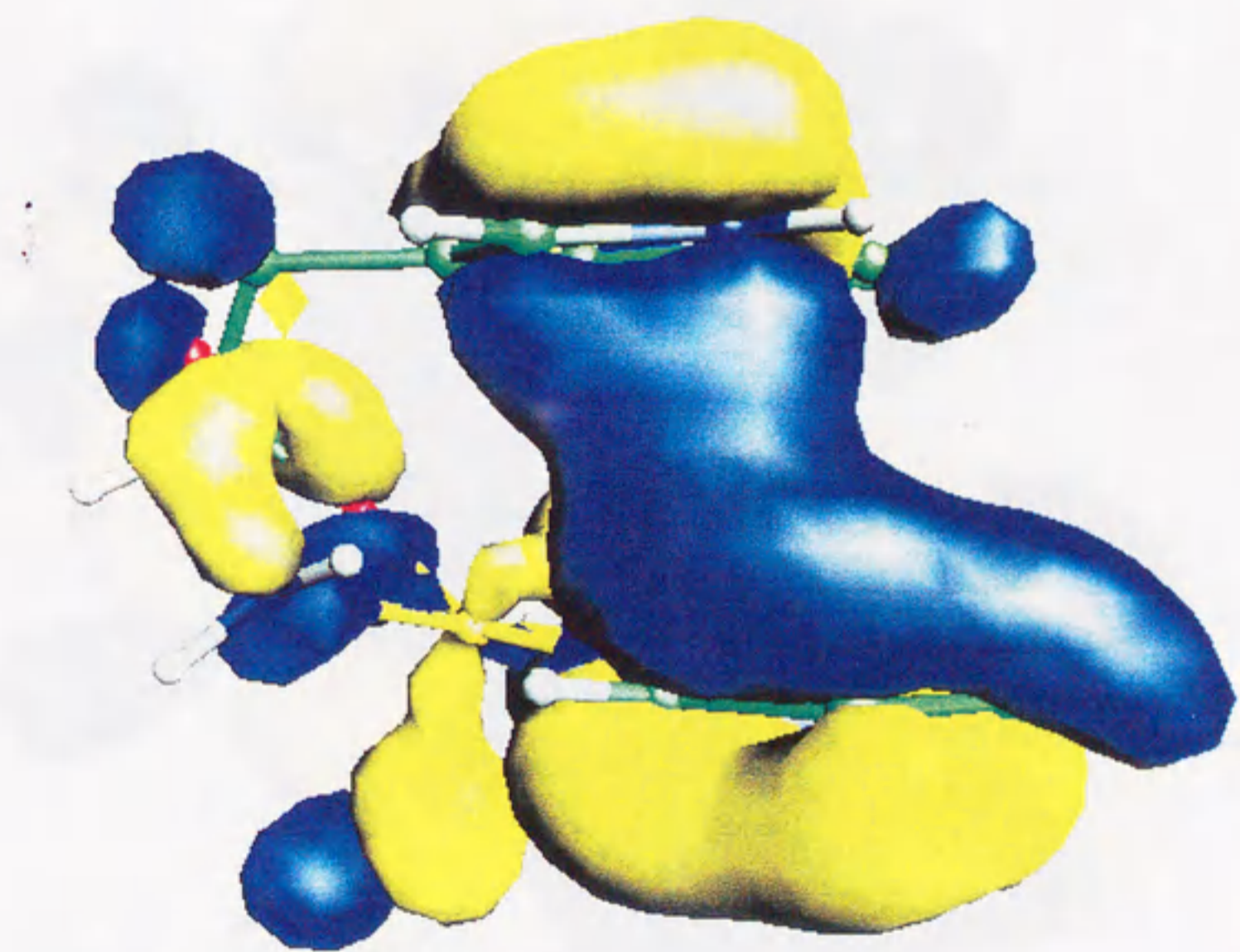
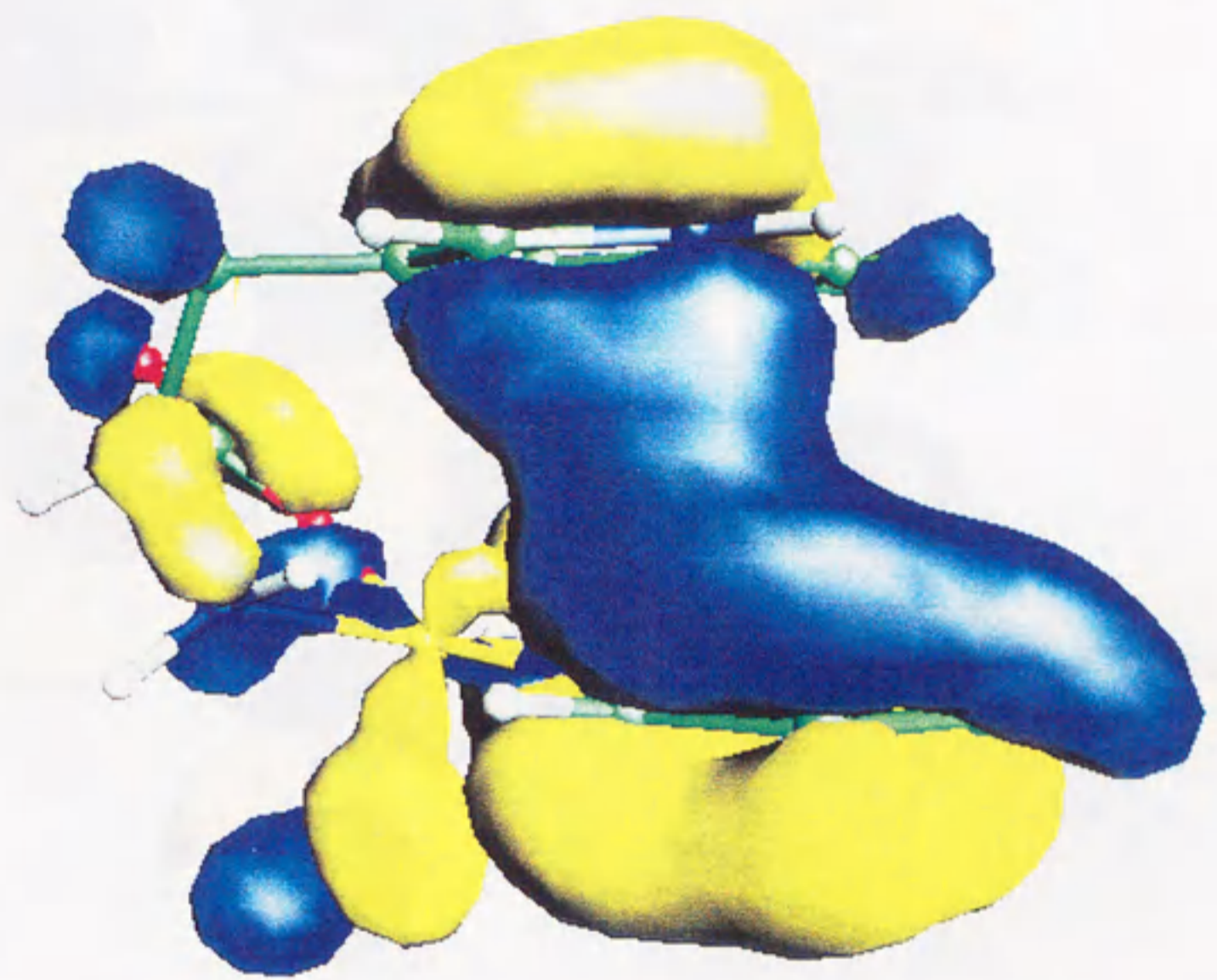


図6-3 [Cu(bpy)(L-Trp)(H₂O)]⁺ (結晶構造) についての分子軌道計算により求められた第82番目の軌道；上図、 α スピン；下図、 β スピン；位相は黄が正、青が負

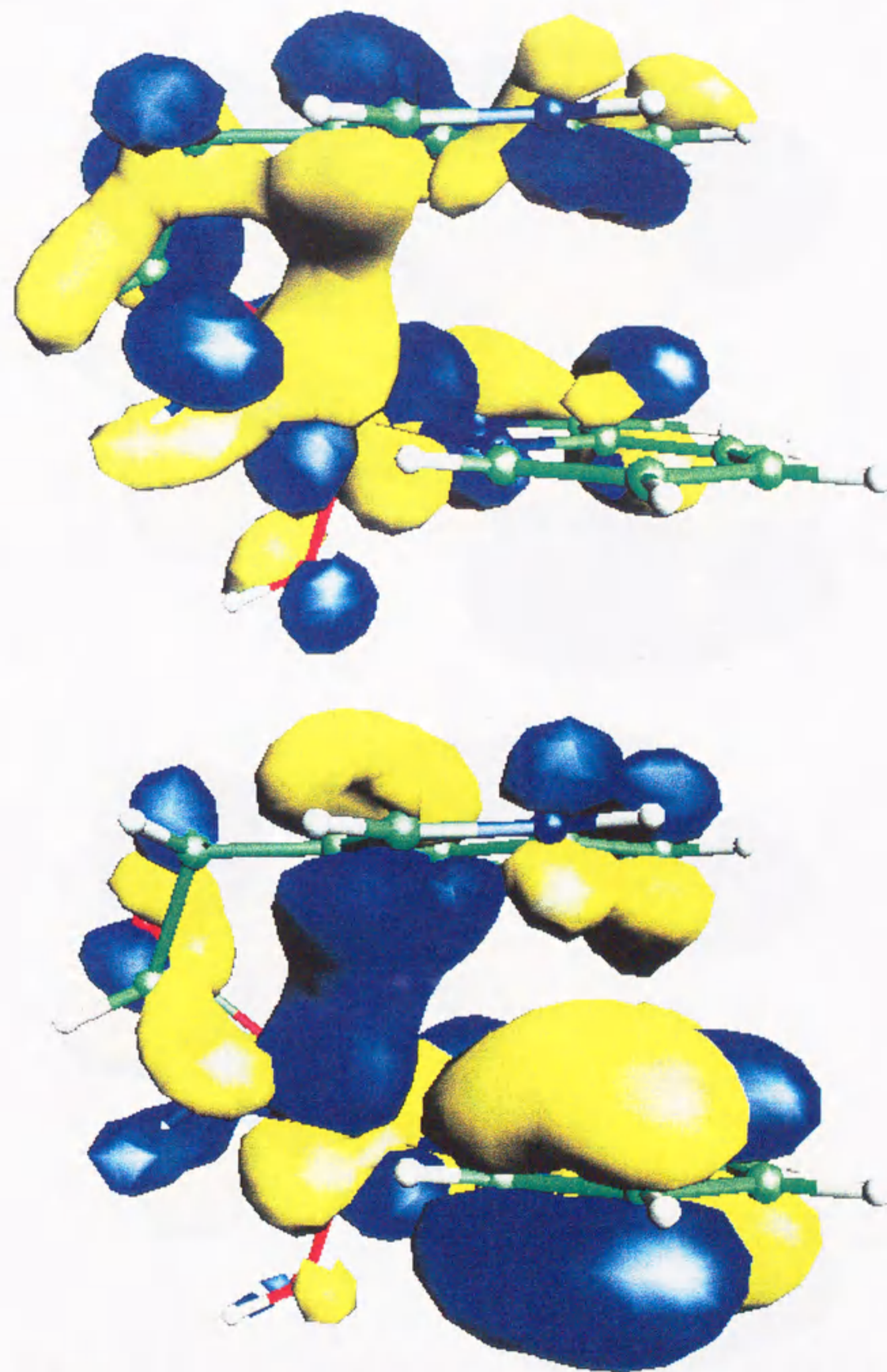


図6-4 [Cu(bpy)(L-Trp)(H₂O)]⁺ (結晶構造) についての分子軌道計算により求められた第105番目の軌道；上図、 α スピン；下図、 β スピン；位相は黄が正、青が負



図6-5 [Cu(bpy)(L-Trp)(H₂O)]⁺ (最適化構造) についての分子軌道計算により求められた第80番目の軌道；上図、 α スピン；下図、 β スピン；位相は黄が正、青が負



図6-6 [Cu(bpy)(L-Trp)(H₂O)]⁺ (最適化構造) についての分子軌道計算により求められた第108番目の軌道; 上図、 α スピン; 下図、 β スピン; 位相は黄が正、青が負

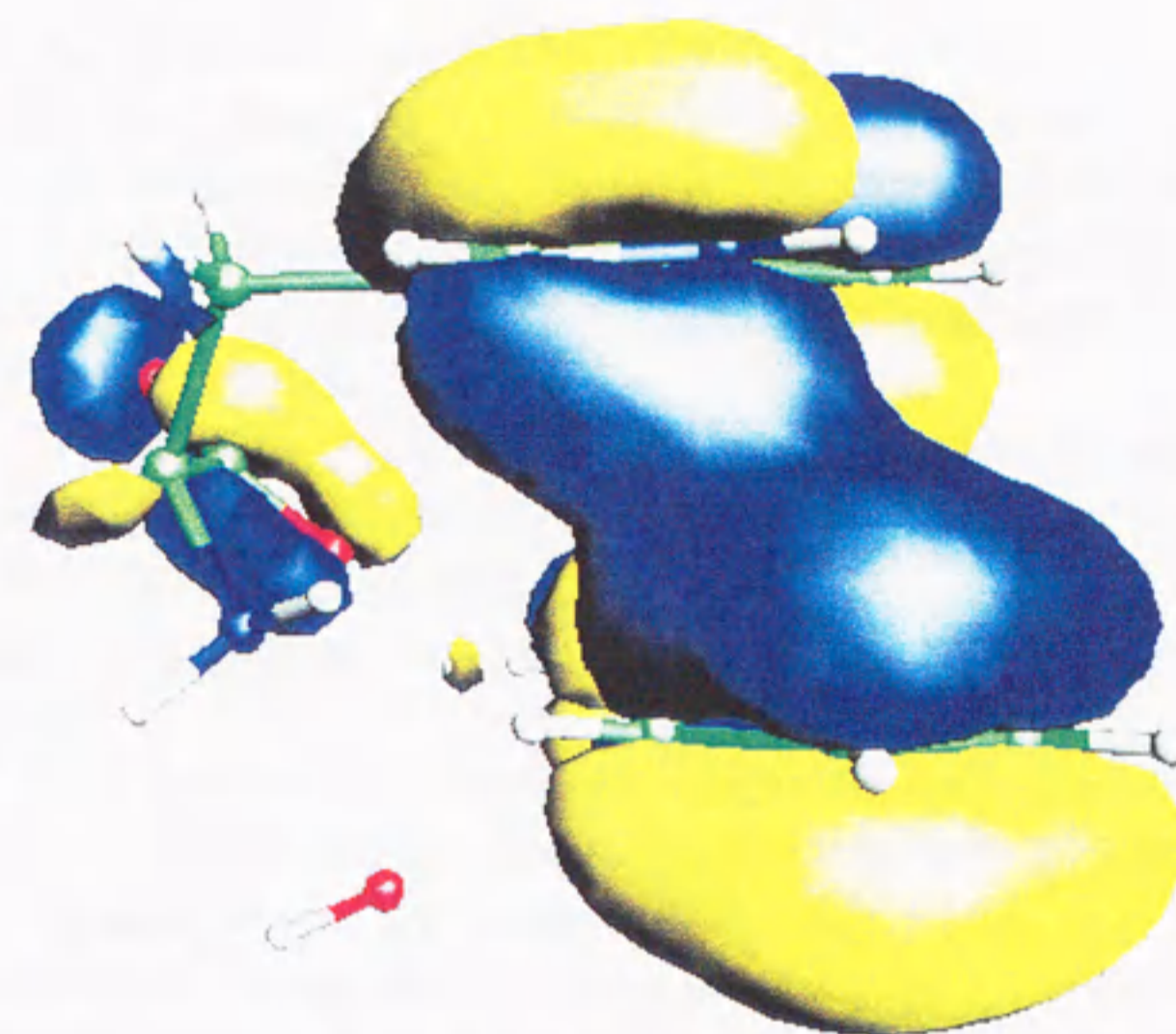


図6-7 [Cu(bpy)(L-Trp)(H₂O)]⁺ (結晶構造) におけるCu²⁺をH⁺に置き換えた系についての分子軌道計算により求められた第83番目の軌道：位相は黄が正、青が負

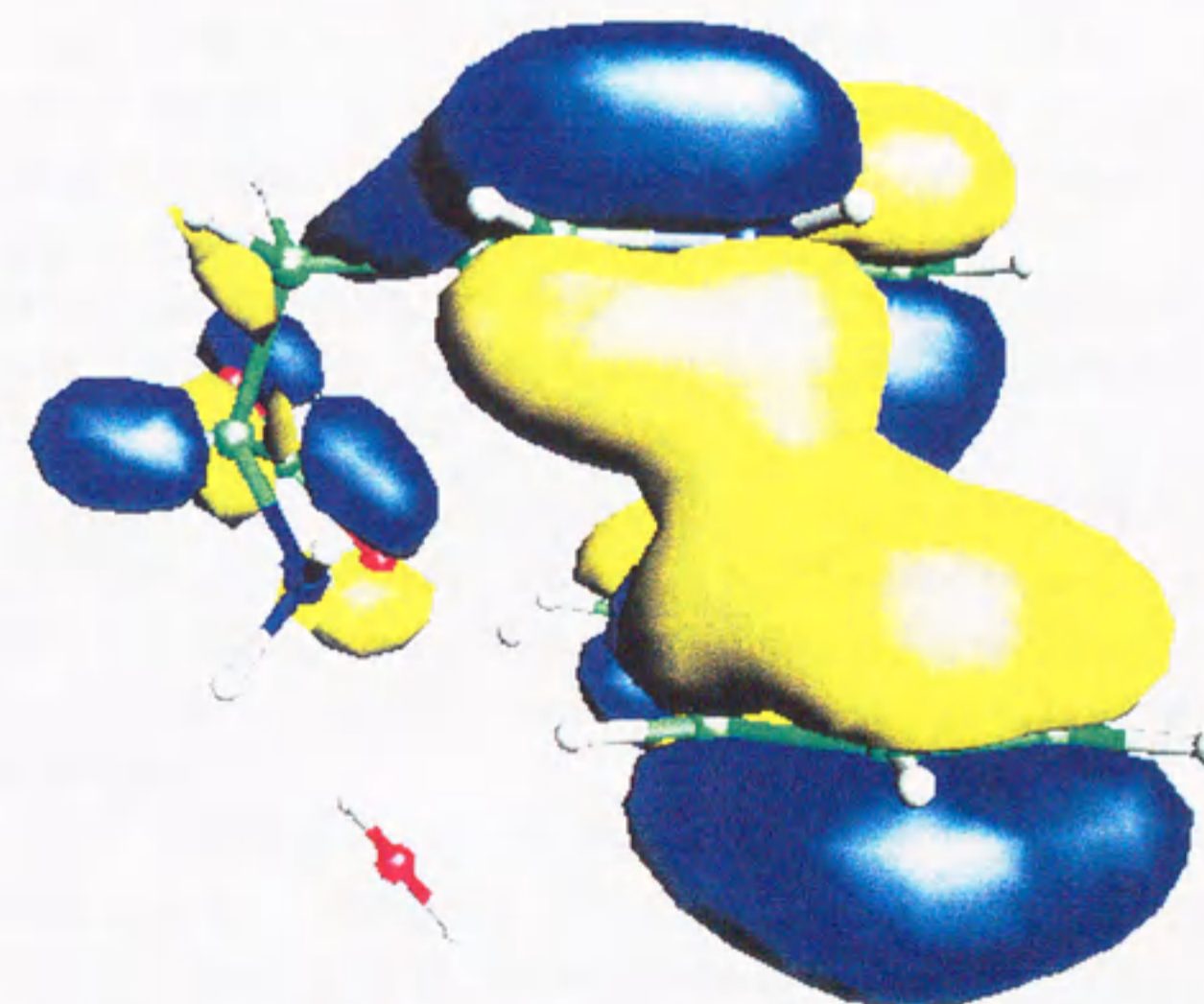


図6-8 [Cu(bpy)(L-Trp)(H₂O)]⁺ (最適化構造) におけるCu²⁺をH⁺に置き換えた系についての分子軌道計算により求められた第84番目の軌道：位相は黄が正、青が負

引用文献

- (1) E. J. Frieden, *J. Chem. Educ.*, **52**, 754(1975).
- (2) (a) H. Masuda, T. Sugimori, A. Odani, and O. Yamauchi, *Inorg. Chim. Acta*, **180**, 73(1991). (b) O. Yamauchi, A. Odani, and H. Masuda, *Inorg. Chim. Acta*, **198-200**, 749(1992) (c) T. Sugimori, K. Shibakawa, H. Masuda, A. Odani, and O. Yamauchi, *Inorg. Chem.*, **32**, 4951(1993). (d) T. Sugimori, H. Masuda, and O. Yamauchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 131(1994).
- (3) (a) B. E. Fischer and H. Sigel, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2998(1980) (b) H. Sigel, *Pure Appl. Chem.*, **61**, 923(1989). (c) H. Sigel, R. Tribolet, and O. Yamauchi, *Comments Inorg. Chem.*, **9**, 305(1990).
- (4) H. Masuda, O. Matsumoto, A. Odani, and O. Yamauchi, *Nippon Kagaku Kaishi*, 783 (1988).
- (5) たとえば (a) "Diffraction Studies on Non-Crystalline Substances", I. Hargittai and W. J. Orville-Thomas, eds, Elsevier, Amsterdam (1981). (b) S. Shibata, K. Iijima, and T. H. Baum, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1519(1990).
- (6) M. Hargittai and I. Hargittai, *Phys. Chem. Minerals*, **14**, 413(1987).
- (7) D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **24**, 89(1928); V. Fock, *Z. Phys.*, **61**, 126(1930); V. Fock, *Z. Phys.*, **62**, 795(1930).
- (8) たとえば、"Density Functional Methods in Chemistry", J. Labanowski and J. Andzelm, eds., Springer-Verlag, New York, p.155 and references therein(1991).
- (9) P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136**, B864(1964); W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**, A1133(1965).
- (10) J. C. Slater, "Quantum Theory of Molecules and Solids", Vol. 4, McGraw-Hill, New York(1974).
- (11) たとえば、(a)「量子化学入門(三訂)」、米澤貞次郎、永田親義、加藤博史、今村詮、諸熊圭治 共著、化学同人(1991)。(b)「第4版実験化学講座3、基本操作III、コンピュータ利用」、日本化学会編、丸善(1993)を参照。
- (12) R. Fournier, J. Andzelm, and D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.*, **90**, 6371(1989).
- (13) J. Andzelm, E. Wimmer, and D.R. Salahub, "The Challenge of d and f Electrons: Theory and Computation", D. R. Salahub and M. C. Zerner, eds., ACS Symposium Series, No. 394, American Chemical Society, Washington, D. C., p. 228 and references therein(1989).
- (14) J. Andzelm, "Density Functional Methods in Chemistry", J. Labanowski and J. Andzelm, eds., Springer-Verlag, New York, p.155 and references therein(1991).
- (15) A. D. Becke, "The Challenge of d and f Electrons: Theory and Computation", D. R. Salahub and M. C. Zerner, eds., ACS Symposium Series, No. 394, American Chemical Society, Washington, D. C., p.166(1989).
- (16) J. P. Perdew, *Phys. Rev.*, **B33**, 8822(1986).

- (17) R. A. Hill, J. K. Labanowski, D. J. Heisterberg, and D. D. Miller, "Density Functional Methods in Chemistry", J. Labanowski and J. Andzelm, eds., Springer-Verlag, New York, p.357 and references therein(1991).
- (18) J. Amdzelm and E. Wimmer, *J. Chem. Phys.*, **96**, 1280(1991).
- (19) H. Sambe and R. H. Felton, *J. Chem. Phys.*, **61**, 3862(1974).
- (20) B. I. Dunlap, J. W. D. Connolly, and J. R. Sabin, *J. Chem. Phys.*, **71**, 4993(1979).
- (21) (a) "Density Functional Methods in Chemistry", J. Labanowski and J. Andzelm, eds., Springer-Verlag, New York, p.155 and references therein(1991). (b) J. Amdzelm and E. Wimmer, *J. Chem. Phys.*, **96**, 1280(1991).
- (22) S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.*, **58**, 1200(1980).
- (23) (a) M. B. Hursthouse, S. A. A. Jayaweera, H. Milburn, and A. Quick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2569(1975). (b) K. Aoki and H. Yamazaki, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2017(1987).
- (24) J. D. Glennon, D. W. Hughes, and B. Sarkar, *J. Inorg. Biochem.*, **19**, 281(1983).
- (25) W. L. Kwik, K. P. Ang, and G. Chen, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 303(1980).

第7章 総括

本研究においては金属錯体を用いて配位子間相互作用の一つとして芳香環スタッキングを形成させ、スペクトルならびに構造から特徴づけるとともに、芳香環関与の様々な非共有性相互作用の様式と本質を明らかにした。

まず、第2章では、銅(II)錯体の溶液平衡の解析からジペプチド芳香環残基の大きさやキラリティが分子内スタッキングの強さに影響を与え、その結果として錯体の安定度に影響することを明らかにした。また、中心金属としてパラジウム(II)、銅(II)を用い、それぞれのペプチド錯体を単離し、これらの錯体の結晶構造を明らかにすることによって、5配位四角錐型銅(II)錯体における新しいタイプの分子内スタッキング様式、すなわち、配位平面に対して垂直に位置したフェントロリンに対してペプチドの側鎖芳香環がスタッキング相互作用している構造を、また平面4配位型パラジウム(II)錯体における分子内スタッキング様式をそれぞれ明らかにした。さらに、銅(II)錯体においてはこの構造解析から芳香性ジアミン配位子の配位および配向の制御が、分子内スタッキングによって決定されることを示した。

第3章では芳香環側鎖にハロゲンなどの置換基を導入したアミノ酸を用いて三元銅(II)錯体を合成し、分子内スタッキングにあたる各種置換基の影響を検討した。いくつかのフェニルアラニン誘導体について、溶液中での銅(II)錯体の吸収スペクトルを測定して溶液中での構造について検討するとともに、芳香性ジアミンを含む銅(II)混合配位子錯体を合成し、その結晶構造を明らかにした。吸収スペクトルの検討に際しては電荷移動(CT)による吸収帯を正確に算出するために最適と考えられる方法を案出し、これにより置換基の違いによるCT吸収帯の変化について考察した。この結果、当初電子密度の減少によりスタッキングが弱くなるものと予想されたヨウ素置換体において逆に強いCT吸収を示すことが明らかとなった。さらに、結晶構造解析の結果、ヨウ素置換体でも分子内スタッキングの存在が認められ、分子内スタッキングにはアミノ酸側鎖芳香環の電子密度が一義的に影響を与えるわけではなく、置換基の性質も含めた芳香族性の広がりスタッキングの安定化に寄与することを明らかにした。また、置換基としてハロゲ

ンを有する系では分子間でのハロゲン-芳香環、ハロゲン-カルボニルの接近がそれぞれ確認された。生体系においてもハロゲン-酸素の接近は見いだされていることから、これらの相互作用が生体系に存在するヨウ素の分子認識様式の一つとして存在している可能性を示した。

第4章ではいずれも生体系において非常に重要なアミノ酸であるL-トリプトファンと、5-ヒドロキシ-L-トリプトファンを用いて三元銅(II)錯体を合成し、分子内スタッキングについて検討した。また、水溶液の吸収スペクトル挙動についても第3章と同様の方法により検討した。この結果、アミノ酸側鎖インドール環に置換基としてヒドロキシル基を持つ場合にはこれを持たないものに比べて芳香環スタッキングが強まる傾向が見られた。これらの錯体では側鎖芳香環と銅(II)との間での接近も確認され、芳香環-金属間になんらかの相互作用の存在することが示唆された。有機溶媒添加によるCDスペクトル強度の変化からは、第3章のフェニルアラニン誘導体含有銅(II)錯体に比べて有機溶媒添加の影響を受けにくく、アミノ酸側鎖芳香環面積の大きさがスタッキングの強さを支配することを示した。第3章、第4章における芳香族アミノ酸含有三元銅(II)錯体の構造解析から、分子内スタッキングを有するいずれの系でも芳香環-芳香環の接近と同時に芳香環-金属の接近も認められた。これについては第6章での分子軌道計算からその本質についての結論を得た。

第5章では第4章に関連して、インドールまたはその誘導体を用いた分子内スタッキングについて銅(II)-芳香性ジアミン-アミノ酸錯体との会合体形成を中心として、その単離、構造解析を試みるとともに、スペクトル挙動についても検討した。吸収スペクトルの測定から分子内スタッキングの強さを見積り、スタッキングの形成に対する銅(II)錯体の配位子、および非配位の他分子の種類による影響を検討した。その結果、会合体の形成には相互作用部位としての芳香環部分の性質が大きい影響を与えることを見いだした。また、インドールとの会合体については結晶の単離に成功し、構造解析を行なった結果、分子間でのスタッキングと共に生体系で多く見られるedge-to-face型の相互作用が存在していることを明らかにした。この相互作用は電子伝達タンパク質においても多く見いだされていることから、電子移動への関与も含め非常に重要な役割を果たしているもの

と考えられた。

第6章ではここまでの研究をふまえて、計算機化学の手法による芳香環スタッキングへの新しいアプローチを試み、*ab initio*分子軌道計算や構造最適化などを行なった。計算には密度汎関数法を用いて非共有性相互作用についても精度よく考察できるデータを得た。この結果、分子内でのスタッキングの本質が芳香環の軌道間相互作用であること、またこれまでに構造解析された分子内スタッキングを有する錯体に見られた金属-芳香環の接近がそれぞれの軌道間の相互作用に起因することを、それぞれの結合性分子軌道を発見することにより明らかにした。

本研究により明らかにされた芳香環関与の分子間相互作用に関する知見を要約すると次のとおりである。

1. 金属錯体およびその会合体中におけるface-to-face型およびedge-to-face型の芳香環相互作用の存在
2. 芳香環スタッキングによる配位子の配向制御
3. ハロゲン置換基と芳香環との相互作用の存在
4. 芳香環への置換基の導入によるスタッキング強度の変化
5. 分子内芳香環スタッキングに伴う芳香環-芳香環、金属-芳香環の軌道間相互作用の分子軌道計算による裏付け

以上のように本論文においては芳香環スタッキング相互作用を中心として生体内での分子認識に関する基礎的知見を得るためのモデル錯体による研究を進め、諸事実を明らかにした。これらは芳香環スタッキングを中心とする分子認識モデルの研究に重要な情報を提供するとともに、生体系での芳香環の役割などに関して多くの示唆を与えるものである。

謝辞

この研究を進めるにあたり、終始懇切丁寧な御指導を賜りました、名古屋大学理学部山内脩教授に深謝致します。また、本論文の作成にあたり、名古屋大学理学部舟橋重信教授ならびに柏原和夫助教授には貴重な時間を割いて校閲していただき、有益な御意見をいただきましたことを心から感謝致します。

本研究の詳細にわたって有意義な助言、御指導をいただきました名古屋工業大学工学部増田秀樹助教授、ならびに名古屋大学理学部小谷明助手に感謝致します。学究生活の全般にわたり支援いただきました、名古屋大学理学部古川路明助教授、篠原厚助手に感謝致します。第6章の分子軌道計算において多大なる御協力を賜りました日本クレイの福島信弘博士に感謝いたします。埼玉大学在学中、卒業研究の指導をしていただき、化学的研究態度の基本を御教授頂いた守永健一埼玉大学理学部名誉教授、ならびに(故)宮地精助手に感謝致します。

CDスペクトルの測定に際し、便宜を計っていただきました名古屋大学理学部化学科無機化学研究室の方々に感謝致します。分子科学研究所受託大学院生の間お世話になった分子科学研究所錯体化学実験施設の関係者の方々に感謝いたします。

最後に、現在に至るまで、経済的にも精神的にもあらゆる面で終始温かく見守ってくれた両親に深く感謝し、心より御礼申し上げます。

1994年2月

杉森 保

付録A

*ab initio*分子軌道計算に関するデータ

付表A-1 [Cu(bpy)(L-Trp)(H₂O)]⁺ (結晶構造) についての計算から得られた分子軌道エネルギー (α スピン, β スピン) と占有値

| α -spin | | | | β -spin | | | |
|----------------|----------|-------------|-----------|---------------|----------|-------------|-----------|
| No. | Hartree | Eigenvalues | occupancy | No. | Hartree | Eigenvalues | occupancy |
| | eV | | | | eV | | |
| 119 | -0.15984 | -4.34944 | 0 | 118 | -0.16003 | -4.35485 | 0 |
| 118 | -0.16009 | -4.35634 | 0 | 117 | -0.20151 | -5.48338 | 0 |
| 117 | -0.20236 | -5.50665 | 0 | 116 | -0.21625 | -5.88470 | 0 |
| 116 | -0.21650 | -5.89144 | 0 | 115 | -0.23797 | -6.47556 | 0 |
| 115 | -0.23914 | -6.50757 | 0 | 114 | -0.27673 | -7.53048 | 0 |
| 114 | -0.29325 | -7.97981 | 1 | 113 | -0.30074 | -8.18373 | 1 |
| 113 | -0.30116 | -8.19508 | 1 | 112 | -0.31233 | -8.49919 | 1 |
| 112 | -0.31368 | -8.53586 | 1 | 111 | -0.31338 | -8.52760 | 1 |
| 111 | -0.32363 | -8.80654 | 1 | 110 | -0.33053 | -8.99443 | 1 |
| 110 | -0.33831 | -9.20614 | 1 | 109 | -0.33457 | -9.10432 | 1 |
| 109 | -0.34158 | -9.29506 | 1 | 108 | -0.35563 | -9.67728 | 1 |
| 108 | -0.36061 | -9.81297 | 1 | 107 | -0.36605 | -9.96092 | 1 |
| 107 | -0.36948 | -10.05430 | 1 | 106 | -0.36731 | -9.99523 | 1 |
| 106 | -0.37177 | -10.11656 | 1 | 105 | -0.37256 | -10.13818 | 1 |
| 105 | -0.38196 | -10.39395 | 1 | 104 | -0.37478 | -10.19843 | 1 |
| 104 | -0.38266 | -10.41302 | 1 | 103 | -0.38062 | -10.35755 | 1 |
| 103 | -0.39703 | -10.80411 | 1 | 102 | -0.39819 | -10.83545 | 1 |
| 102 | -0.40059 | -10.90077 | 1 | 101 | -0.40643 | -11.05979 | 1 |
| 101 | -0.40663 | -11.06509 | 1 | 100 | -0.40981 | -11.15181 | 1 |
| 100 | -0.41399 | -11.26541 | 1 | 99 | -0.41469 | -11.28441 | 1 |
| 99 | -0.41732 | -11.35612 | 1 | 98 | -0.41746 | -11.35989 | 1 |
| 98 | -0.41965 | -11.41944 | 1 | 97 | -0.42240 | -11.49436 | 1 |
| 97 | -0.42277 | -11.50435 | 1 | 96 | -0.42585 | -11.58831 | 1 |
| 96 | -0.42621 | -11.59796 | 1 | 95 | -0.43282 | -11.77784 | 1 |
| 95 | -0.43403 | -11.81074 | 1 | 94 | -0.44446 | -12.09454 | 1 |
| 94 | -0.44781 | -12.18580 | 1 | 93 | -0.44718 | -12.16860 | 1 |
| 93 | -0.44981 | -12.24023 | 1 | 92 | -0.45223 | -12.30605 | 1 |
| 92 | -0.45858 | -12.47881 | 1 | 91 | -0.46107 | -12.54670 | 1 |
| 91 | -0.46136 | -12.55441 | 1 | 90 | -0.46343 | -12.61089 | 1 |
| 90 | -0.46810 | -12.73788 | 1 | 89 | -0.47208 | -12.84630 | 1 |
| 89 | -0.47383 | -12.89395 | 1 | 88 | -0.47517 | -12.93026 | 1 |
| 88 | -0.47639 | -12.96355 | 1 | 87 | -0.48791 | -13.27712 | 1 |
| 87 | -0.48858 | -13.29519 | 1 | 86 | -0.49395 | -13.44127 | 1 |
| 86 | -0.49456 | -13.45784 | 1 | 85 | -0.49513 | -13.47355 | 1 |
| 85 | -0.49588 | -13.49395 | 1 | 84 | -0.49955 | -13.59382 | 1 |
| 84 | -0.50012 | -13.60927 | 1 | 83 | -0.50392 | -13.71255 | 1 |
| 83 | -0.50452 | -13.72898 | 1 | 82 | -0.51131 | -13.91384 | 1 |
| 82 | -0.51247 | -13.94540 | 1 | 81 | -0.51956 | -14.13814 | 1 |
| 81 | -0.52119 | -14.18272 | 1 | 80 | -0.52262 | -14.22159 | 1 |
| 80 | -0.52551 | -14.30010 | 1 | 79 | -0.52741 | -14.35178 | 1 |
| 79 | -0.52881 | -14.39008 | 1 | 78 | -0.53395 | -14.52990 | 1 |
| 78 | -0.53625 | -14.59245 | 1 | 77 | -0.53790 | -14.63720 | 1 |
| 77 | -0.53960 | -14.68353 | 1 | 76 | -0.54265 | -14.76656 | 1 |
| 76 | -0.54311 | -14.77901 | 1 | 75 | -0.54426 | -14.81037 | 1 |
| 75 | -0.54562 | -14.84736 | 1 | 74 | -0.55125 | -15.00074 | 1 |
| 74 | -0.55272 | -15.04067 | 1 | 73 | -0.55931 | -15.22004 | 1 |
| 73 | -0.56320 | -15.32580 | 1 | 72 | -0.56685 | -15.42518 | 1 |
| 72 | -0.56817 | -15.46094 | 1 | 71 | -0.57778 | -15.72264 | 1 |
| 71 | -0.57814 | -15.73222 | 1 | 70 | -0.58024 | -15.78963 | 1 |
| 70 | -0.58109 | -15.81263 | 1 | 69 | -0.59398 | -16.16336 | 1 |
| 69 | -0.59620 | -16.22385 | 1 | 68 | -0.59870 | -16.29170 | 1 |
| 68 | -0.59907 | -16.30189 | 1 | 67 | -0.60506 | -16.46484 | 1 |
| 67 | -0.60531 | -16.47160 | 1 | | | | |

次ページに続く

前ページの続き

| | | | | | | | |
|----|------------|-------------|---|----|------------|-------------|---|
| 66 | -0.61219 | -16.65881 | 1 | 66 | -0.61147 | -16.63943 | 1 |
| 65 | -0.61684 | -16.78546 | 1 | 65 | -0.61681 | -16.78474 | 1 |
| 64 | -0.62527 | -17.01474 | 1 | 64 | -0.62448 | -16.99342 | 1 |
| 63 | -0.64046 | -17.42820 | 1 | 63 | -0.64030 | -17.42383 | 1 |
| 62 | -0.65465 | -17.81439 | 1 | 62 | -0.65364 | -17.78694 | 1 |
| 61 | -0.65840 | -17.91648 | 1 | 61 | -0.65759 | -17.89432 | 1 |
| 60 | -0.66821 | -18.18343 | 1 | 60 | -0.66698 | -18.14975 | 1 |
| 59 | -0.68664 | -18.68474 | 1 | 59 | -0.68662 | -18.68436 | 1 |
| 58 | -0.70769 | -19.25779 | 1 | 58 | -0.70690 | -19.23624 | 1 |
| 57 | -0.72343 | -19.68589 | 1 | 57 | -0.72279 | -19.66863 | 1 |
| 56 | -0.74233 | -20.20030 | 1 | 56 | -0.74153 | -20.17846 | 1 |
| 55 | -0.74756 | -20.34253 | 1 | 55 | -0.74709 | -20.32994 | 1 |
| 54 | -0.75916 | -20.65834 | 1 | 54 | -0.75860 | -20.64296 | 1 |
| 53 | -0.77416 | -21.06643 | 1 | 53 | -0.77407 | -21.06400 | 1 |
| 52 | -0.77563 | -21.10648 | 1 | 52 | -0.77555 | -21.10431 | 1 |
| 51 | -0.80264 | -21.84144 | 1 | 51 | -0.80202 | -21.82446 | 1 |
| 50 | -0.83033 | -22.59498 | 1 | 50 | -0.82992 | -22.58365 | 1 |
| 49 | -0.85784 | -23.34362 | 1 | 49 | -0.85766 | -23.33866 | 1 |
| 48 | -0.87087 | -23.69810 | 1 | 48 | -0.87084 | -23.69740 | 1 |
| 47 | -0.87752 | -23.87910 | 1 | 47 | -0.87713 | -23.86834 | 1 |
| 46 | -0.88236 | -24.01080 | 1 | 46 | -0.88169 | -23.99254 | 1 |
| 45 | -0.89468 | -24.34592 | 1 | 45 | -0.89423 | -24.33371 | 1 |
| 44 | -0.98448 | -26.78976 | 1 | 44 | -0.97735 | -26.59567 | 1 |
| 43 | -1.00511 | -27.35112 | 1 | 43 | -1.00173 | -27.25918 | 1 |
| 42 | -1.01431 | -27.60134 | 1 | 42 | -1.01226 | -27.54575 | 1 |
| 41 | -1.02517 | -27.89705 | 1 | 41 | -1.02514 | -27.89607 | 1 |
| 40 | -1.04070 | -28.31945 | 1 | 40 | -1.03894 | -28.27152 | 1 |
| 39 | -1.07527 | -29.26029 | 1 | 39 | -1.06940 | -29.10063 | 1 |
| 38 | -1.08246 | -29.45577 | 1 | 38 | -1.08230 | -29.45157 | 1 |
| 37 | -2.81419 | -76.57973 | 1 | 37 | -2.80579 | -76.35103 | 1 |
| 36 | -2.84045 | -77.29440 | 1 | 36 | -2.81830 | -76.69155 | 1 |
| 35 | -2.84806 | -77.50140 | 1 | 35 | -2.82341 | -76.83063 | 1 |
| 34 | -4.28408 | -116.57843 | 1 | 34 | -4.26511 | -116.06206 | 1 |
| 33 | -9.86830 | -268.53619 | 1 | 33 | -9.86831 | -268.53635 | 1 |
| 32 | -9.87352 | -268.67823 | 1 | 32 | -9.87352 | -268.67814 | 1 |
| 31 | -9.88288 | -268.93288 | 1 | 31 | -9.88288 | -268.93292 | 1 |
| 30 | -9.88492 | -268.98852 | 1 | 30 | -9.88487 | -268.98713 | 1 |
| 29 | -9.88762 | -269.06185 | 1 | 29 | -9.88764 | -269.06237 | 1 |
| 28 | -9.89795 | -269.34301 | 1 | 28 | -9.89796 | -269.34328 | 1 |
| 27 | -9.90527 | -269.54215 | 1 | 27 | -9.90524 | -269.54132 | 1 |
| 26 | -9.92571 | -270.09836 | 1 | 26 | -9.92555 | -270.09408 | 1 |
| 25 | -9.92854 | -270.17543 | 1 | 25 | -9.92856 | -270.17591 | 1 |
| 24 | -9.92934 | -270.19716 | 1 | 24 | -9.92929 | -270.19575 | 1 |
| 23 | -9.93018 | -270.22018 | 1 | 23 | -9.93009 | -270.21767 | 1 |
| 22 | -9.93211 | -270.27257 | 1 | 22 | -9.93211 | -270.27259 | 1 |
| 21 | -9.93254 | -270.28441 | 1 | 21 | -9.93260 | -270.28588 | 1 |
| 20 | -9.93402 | -270.32465 | 1 | 20 | -9.93404 | -270.32511 | 1 |
| 19 | -9.93580 | -270.37296 | 1 | 19 | -9.93584 | -270.37401 | 1 |
| 18 | -9.93661 | -270.39496 | 1 | 18 | -9.93658 | -270.39432 | 1 |
| 17 | -9.95514 | -270.89918 | 1 | 17 | -9.95513 | -270.89907 | 1 |
| 16 | -9.96883 | -271.27185 | 1 | 16 | -9.96885 | -271.27236 | 1 |
| 15 | -9.98418 | -271.68949 | 1 | 15 | -9.98416 | -271.68900 | 1 |
| 14 | -9.99134 | -271.88428 | 1 | 14 | -9.99131 | -271.88359 | 1 |
| 13 | -9.99140 | -271.88585 | 1 | 13 | -9.99157 | -271.89067 | 1 |
| 12 | -14.01864 | -381.47520 | 1 | 12 | -14.01591 | -381.40081 | 1 |
| 11 | -14.02883 | -381.75261 | 1 | 11 | -14.02886 | -381.75324 | 1 |
| 10 | -14.04131 | -382.09202 | 1 | 10 | -14.03867 | -382.02033 | 1 |
| 9 | -14.05018 | -382.33357 | 1 | 9 | -14.04821 | -382.27981 | 1 |
| 8 | -18.68583 | -508.47892 | 1 | 8 | -18.68122 | -508.35331 | 1 |
| 7 | -18.71308 | -509.22041 | 1 | 7 | -18.70844 | -509.09415 | 1 |
| 6 | -18.75223 | -510.28579 | 1 | 6 | -18.75217 | -510.28400 | 1 |
| 5 | -33.76973 | -918.94187 | 1 | 5 | -33.76474 | -918.80615 | 1 |
| 4 | -33.77581 | -919.10729 | 1 | 4 | -33.76538 | -918.82340 | 1 |
| 3 | -33.77816 | -919.17120 | 1 | 3 | -33.76889 | -918.91897 | 1 |
| 2 | -38.41606 | -1045.37792 | 1 | 2 | -38.40529 | -1045.08482 | 1 |
| 1 | -321.03971 | -8736.13262 | 1 | 1 | -321.03964 | -8736.13067 | 1 |

付表A-2 [Cu(bpy)(L-Trp)(H₂O)]⁺ (最適化構造) の計算から得られた分子軌道エネルギー (α スピン、 β スピン) と占有値

| α -spin | | | | β -spin | | | |
|----------------|----------|-----------|-----------|---------------|----------|-----------|-----------|
| No. | Hartree | eV | occupancy | No. | Hartree | eV | occupancy |
| 119 | -0.15331 | -4.17186 | 0 | 118 | -0.15604 | -4.24611 | 0 |
| 118 | -0.15599 | -4.24478 | 0 | 117 | -0.19586 | -5.32963 | 0 |
| 117 | -0.19653 | -5.34793 | 0 | 116 | -0.20857 | -5.67560 | 0 |
| 116 | -0.20872 | -5.67976 | 0 | 115 | -0.23519 | -6.40006 | 0 |
| 115 | -0.23616 | -6.42634 | 0 | 114 | -0.27680 | -7.53225 | 0 |
| 114 | -0.29068 | -7.90995 | 1 | 113 | -0.29071 | -7.91087 | 1 |
| 113 | -0.29630 | -8.06284 | 1 | 112 | -0.30839 | -8.39198 | 1 |
| 112 | -0.30861 | -8.39787 | 1 | 111 | -0.31711 | -8.62915 | 1 |
| 111 | -0.32618 | -8.87612 | 1 | 110 | -0.33258 | -9.05013 | 1 |
| 110 | -0.33931 | -9.23338 | 1 | 109 | -0.33963 | -9.24195 | 1 |
| 109 | -0.34572 | -9.40772 | 1 | 108 | -0.35520 | -9.66559 | 1 |
| 108 | -0.35773 | -9.73463 | 1 | 107 | -0.35963 | -9.78623 | 1 |
| 107 | -0.36152 | -9.83759 | 1 | 106 | -0.36266 | -9.86863 | 1 |
| 106 | -0.37265 | -10.14064 | 1 | 105 | -0.36400 | -9.90520 | 1 |
| 105 | -0.37415 | -10.18131 | 1 | 104 | -0.37497 | -10.20376 | 1 |
| 104 | -0.38367 | -10.44035 | 1 | 103 | -0.37910 | -10.31597 | 1 |
| 103 | -0.39818 | -10.83536 | 1 | 102 | -0.39727 | -10.81045 | 1 |
| 102 | -0.39884 | -10.85318 | 1 | 101 | -0.39971 | -10.87695 | 1 |
| 101 | -0.40178 | -10.93333 | 1 | 100 | -0.40177 | -10.93309 | 1 |
| 100 | -0.40281 | -10.96117 | 1 | 99 | -0.40590 | -11.04538 | 1 |
| 99 | -0.40988 | -11.15352 | 1 | 98 | -0.40924 | -11.13621 | 1 |
| 98 | -0.41121 | -11.18996 | 1 | 97 | -0.41197 | -11.21060 | 1 |
| 97 | -0.41319 | -11.24364 | 1 | 96 | -0.41719 | -11.35255 | 1 |
| 96 | -0.41753 | -11.36187 | 1 | 95 | -0.41836 | -11.38442 | 1 |
| 95 | -0.41936 | -11.41164 | 1 | 94 | -0.43306 | -11.78429 | 1 |
| 94 | -0.43640 | -11.87530 | 1 | 93 | -0.43655 | -11.87927 | 1 |
| 93 | -0.44018 | -11.97820 | 1 | 92 | -0.44538 | -12.11975 | 1 |
| 92 | -0.44683 | -12.15900 | 1 | 91 | -0.45175 | -12.29308 | 1 |
| 91 | -0.45613 | -12.41210 | 1 | 90 | -0.45741 | -12.44691 | 1 |
| 90 | -0.46037 | -12.52751 | 1 | 89 | -0.46693 | -12.70611 | 1 |
| 89 | -0.46847 | -12.74812 | 1 | 88 | -0.47170 | -12.83595 | 1 |
| 88 | -0.47308 | -12.87332 | 1 | 87 | -0.47278 | -12.86536 | 1 |
| 87 | -0.47437 | -12.90851 | 1 | 86 | -0.47596 | -12.95195 | 1 |
| 86 | -0.47683 | -12.97544 | 1 | 85 | -0.47934 | -13.04372 | 1 |
| 85 | -0.48049 | -13.07514 | 1 | 84 | -0.48004 | -13.06294 | 1 |
| 84 | -0.48086 | -13.08516 | 1 | 83 | -0.48867 | -13.29761 | 1 |
| 83 | -0.48891 | -13.30418 | 1 | 82 | -0.49156 | -13.37637 | 1 |
| 82 | -0.49203 | -13.38913 | 1 | 81 | -0.49925 | -13.58571 | 1 |
| 81 | -0.50046 | -13.61864 | 1 | 80 | -0.49973 | -13.59871 | 1 |
| 80 | -0.50065 | -13.62373 | 1 | 79 | -0.50653 | -13.78358 | 1 |
| 79 | -0.51038 | -13.88837 | 1 | 78 | -0.51572 | -14.03378 | 1 |
| 78 | -0.51806 | -14.09752 | 1 | 77 | -0.52676 | -14.33406 | 1 |
| 77 | -0.52721 | -14.34654 | 1 | 76 | -0.52877 | -14.38889 | 1 |
| 76 | -0.52920 | -14.40066 | 1 | 75 | -0.53383 | -14.52665 | 1 |
| 75 | -0.53470 | -14.55033 | 1 | 74 | -0.54227 | -14.75615 | 1 |
| 74 | -0.54264 | -14.76628 | 1 | 73 | -0.54258 | -14.76478 | 1 |
| 73 | -0.54367 | -14.79442 | 1 | 72 | -0.55080 | -14.98838 | 1 |
| 72 | -0.55376 | -15.06885 | 1 | 71 | -0.55721 | -15.16268 | 1 |
| 71 | -0.56009 | -15.24123 | 1 | 70 | -0.56319 | -15.32545 | 1 |
| 70 | -0.56395 | -15.34624 | 1 | 69 | -0.57436 | -15.62961 | 1 |
| 69 | -0.57478 | -15.64082 | 1 | 68 | -0.58053 | -15.79737 | 1 |
| 68 | -0.58319 | -15.86988 | 1 | 67 | -0.59256 | -16.12461 | 1 |
| 67 | -0.59265 | -16.12722 | 1 | 66 | -0.59449 | -16.17737 | 1 |
| 66 | -0.59529 | -16.19914 | 1 | | | | |

次ページに続く

前ページの続き

| | | | | | | | |
|----|------------|-------------|---|----|------------|-------------|---|
| 65 | -0.59830 | -16.28089 | 1 | 65 | -0.59759 | -16.26150 | 1 |
| 64 | -0.60365 | -16.42643 | 1 | 64 | -0.60244 | -16.39368 | 1 |
| 63 | -0.61280 | -16.67547 | 1 | 63 | -0.61215 | -16.65771 | 1 |
| 62 | -0.61894 | -16.84247 | 1 | 62 | -0.61841 | -16.82830 | 1 |
| 61 | -0.63691 | -17.33166 | 1 | 61 | -0.63576 | -17.30028 | 1 |
| 60 | -0.64410 | -17.52724 | 1 | 60 | -0.64403 | -17.52532 | 1 |
| 59 | -0.66953 | -18.21922 | 1 | 59 | -0.66950 | -18.21856 | 1 |
| 58 | -0.69219 | -18.83575 | 1 | 58 | -0.69136 | -18.81330 | 1 |
| 57 | -0.70344 | -19.14210 | 1 | 57 | -0.70283 | -19.12551 | 1 |
| 56 | -0.70812 | -19.26935 | 1 | 56 | -0.70751 | -19.25282 | 1 |
| 55 | -0.73238 | -19.92945 | 1 | 55 | -0.73180 | -19.91384 | 1 |
| 54 | -0.74299 | -20.21835 | 1 | 54 | -0.74252 | -20.20547 | 1 |
| 53 | -0.75779 | -20.62104 | 1 | 53 | -0.75762 | -20.61635 | 1 |
| 52 | -0.77185 | -21.00353 | 1 | 52 | -0.77184 | -21.00339 | 1 |
| 51 | -0.79212 | -21.55509 | 1 | 51 | -0.79162 | -21.54166 | 1 |
| 50 | -0.82054 | -22.32857 | 1 | 50 | -0.82013 | -22.31730 | 1 |
| 49 | -0.84008 | -22.86014 | 1 | 49 | -0.83982 | -22.85316 | 1 |
| 48 | -0.86784 | -23.61573 | 1 | 48 | -0.86782 | -23.61508 | 1 |
| 47 | -0.86977 | -23.66826 | 1 | 47 | -0.86919 | -23.65239 | 1 |
| 46 | -0.87201 | -23.72903 | 1 | 46 | -0.87157 | -23.71710 | 1 |
| 45 | -0.88110 | -23.97653 | 1 | 45 | -0.88060 | -23.96279 | 1 |
| 44 | -0.96723 | -26.32039 | 1 | 44 | -0.96338 | -26.21542 | 1 |
| 43 | -0.99506 | -27.07757 | 1 | 43 | -0.98847 | -26.89832 | 1 |
| 42 | -1.00726 | -27.40951 | 1 | 42 | -1.00696 | -27.40139 | 1 |
| 41 | -1.01012 | -27.48728 | 1 | 41 | -1.00818 | -27.43467 | 1 |
| 40 | -1.03555 | -28.17951 | 1 | 40 | -1.03363 | -28.12708 | 1 |
| 39 | -1.05067 | -28.59080 | 1 | 39 | -1.05064 | -28.58993 | 1 |
| 38 | -1.07666 | -29.29798 | 1 | 38 | -1.07115 | -29.14818 | 1 |
| 37 | -2.82443 | -76.85841 | 1 | 37 | -2.81729 | -76.66402 | 1 |
| 36 | -2.85693 | -77.74282 | 1 | 36 | -2.83137 | -77.04715 | 1 |
| 35 | -2.86010 | -77.82911 | 1 | 35 | -2.83381 | -77.11376 | 1 |
| 34 | -4.31219 | -117.34322 | 1 | 34 | -4.29204 | -116.79505 | 1 |
| 33 | -10.01045 | -272.40443 | 1 | 33 | -10.01046 | -272.40452 | 1 |
| 32 | -10.01454 | -272.51553 | 1 | 32 | -10.01454 | -272.51554 | 1 |
| 31 | -10.01750 | -272.59627 | 1 | 31 | -10.01750 | -272.59618 | 1 |
| 30 | -10.02196 | -272.71751 | 1 | 30 | -10.02197 | -272.71772 | 1 |
| 29 | -10.02222 | -272.72478 | 1 | 29 | -10.02222 | -272.72473 | 1 |
| 28 | -10.02553 | -272.81463 | 1 | 28 | -10.02552 | -272.81433 | 1 |
| 27 | -10.03315 | -273.02198 | 1 | 27 | -10.03313 | -273.02166 | 1 |
| 26 | -10.05542 | -273.62808 | 1 | 26 | -10.05542 | -273.62807 | 1 |
| 25 | -10.05684 | -273.66679 | 1 | 25 | -10.05683 | -273.66639 | 1 |
| 24 | -10.06177 | -273.80101 | 1 | 24 | -10.06164 | -273.79736 | 1 |
| 23 | -10.06894 | -273.99605 | 1 | 23 | -10.06887 | -273.99421 | 1 |
| 22 | -10.07063 | -274.04208 | 1 | 22 | -10.07069 | -274.04352 | 1 |
| 21 | -10.07157 | -274.06744 | 1 | 21 | -10.07147 | -274.06486 | 1 |
| 20 | -10.07421 | -274.13937 | 1 | 20 | -10.07416 | -274.13812 | 1 |
| 19 | -10.07581 | -274.18287 | 1 | 19 | -10.07588 | -274.18480 | 1 |
| 18 | -10.07906 | -274.27148 | 1 | 18 | -10.07910 | -274.27260 | 1 |
| 17 | -10.08851 | -274.52858 | 1 | 17 | -10.08855 | -274.52971 | 1 |
| 16 | -10.10373 | -274.94261 | 1 | 16 | -10.10377 | -274.94366 | 1 |
| 15 | -10.10891 | -275.08366 | 1 | 15 | -10.10889 | -275.08323 | 1 |
| 14 | -10.11478 | -275.24331 | 1 | 14 | -10.11476 | -275.24293 | 1 |
| 13 | -10.12469 | -275.51312 | 1 | 13 | -10.12492 | -275.51926 | 1 |
| 12 | -14.16870 | -385.55878 | 1 | 12 | -14.16869 | -385.55840 | 1 |
| 11 | -14.17769 | -385.80334 | 1 | 11 | -14.17528 | -385.73779 | 1 |
| 10 | -14.18266 | -385.93854 | 1 | 10 | -14.18047 | -385.87892 | 1 |
| 9 | -14.19032 | -386.14693 | 1 | 9 | -14.18859 | -386.09998 | 1 |
| 8 | -18.85806 | -513.16542 | 1 | 8 | -18.85542 | -513.09368 | 1 |
| 7 | -18.88655 | -513.94077 | 1 | 7 | -18.88188 | -513.81385 | 1 |
| 6 | -18.90843 | -514.53623 | 1 | 6 | -18.90845 | -514.53683 | 1 |
| 5 | -33.81680 | -920.22285 | 1 | 5 | -33.80372 | -919.86669 | 1 |
| 4 | -33.81983 | -920.30531 | 1 | 4 | -33.81063 | -920.05498 | 1 |
| 3 | -33.82265 | -920.38200 | 1 | 3 | -33.82130 | -920.34530 | 1 |
| 2 | -38.50953 | -1047.92128 | 1 | 2 | -38.49929 | -1047.64261 | 1 |
| 1 | -321.82539 | -8757.51246 | 1 | 1 | -321.82582 | -8757.52416 | 1 |

付表A-3 [Cu(bpy)(L-Trp)(H₂O)]⁺ (結晶構造) についてCu->Hの置き換えを行なった系の計算から得られた分子軌道エネルギーと固有値

| No. | Eigenvalues | | occupancy |
|-----|-------------|-----------|-----------|
| | Hartree | eV | |
| 105 | -0.03640 | -0.99052 | 0 |
| 104 | -0.03934 | -1.07054 | 0 |
| 103 | -0.06685 | -1.81922 | 0 |
| 102 | -0.08541 | -2.32423 | 0 |
| 101 | -0.10311 | -2.80576 | 0 |
| 100 | -0.13296 | -3.61803 | 2 |
| 99 | -0.16285 | -4.43142 | 2 |
| 98 | -0.16676 | -4.53787 | 2 |
| 97 | -0.18198 | -4.95185 | 2 |
| 96 | -0.19465 | -5.29672 | 2 |
| 95 | -0.21266 | -5.78688 | 2 |
| 94 | -0.23072 | -6.27826 | 2 |
| 93 | -0.23929 | -6.51150 | 2 |
| 92 | -0.24102 | -6.55845 | 2 |
| 91 | -0.24432 | -6.64831 | 2 |
| 90 | -0.27420 | -7.46134 | 2 |
| 89 | -0.27703 | -7.53833 | 2 |
| 88 | -0.28073 | -7.63900 | 2 |
| 87 | -0.28324 | -7.70748 | 2 |
| 86 | -0.28487 | -7.75163 | 2 |
| 85 | -0.29440 | -8.01104 | 2 |
| 84 | -0.29640 | -8.06550 | 2 |
| 83 | -0.30234 | -8.22722 | 2 |
| 82 | -0.30979 | -8.42995 | 2 |
| 81 | -0.33273 | -9.05399 | 2 |
| 80 | -0.33952 | -9.23885 | 2 |
| 79 | -0.34553 | -9.40227 | 2 |
| 78 | -0.35021 | -9.52958 | 2 |
| 77 | -0.35200 | -9.57829 | 2 |
| 76 | -0.36071 | -9.81541 | 2 |
| 75 | -0.36571 | -9.95143 | 2 |
| 74 | -0.37124 | -10.10188 | 2 |
| 73 | -0.37187 | -10.11906 | 2 |
| 72 | -0.37739 | -10.26923 | 2 |
| 71 | -0.38151 | -10.38139 | 2 |
| 70 | -0.38517 | -10.48108 | 2 |
| 69 | -0.39292 | -10.69202 | 2 |
| 68 | -0.39839 | -10.84074 | 2 |
| 67 | -0.40311 | -10.96915 | 2 |
| 66 | -0.40953 | -11.14391 | 2 |
| 65 | -0.42036 | -11.43853 | 2 |
| 64 | -0.42750 | -11.63287 | 2 |
| 63 | -0.43707 | -11.89332 | 2 |
| 62 | -0.43949 | -11.95922 | 2 |
| 61 | -0.44937 | -12.22794 | 2 |
| 60 | -0.45182 | -12.29475 | 2 |
| 59 | -0.46763 | -12.72487 | 2 |
| 58 | -0.47724 | -12.98646 | 2 |
| 57 | -0.48275 | -13.13624 | 2 |
| 56 | -0.49063 | -13.35071 | 2 |
| 55 | -0.50055 | -13.62059 | 2 |
| 54 | -0.50477 | -13.73560 | 2 |
| 53 | -0.52095 | -14.17588 | 2 |
| 52 | -0.53443 | -14.54249 | 2 |

次ページに続く

前ページの続き

| | | | |
|----|-----------|------------|---|
| 51 | -0.54509 | -14.83271 | 2 |
| 50 | -0.57591 | -15.67119 | 2 |
| 49 | -0.58149 | -15.82308 | 2 |
| 48 | -0.59673 | -16.23779 | 2 |
| 47 | -0.59879 | -16.29397 | 2 |
| 46 | -0.62575 | -17.02744 | 2 |
| 45 | -0.63088 | -17.16700 | 2 |
| 44 | -0.65958 | -17.94814 | 2 |
| 43 | -0.66659 | -18.13885 | 2 |
| 42 | -0.67882 | -18.47165 | 2 |
| 41 | -0.70915 | -19.29689 | 2 |
| 40 | -0.74094 | -20.16194 | 2 |
| 39 | -0.75215 | -20.46719 | 2 |
| 38 | -0.75953 | -20.66780 | 2 |
| 37 | -0.76174 | -20.72791 | 2 |
| 36 | -0.77515 | -21.09301 | 2 |
| 35 | -0.80538 | -21.91559 | 2 |
| 34 | -0.83869 | -22.82203 | 2 |
| 33 | -0.87541 | -23.82106 | 2 |
| 32 | -0.89680 | -24.40319 | 2 |
| 31 | -0.90171 | -24.53677 | 2 |
| 30 | -0.91605 | -24.92699 | 2 |
| 29 | -0.93312 | -25.39162 | 2 |
| 28 | -9.87473 | -268.70532 | 2 |
| 27 | -9.87606 | -268.74148 | 2 |
| 26 | -9.87659 | -268.75590 | 2 |
| 25 | -9.89203 | -269.17606 | 2 |
| 24 | -9.89618 | -269.28887 | 2 |
| 23 | -9.89785 | -269.33436 | 2 |
| 22 | -9.90291 | -269.47191 | 2 |
| 21 | -9.90400 | -269.50170 | 2 |
| 20 | -9.92117 | -269.96894 | 2 |
| 19 | -9.92376 | -270.03935 | 2 |
| 18 | -9.92822 | -270.16072 | 2 |
| 17 | -9.93059 | -270.22533 | 2 |
| 16 | -9.93121 | -270.24215 | 2 |
| 15 | -9.93276 | -270.28431 | 2 |
| 14 | -9.93630 | -270.38054 | 2 |
| 13 | -9.93706 | -270.40140 | 2 |
| 12 | -9.94049 | -270.49452 | 2 |
| 11 | -9.94100 | -270.50846 | 2 |
| 10 | -9.95920 | -271.00361 | 2 |
| 9 | -9.96890 | -271.26756 | 2 |
| 8 | -9.97917 | -271.54719 | 2 |
| 7 | -13.98857 | -380.64852 | 2 |
| 6 | -14.02896 | -381.74757 | 2 |
| 5 | -14.04027 | -382.05540 | 2 |
| 4 | -14.05805 | -382.53927 | 2 |
| 3 | -18.66847 | -507.99506 | 2 |
| 2 | -18.69194 | -508.63375 | 2 |
| 1 | -18.76361 | -510.58395 | 2 |

付表A-4 [Cu(bpy)(L-Trp)(H₂O)]⁺ (最適化構造) についてCu→Hの置き換えを行なった系の計算から得られた分子軌道エネルギーと固有値

| No. | Eigenvalues | | occupancy |
|-----|-------------|-----------|-----------|
| | Hartree | eV | |
| 105 | -0.03640 | -0.99052 | 0 |
| 105 | -0.04122 | -1.12159 | 0 |
| 104 | -0.04974 | -1.35345 | 0 |
| 103 | -0.07031 | -1.91317 | 0 |
| 102 | -0.08618 | -2.34496 | 0 |
| 101 | -0.10868 | -2.95725 | 0 |
| 100 | -0.15046 | -4.09422 | 2 |
| 99 | -0.17290 | -4.70495 | 2 |
| 98 | -0.17924 | -4.87726 | 2 |
| 97 | -0.18217 | -4.95719 | 2 |
| 96 | -0.19694 | -5.35898 | 2 |
| 95 | -0.21886 | -5.95546 | 2 |
| 94 | -0.22802 | -6.20482 | 2 |
| 93 | -0.23451 | -6.38142 | 2 |
| 92 | -0.23716 | -6.45344 | 2 |
| 91 | -0.23906 | -6.50528 | 2 |
| 90 | -0.27397 | -7.45513 | 2 |
| 89 | -0.27976 | -7.61264 | 2 |
| 88 | -0.28251 | -7.68736 | 2 |
| 87 | -0.28653 | -7.79681 | 2 |
| 86 | -0.29027 | -7.89873 | 2 |
| 85 | -0.29219 | -7.95097 | 2 |
| 84 | -0.29684 | -8.07752 | 2 |
| 83 | -0.30396 | -8.27115 | 2 |
| 82 | -0.30916 | -8.41265 | 2 |
| 81 | -0.31400 | -8.54441 | 2 |
| 80 | -0.32584 | -8.86669 | 2 |
| 79 | -0.33480 | -9.11043 | 2 |
| 78 | -0.33739 | -9.18089 | 2 |
| 77 | -0.34216 | -9.31060 | 2 |
| 76 | -0.35245 | -9.59067 | 2 |
| 75 | -0.35628 | -9.69492 | 2 |
| 74 | -0.36562 | -9.94892 | 2 |
| 73 | -0.36751 | -10.00054 | 2 |
| 72 | -0.37169 | -10.11420 | 2 |
| 71 | -0.37774 | -10.27875 | 2 |
| 70 | -0.37938 | -10.32333 | 2 |
| 69 | -0.38350 | -10.43546 | 2 |
| 68 | -0.39199 | -10.66650 | 2 |
| 67 | -0.40150 | -10.92541 | 2 |
| 66 | -0.40201 | -10.93927 | 2 |
| 65 | -0.40813 | -11.10568 | 2 |
| 64 | -0.41928 | -11.40927 | 2 |
| 63 | -0.42051 | -11.44269 | 2 |
| 62 | -0.42835 | -11.65591 | 2 |
| 61 | -0.43400 | -11.80976 | 2 |
| 60 | -0.43652 | -11.87830 | 2 |
| 59 | -0.44685 | -12.15942 | 2 |
| 58 | -0.45452 | -12.36803 | 2 |
| 57 | -0.45760 | -12.45182 | 2 |
| 56 | -0.46985 | -12.78539 | 2 |
| 55 | -0.47299 | -12.87058 | 2 |
| 54 | -0.48079 | -13.08297 | 2 |

次ページに続く

前ページの続き

| | | | |
|----|-----------|------------|---|
| 53 | -0.49776 | -13.54464 | 2 |
| 52 | -0.50752 | -13.81020 | 2 |
| 51 | -0.53201 | -14.47686 | 2 |
| 50 | -0.55799 | -15.18376 | 2 |
| 49 | -0.56507 | -15.37636 | 2 |
| 48 | -0.57205 | -15.56637 | 2 |
| 47 | -0.57566 | -15.66447 | 2 |
| 46 | -0.60651 | -16.50406 | 2 |
| 45 | -0.61624 | -16.76874 | 2 |
| 44 | -0.63925 | -17.39498 | 2 |
| 43 | -0.66102 | -17.98721 | 2 |
| 42 | -0.66507 | -18.09751 | 2 |
| 41 | -0.69534 | -18.92130 | 2 |
| 40 | -0.72001 | -19.59259 | 2 |
| 39 | -0.74298 | -20.21759 | 2 |
| 38 | -0.74512 | -20.27572 | 2 |
| 37 | -0.75659 | -20.58795 | 2 |
| 36 | -0.75809 | -20.62874 | 2 |
| 35 | -0.79836 | -21.72460 | 2 |
| 34 | -0.81601 | -22.20482 | 2 |
| 33 | -0.86926 | -23.65369 | 2 |
| 32 | -0.89387 | -24.32341 | 2 |
| 31 | -0.89592 | -24.37916 | 2 |
| 30 | -0.89679 | -24.40285 | 2 |
| 29 | -0.90290 | -24.56915 | 2 |
| 28 | -0.90046 | -269.40538 | 2 |
| 27 | -0.90142 | -269.43141 | 2 |
| 26 | -0.90715 | -269.58726 | 2 |
| 25 | -0.90833 | -269.61955 | 2 |
| 24 | -0.90959 | -269.65374 | 2 |
| 23 | -0.90997 | -269.66421 | 2 |
| 22 | -0.91404 | -269.77493 | 2 |
| 21 | -0.93130 | -270.24444 | 2 |
| 20 | -0.94071 | -270.50054 | 2 |
| 19 | -0.94275 | -270.55600 | 2 |
| 18 | -0.94408 | -270.59235 | 2 |
| 17 | -0.94764 | -270.68928 | 2 |
| 16 | -0.95241 | -270.81901 | 2 |
| 15 | -0.95301 | -270.83526 | 2 |
| 14 | -0.95455 | -270.87708 | 2 |
| 13 | -0.95719 | -270.94914 | 2 |
| 12 | -0.96231 | -271.08827 | 2 |
| 11 | -0.96300 | -271.10722 | 2 |
| 10 | -0.97616 | -271.46519 | 2 |
| 9 | -0.97879 | -271.53667 | 2 |
| 8 | -0.98656 | -271.74835 | 2 |
| 7 | -14.00834 | -381.18657 | 2 |
| 6 | -14.03289 | -381.85445 | 2 |
| 5 | -14.04367 | -382.14776 | 2 |
| 4 | -14.05726 | -382.51757 | 2 |
| 3 | -18.69091 | -508.60582 | 2 |
| 2 | -18.70380 | -508.95654 | 2 |
| 1 | -18.75446 | -510.33491 | 2 |

付表A-5 [Cu(hpy)(L-Trp)(H₂O)]⁺ (結晶構造) についての計算から得られたMulliken電荷分布 (α スピン、 β スピン)

a) α スピン

| atom | total | s | p(x,y,z) | | | d(xx,yy,zz,xy,xz,yz) | | | | | |
|--------|--------|------|----------|------|------|----------------------|-------|------|------|------|------|
| N(1) | 3.640 | 1.75 | 0.65 | 0.63 | 0.58 | 0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.01 |
| C(1) | 3.104 | 1.56 | 0.55 | 0.46 | 0.49 | 0.01 | -0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.02 | 0.01 |
| C(2) | 3.143 | 1.58 | 0.47 | 0.48 | 0.58 | 0.01 | -0.01 | 0.02 | 0.00 | 0.01 | 0.00 |
| C(3) | 3.135 | 1.58 | 0.56 | 0.46 | 0.51 | 0.01 | -0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.00 |
| C(4) | 3.163 | 1.56 | 0.57 | 0.48 | 0.51 | 0.01 | -0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.00 |
| C(5) | 2.872 | 1.50 | 0.41 | 0.46 | 0.46 | 0.01 | -0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| C(6) | 2.876 | 1.50 | 0.41 | 0.47 | 0.46 | 0.01 | -0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| C(7) | 3.152 | 1.56 | 0.58 | 0.49 | 0.50 | 0.01 | -0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.00 |
| C(8) | 3.133 | 1.59 | 0.54 | 0.45 | 0.52 | 0.01 | -0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.00 |
| C(9) | 3.136 | 1.59 | 0.46 | 0.48 | 0.58 | 0.01 | -0.01 | 0.02 | 0.00 | 0.01 | 0.00 |
| C(10) | 3.134 | 1.57 | 0.59 | 0.45 | 0.48 | 0.02 | -0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.02 | 0.01 |
| N(2) | 3.636 | 1.76 | 0.61 | 0.63 | 0.61 | 0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.00 |
| Cu | 14.563 | 3.30 | 2.14 | 2.07 | 2.12 | 0.63 | 0.66 | 0.67 | 0.99 | 0.99 | 1.00 |
| N(3) | 3.946 | 1.73 | 0.68 | 0.69 | 0.80 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.00 |
| C(12) | 3.101 | 1.56 | 0.54 | 0.45 | 0.50 | 0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.01 |
| C(11) | 2.896 | 1.50 | 0.41 | 0.40 | 0.49 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| C(13) | 3.280 | 1.55 | 0.50 | 0.55 | 0.65 | 0.00 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| C(14) | 3.019 | 1.54 | 0.47 | 0.52 | 0.46 | 0.01 | -0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| C(15) | 2.955 | 1.53 | 0.41 | 0.50 | 0.48 | 0.00 | -0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.01 |
| C(16) | 3.182 | 1.56 | 0.58 | 0.48 | 0.53 | 0.01 | -0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.01 |
| C(17) | 3.153 | 1.57 | 0.46 | 0.51 | 0.58 | 0.01 | -0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.00 |
| C(18) | 3.150 | 1.59 | 0.54 | 0.49 | 0.50 | 0.01 | -0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.00 |
| C(19) | 3.183 | 1.56 | 0.55 | 0.53 | 0.51 | 0.01 | -0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.00 |
| C(20) | 3.022 | 1.51 | 0.52 | 0.50 | 0.45 | 0.01 | -0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| N(4) | 3.655 | 1.67 | 0.54 | 0.79 | 0.60 | 0.02 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.00 |
| C(21) | 3.202 | 1.57 | 0.47 | 0.54 | 0.58 | 0.02 | -0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.00 |
| O(2) | 4.214 | 1.87 | 0.74 | 0.73 | 0.85 | 0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| O(1) | 4.220 | 1.86 | 0.73 | 0.75 | 0.84 | 0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| O(W) | 4.388 | 1.87 | 0.79 | 0.93 | 0.75 | 0.02 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| H(1) | 0.342 | 0.34 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| H(2) | 0.331 | 0.33 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| H(3) | 0.328 | 0.33 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| H(4) | 0.332 | 0.33 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| H(7) | 0.339 | 0.34 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| H(8) | 0.329 | 0.33 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| H(9) | 0.330 | 0.33 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| H(10) | 0.309 | 0.31 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| H(12) | 0.354 | 0.35 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| H(N3A) | 0.293 | 0.29 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| H(N3B) | 0.295 | 0.29 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| H(13A) | 0.310 | 0.31 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| H(13B) | 0.347 | 0.35 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| H(16) | 0.319 | 0.32 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| H(17) | 0.335 | 0.34 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| H(18) | 0.335 | 0.33 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| H(19) | 0.342 | 0.34 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| H(N4) | 0.316 | 0.32 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| H(21) | 0.309 | 0.31 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| H(W1) | 0.276 | 0.28 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| H(W2) | 0.275 | 0.27 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |

次ページに続く

前ページの続き

b) β スピン

| atom | total | diff. | s | p(x,y,z) | | | d(xx,yy,zz,xy,xz,yz) | | | | | |
|--------|--------|--------|------|----------|------|------|----------------------|-------|------|------|------|------|
| N(1) | 3.572 | 0.068 | 1.73 | 0.62 | 0.62 | 0.57 | 0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.01 |
| C(1) | 3.105 | -0.001 | 1.57 | 0.55 | 0.46 | 0.49 | 0.01 | -0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.02 | 0.01 |
| C(2) | 3.139 | 0.004 | 1.58 | 0.47 | 0.48 | 0.58 | 0.01 | -0.01 | 0.02 | 0.00 | 0.01 | 0.00 |
| C(3) | 3.138 | -0.003 | 1.58 | 0.56 | 0.46 | 0.51 | 0.01 | -0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.00 |
| C(4) | 3.161 | 0.002 | 1.56 | 0.57 | 0.48 | 0.51 | 0.01 | -0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.00 |
| C(5) | 2.871 | 0.001 | 1.50 | 0.41 | 0.46 | 0.46 | 0.01 | -0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| C(6) | 2.875 | 0.002 | 1.50 | 0.40 | 0.47 | 0.46 | 0.01 | -0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| C(7) | 3.149 | 0.003 | 1.56 | 0.58 | 0.49 | 0.49 | 0.01 | -0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.00 |
| C(8) | 3.136 | -0.003 | 1.59 | 0.54 | 0.45 | 0.52 | 0.01 | -0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.00 |
| C(9) | 3.130 | 0.006 | 1.59 | 0.46 | 0.47 | 0.58 | 0.01 | -0.01 | 0.02 | 0.00 | 0.01 | 0.00 |
| C(10) | 3.136 | -0.002 | 1.57 | 0.59 | 0.45 | 0.48 | 0.02 | -0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.01 |
| N(2) | 3.542 | 0.094 | 1.74 | 0.57 | 0.62 | 0.59 | 0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.00 |
| Cu | 14.164 | 0.398 | 3.30 | 2.14 | 2.07 | 2.13 | 0.63 | 0.65 | 0.67 | 0.99 | 0.62 | 0.98 |
| N(3) | 3.834 | 0.112 | 1.72 | 0.66 | 0.67 | 0.74 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.00 |
| C(12) | 3.098 | 0.003 | 1.56 | 0.54 | 0.45 | 0.50 | 0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.01 |
| C(11) | 2.906 | -0.010 | 1.51 | 0.42 | 0.41 | 0.49 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| C(13) | 3.279 | 0.002 | 1.55 | 0.50 | 0.54 | 0.65 | 0.00 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| C(14) | 3.018 | 0.001 | 1.54 | 0.47 | 0.52 | 0.46 | 0.01 | -0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| C(15) | 2.955 | 0.000 | 1.53 | 0.41 | 0.50 | 0.48 | 0.00 | -0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.01 |
| C(16) | 3.182 | 0.000 | 1.56 | 0.58 | 0.48 | 0.53 | 0.01 | -0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.01 |
| C(17) | 3.153 | 0.000 | 1.57 | 0.46 | 0.51 | 0.58 | 0.01 | -0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.00 |
| C(18) | 3.150 | 0.000 | 1.59 | 0.54 | 0.49 | 0.50 | 0.01 | -0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.00 |
| C(19) | 3.184 | 0.000 | 1.56 | 0.55 | 0.53 | 0.51 | 0.01 | -0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.00 |
| C(20) | 3.022 | 0.000 | 1.51 | 0.52 | 0.50 | 0.45 | 0.01 | -0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| N(4) | 3.655 | 0.000 | 1.67 | 0.54 | 0.79 | 0.60 | 0.02 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.00 |
| C(21) | 3.202 | 0.000 | 1.57 | 0.47 | 0.54 | 0.58 | 0.02 | -0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.00 |
| O(2) | 4.044 | 0.170 | 1.87 | 0.70 | 0.70 | 0.74 | 0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| O(1) | 4.073 | 0.147 | 1.86 | 0.70 | 0.70 | 0.79 | 0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| O(W) | 4.387 | 0.001 | 1.87 | 0.79 | 0.93 | 0.75 | 0.02 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| H(1) | 0.340 | 0.002 | 0.34 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| H(2) | 0.330 | 0.001 | 0.33 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| H(3) | 0.328 | 0.000 | 0.33 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| H(4) | 0.331 | 0.001 | 0.33 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| H(7) | 0.338 | 0.001 | 0.34 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| H(8) | 0.329 | 0.000 | 0.33 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| H(9) | 0.329 | 0.000 | 0.33 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| H(10) | 0.306 | 0.003 | 0.31 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| H(12) | 0.354 | 0.000 | 0.35 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| H(N3A) | 0.292 | 0.001 | 0.29 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| H(N3B) | 0.298 | -0.003 | 0.30 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| H(13A) | 0.309 | 0.000 | 0.31 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| H(13B) | 0.347 | 0.000 | 0.35 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| H(16) | 0.319 | 0.000 | 0.32 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| H(17) | 0.335 | 0.000 | 0.34 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| H(18) | 0.335 | 0.000 | 0.33 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| H(19) | 0.342 | 0.000 | 0.34 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| H(N4) | 0.316 | 0.000 | 0.32 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| H(21) | 0.309 | 0.000 | 0.31 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| H(W1) | 0.276 | 0.000 | 0.28 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| H(W2) | 0.275 | 0.000 | 0.27 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |

