

1. 緒言

水銀化合物は金属水銀、無機水銀、有機水銀の3つに大別される。それぞれの水銀は生体内で特異的な毒性を持ち、また他の形態に転換される。また水溶液中における水銀の形態は pH に依存していて、その存在種は様々である[1]。水溶液中の無機水銀は、ある種のメタン産バクテリアのメチル基移動反応により有機化されるが、この反応機構についてはいまだ詳細は知らされていない。

無機水銀の有機化を明らかにするために、無機水銀の構造および安定性を把握することは重要である。本研究では、水溶液中の無機水銀、有機水銀化合物およびその水和物の構造を検討したほか、水銀化合物の配位化学について分子軌道から解析した。次いで、反応速度の検討[2]は行われているが機構がいまだ不明である無機水銀(II)とメチルコバラミンによるメチル水銀(II)化合物の生成反応機構の解明を試みた。

2. 計算方法

本研究における計算では B3LYP 密度汎関数法を用いた。無機水銀、有機水銀およびメチルコバラミンの構造最適化には 3-21G、6-31G*、LANL2DZ を、また水銀化合物の分子軌道の解析には、6-311+G**, SDD (Stuttgart/Dresden Effective Core Potential) [3] を基底関数として用いた。なお、すべての計算は Gaussian 98 で行った。

3. 結果

塩化水銀(II)化合物水溶液中に存在する化学種は pH によって変化するため、pH7 付近に存在する化学種 { HgCl_2 、 $\text{Hg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Hg}(\text{OH})\text{Cl}$ など} について B3LYP 密度汎関数法により構造最適化を行った。また有機水銀として、計算に用いる塩化水銀(II)イオンにメチル基が結合したメチル水銀塩を選び構造最適化を行った。基底関数としては、水銀に LANL2DZ を、その他の元素については

6-31G* 基底を選んだ。求まった構造について Figure 1 に示す。

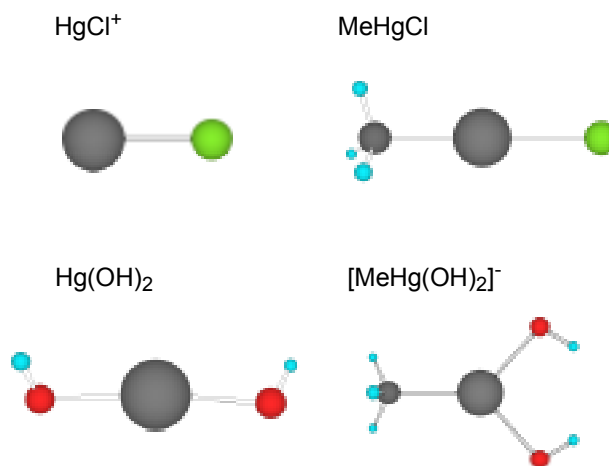


Figure 1 several structures of mercury compounds

さらに水溶液中における構造を考察するため、水分子の溶媒和を考慮した構造についても最適化を行った。 $[\text{MeHg}(\text{OH})_2]^+$ に水分子が水銀に直接配位した平面構造および正四面体構造を仮定して計算を行ったところ、2つの OH と水分子が相互作用している構造が得られた (Figure 2)。また塩化水銀(II)化合物に関する溶媒効果を考慮した構造については現在検討中である。

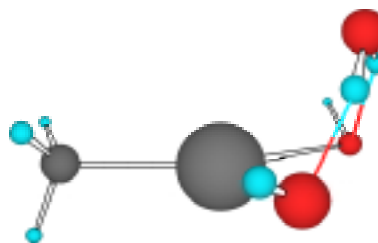


Figure 2 $[\text{MeHg}(\text{OH})_2]^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$

水銀(II)化合物の構造最適化を行った結果、水銀は1配位よりも直線型の2配位を好むことがわか

った。また有機水銀では、Cl よりも OH の方が水銀への配位結合が強いことも明らかになった。その原因を調べるため、 Me_2Hg 、 MeHgCl 、 HgCl_2 、 MeHgOH 、 $\text{Hg}(\text{OH})_2$ の五種類について、水銀の角度依存性を検討した。Figure 3 における配位子 - 水銀 - 配位子の角度とエネルギーの関係を検討した。その結果、 180° から 120° に小さくなると、 Me_2Hg では 113 kJ/mol もエネルギーが高くなった。一方、 MeHgCl と HgCl_2 では 93 kJ/mol だけ、 MeHgOH では 98 kJ/mol 、 $\text{Hg}(\text{OH})_2$ では 95 kJ/mol 不安定になった。この配位子による不安定化の度合いの違いについて分子軌道より解析した。分子軌道については LUMO、HOMO をはじめ 10 種類のフロンティア軌道について計算を行い、解析した。この系については構造最適化および分子軌道の計算に B3LYP/6-311+G** - SDD を適用した。

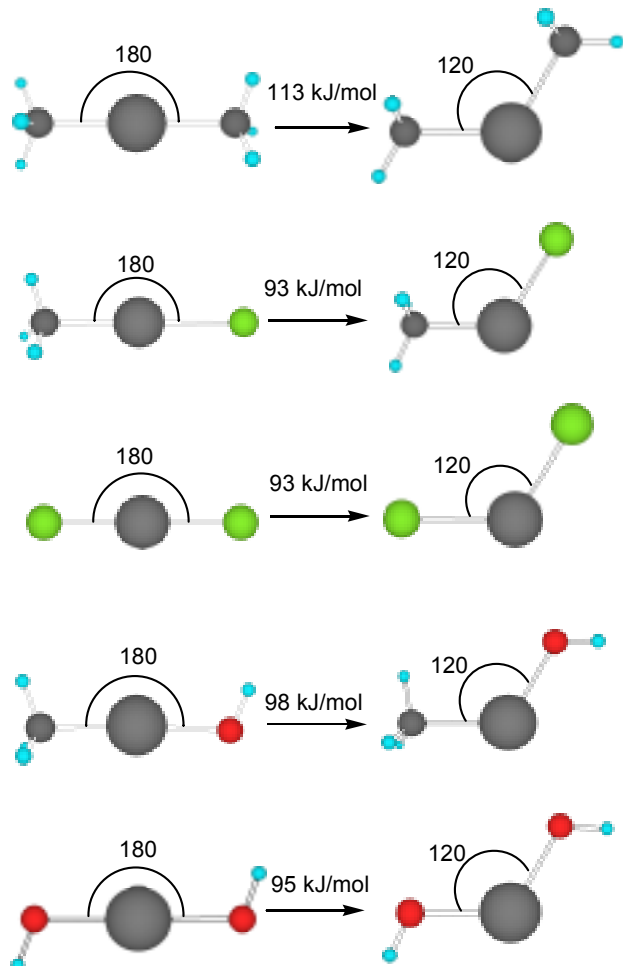


Figure 3 Energy changes of Me_2Hg , MeHgCl , HgCl_2 , MeHgOH and $\text{Hg}(\text{OH})_2$ as a function of the L-Hg-L angle (θ) in degree

次にメチルコバラミンと塩化水銀(II)化学種の反応経路を検討した。メチルコバラミンのモデルとして Figure 4 にあるような構造を選び、構造最適化を行い、安定構造を求めた。次にそのモデルと塩化水銀(II)化学種の反応について遷移状態の計算を試みた。メチルコバラミンのモデル構造を Figure 4 に示す。

(model)

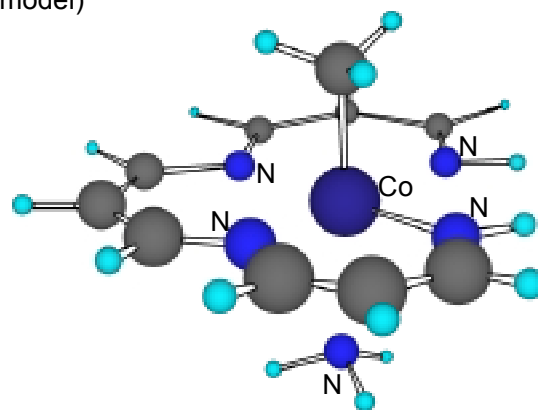


Figure 4 (basis set) Co:LANL2DZ
Me,N:6-31G*
other atoms:3-21G

塩化水銀(II)化学種とメチルコバラミン間におけるメチル基移動反応の反応経路については、現在も検討中である。

参考文献

- [1] A. G. Howard, *Aquatic Environmental Chemistry*, Oxford University Press, **1998**
- [2] V. C. W. Chu and D. W. Gruenwedel, *Bioinorg. Chem.* **1977**, *7*, 169-186
- [3] P. Fuentealba, H. Preuss, H. Stoll and L. v. Szentpaly, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *89*, 418