

2P147

## 亜鉛(II)イオンとピリジン系溶媒分子の配位構造に関する理論的研究

(岐阜大・地域科学<sup>1</sup>, 名工大院・工<sup>2</sup>)

添田 正樹<sup>1</sup>, ○橋本 智裕<sup>1</sup>, 和佐田 (筒井) 祐子<sup>2</sup>, 和佐田 裕昭<sup>1</sup>

### Theoretical study of the coordination structures of Zn(II) and pyridines

(Faculty of Regional Studies, Gifu Univ.<sup>1</sup>, Nagoya Inst. Tech<sup>2</sup>)

Masaki Soeda<sup>1</sup>, \*Tomohiro Hashimoto<sup>1</sup>, Yuko Wasada-Tsutsui<sup>2</sup>, Hiroaki Wasada<sup>1</sup>

#### 【序】

亜鉛イオンや隣接する第一遷移系列金属イオンの多くは、生体内の機能性タンパク質の活性中心に存在するなど生命活動における必須元素である。本研究で取り扱う亜鉛(II)イオンは、例えば、脱炭酸酵素の活性中心に存在している。

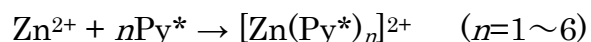
亜鉛を含む化合物の構造や亜鉛の配位数は、配位子の供与性とかさ高さに敏感であり、ルイス酸性などの化学的性質に大きな影響を与える。このため、配位構造を決定する要因を明らかにすることに関心が持たれており、本研究ではその一環として、ピリジン系溶媒中での亜鉛(II)イオン配位化合物をとりあげた。

亜鉛(II)イオンに対するピリジン系化合物の溶媒和数についての実験値は、稲田らによって、ピリジンが 6.2、4-メチルピリジンが 5.9、3-メチルピリジンが 5.3、2-メチルピリジンが 4.3 と報告された<sup>1)</sup>。また、4-メチルピリジンの溶媒和数に関しては、栗原らによる 3.7 との報告もある<sup>2)</sup>。

本研究では、亜鉛(II)イオンに対するピリジンおよびメチルピリジン溶媒分子の最大配位数が、理論的にいくつになるかを見積もるとともに、その配位構造を決定することを目的とする。

#### 【計算方法】

本研究では、下記の気相クラスターモデルに溶媒和反応：



(Py\*: ピリジン、4-メチルピリジン、3-メチルピリジン、2-メチルピリジン)

について、密度汎関数法(B3LYP 法)を用いて溶媒和構造や溶媒和エネルギー(Gibbs 自由エネルギー)などを求めた。配位化合物の安定化エネルギーは counterpoise 法による BSSE 補正をおこなった。基底関数は Zn 原子と配位に直接かかわる N 原子には 6-31+G(d)を用い、その他の C 原子および H 原子には 6-31G(d)を使用した。

密度汎関数法の計算には Gaussian プログラムを使用し、分子構造と分子軌道の解析は、MOLCAT、MOLPLOT、および MOView を用いておこなった。

#### 【結果・考察】

Figure 1 に各配位化合物の溶媒和数に対する Gibbs 自由エネルギー変化を示した。

ピリジン(Py)、4-メチルピリジン(4-MePy)および 3-メチルピリジン(3-MePy)では、最大配位数が 5 となった。なお、配位数 4 と配位数 5 の自由エネルギー変化は 1 kcal/mol 未満だった。2-メチルピリジン(2-MePy)については、最大配位数は 4 となった。2-MePy の 5 配位化合物では、5 つの配位子が適度な距離で配位したもの(Fig. 1 の破線のもの)よりも 4 配位体と 5 Å 以上離れた 5 番目の配位子が形成する ion-molecule complex の方が安定な化合物として得られた。

各配位状態の最適化構造から、配位子に関わりなく、4 配位状態以降の Zn-N 結合

長が非常に長く、結合力が非常に弱いと推測される。

ピリジン系溶媒分子が配位すると、配位子から亜鉛(II)イオン周辺に電子が流れ込むが、4 配位状態以降はこの傾向が小さくなり、電子の移動による安定化は 4 配位状態までと考えられる。

Py および 4-MePy の配位数が実験値の 6 にならなかった要因の一つは、本研究で用いたモデルが気相モデルであるためであると考えられるので、溶媒効果を考慮した計算をおこなって、配位数の実験値とのずれについて考察する予定である。

詳細については当日発表する。

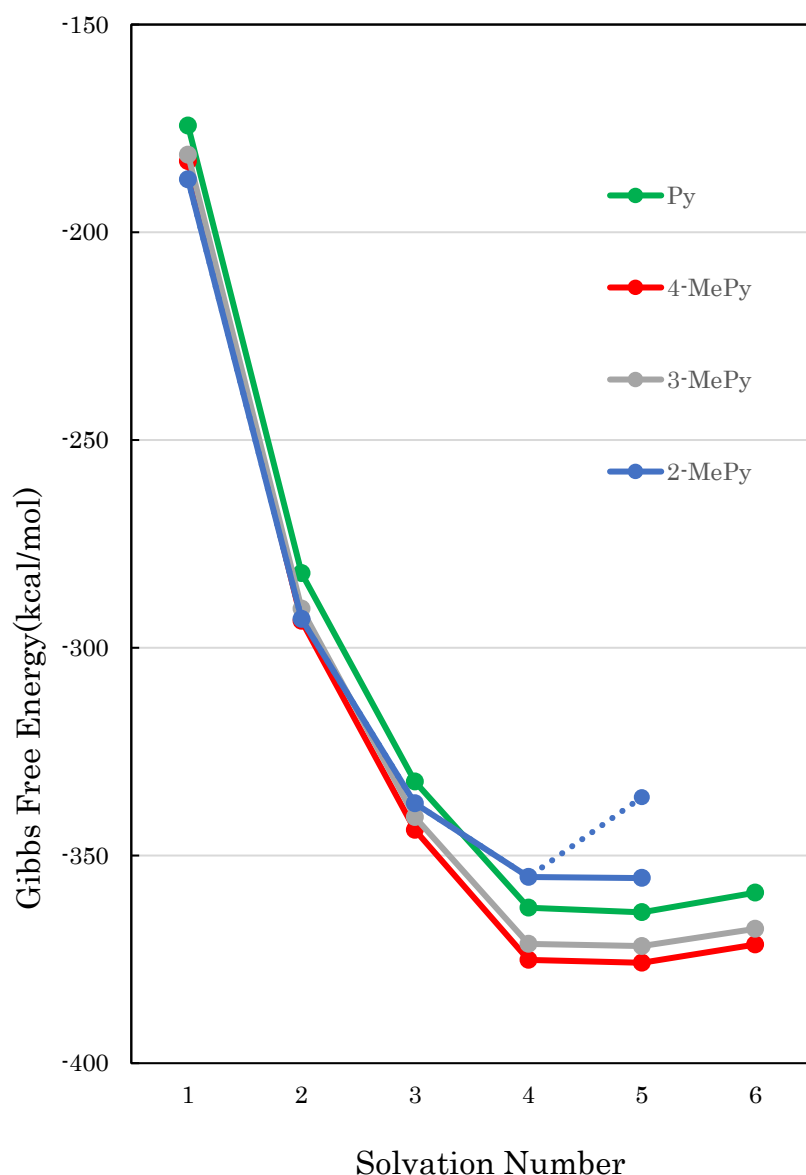


Figure 1 Gibbs Free Energy Changes

- 1) 稲田ら、第 26 回溶液化学シンポジウム& OHTAKI SYMPOSIUM 講演要旨集、72 (2003)
- 2) Kurihara *et al.*, J. Sol. Chem. 24, 719 (1995)