1Pa002

亜鉛二価イオン－ピリジン系分子配位化合物の配位構造に関する理論的研究

（岐大地域[1], 名工大院工[2], 名大院理[3]）　○和佐田 裕昭[1], 和佐田（筒井）祐子[2], 添田 正樹[1], 橋本 智裕[1], 舟橋 重信[3]

【はじめに】

第一遷移系列金属イオン (Sc~Cu) やそれと隣接する第 12 族元素の配位化合物は生体内の機能性タンパク質の活性中心に位置し、触媒や構造維持などのさまざまな役割を果たしている。特に亜鉛は人体の必須元素であり、これらの元素の中では金属タンパク質中に最も多い元素である。配位化合物中の亜鉛は通常二価であり、配位数が周囲の配位子によって、4、5 または 6 に変化することが知られている。このような配位数の可変性は、亜鉛をルイス酸触媒として利用する上できわめて重要であり、配位数の決定要因を明らかにすることが、亜鉛の反応性を開拓する上で必須である。

溶液中でのイオンは、自由な溶媒分子と常に入れ替えながら一定数の溶媒分子を溶媒和しているので、単純な配位化合物と考えることができる。この溶媒和数は溶媒の種類によって変化する。亜鉛 (II) イオンでは、水の溶媒和数は 6 であり、プロピルアミンでは 4 であることが知られている。近年、舟橋らにより、ピリジンおよびその誘導体について系統的な溶媒和数が EXAFS 法により測定され、25℃におけるピリジンの溶媒和数が 6.2 であるのに対し、2- メチルピリジンが 4.3、3- メチルピリジンが 5.3、4- メチルピリジンが 5.9 であることがわかった。一方、従来の報告では、ピリジンが 6、4- メチルピリジンが 4 であり、4- メチルピリジンの溶媒和数を明らかにする必要がある。

以前の我々の研究から、亜鉛 (II) イオンと同様に d^{10} 電子配置である銅 (I) および銀 (I) イオンのニトリル和物の溶媒和数が 4 であることを、EXAFS 法による実験および気相クラスターモデルによる非経験的分子軌道法により明らかにした。気相クラスターモデルでは、金属イオンを気相中で溶媒和させる反応 (1)

$$M^+ + n\mathrm{RCN} \rightarrow [\mathrm{M(RCN)}_n]^+ \qquad (\mathrm{M = Cu, または\ Ag}, n = 1 \sim 6) \qquad (1)$$

の溶媒和自由エネルギーが極小になる n を溶媒和数とした。R=H のときの溶媒和自由エネルギーを図

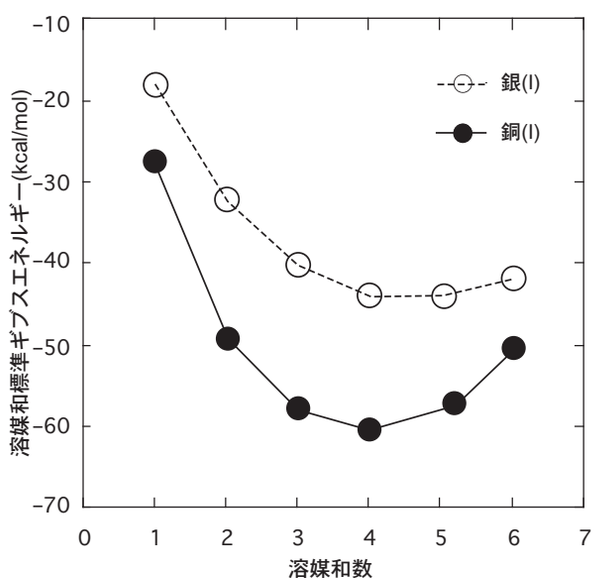

図1 銅(I)および銀(I)イオンの各溶媒和数での溶媒和安定化に対する標準ギブス自由エネルギー変化（25℃、1気圧）

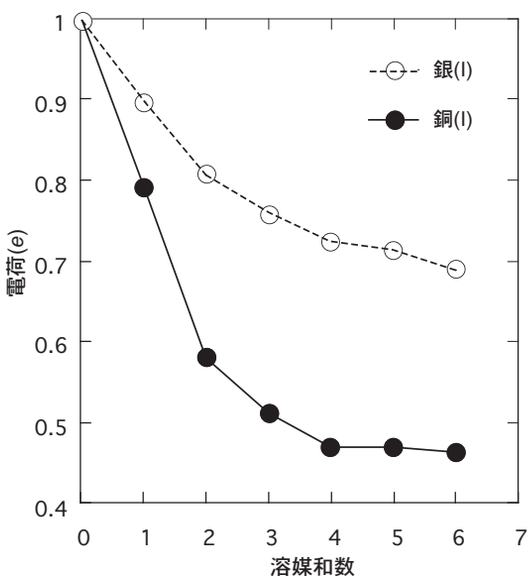

図2 各溶媒和数での中心イオンの電荷

Y. Tsutsui ら、*J. Phys. Chem. A*、**101**, 2900 (1997) および Y. Inada ら *Z. fur Naturforsch.*、**54b**, 193 (1999) による。

1 に示す。また、中心イオンの電荷の n に対する変化（図 2）から、これらの化合物の溶媒和数は、溶媒分子から供与された電子が、空の s および p 軌道に流入して飽和するために要する溶媒の数として得られた。

本研究では、亜鉛 (II) イオンのピリジン誘導体の溶媒和構造と溶媒和数およびその決定要因を銅 (I) および銀 (I) イオンと同様に非経験的分子軌道法を用いて明らかにする。

【方法】

気相クラスターによる溶媒和反応 (2)

$$Zn^{2+} + n\mathrm{Py}^* \rightarrow [\mathrm{M(Py}^*)_n]^{2+} \qquad (\mathrm{Py}^* \text{ はピリジンまたはピリジン誘導体 }, n = 1 \sim 6) \qquad (2)$$

について、溶媒和自由エネルギーを RHF 法および密度汎関数法を用いて計算した。密度汎関数法では Lee-Yang-Parr の correlation functional を使用し、Becke による 3 パラメータ hybrid functional を用いた（B3LYP)。基底関数としては、6-31G* および中心イオンに 2 個の 4p 関数を加えた Wachters の double-zeta 関数を用い、3d 関数を triple-zeta とした。配位子には、Huzinaga-Dunning の double-zeta 関数を用い、分極関数を加えた (DZP)。配位安定化エネルギーについては、BSSE 補正を行った。分子軌道法計算には Gaussian 98 を、結果の解析には、MOLCAT、MOPLOT および MOView を用いた。

【結果および考察】

4-メチルピリジンの一から四溶媒和構造を図 3 に示す。安定構造では、ピリジン環がプロペラ状に配列している。高配位構造および溶媒和エネルギーの詳細については、当日発表する。

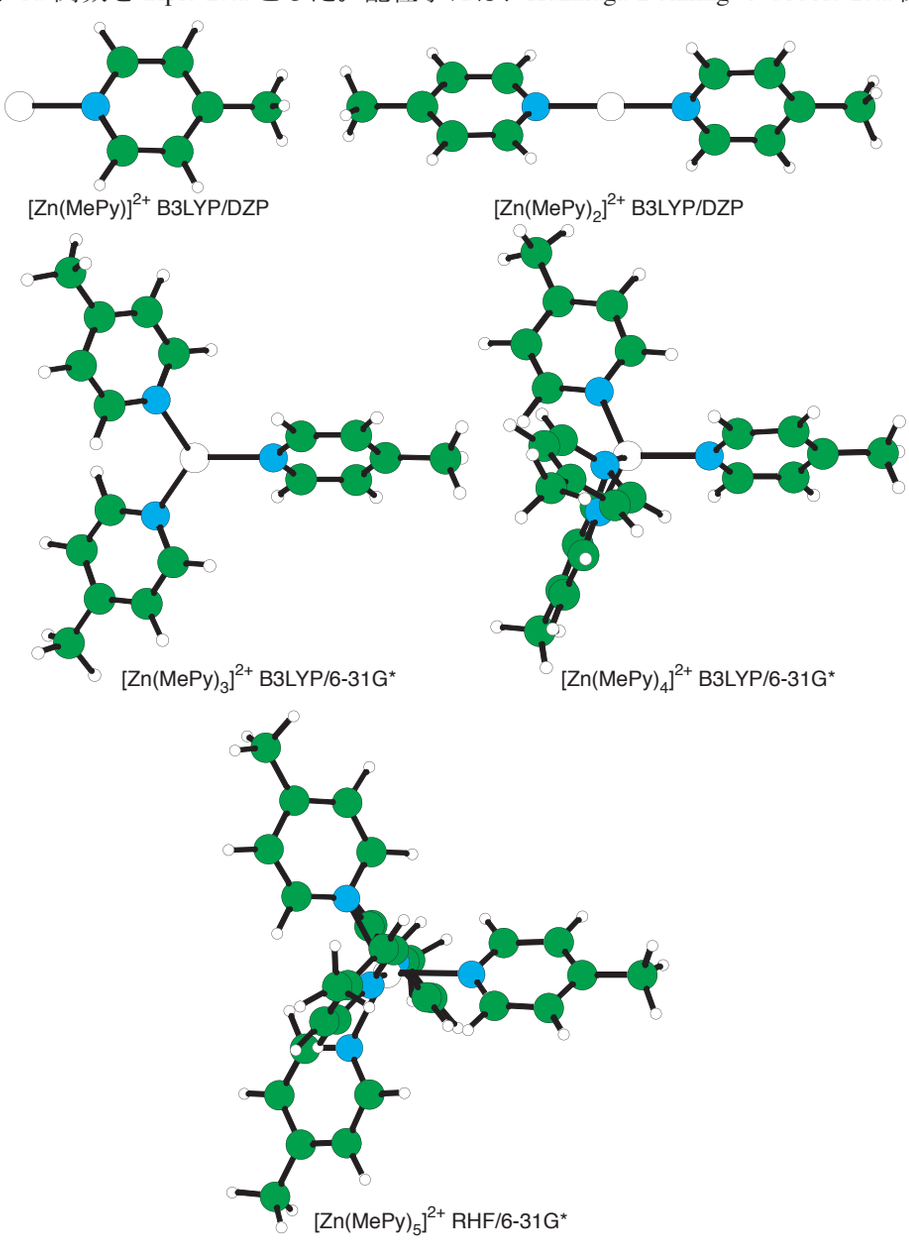

図 3 Zn(II) メチルピリジン配位物の構造