

# 亜鉛二価イオンとピリジン系溶媒分子の配位構造に関する 量子化学的考察

(岐大地域科学<sup>1</sup>, 名工大院工<sup>2</sup>, 名大院理<sup>3</sup>) ○添田 正樹<sup>1</sup>, 和佐田 裕昭<sup>1</sup>  
和佐田(筒井)祐子<sup>2</sup>  
橋本 智裕<sup>1</sup>, 舟橋 重信<sup>3</sup>

## 【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、触媒作用や構造維持などに、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、配位数は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、亜鉛の反応性の利用法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であることが示された。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。

我々は以前に、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

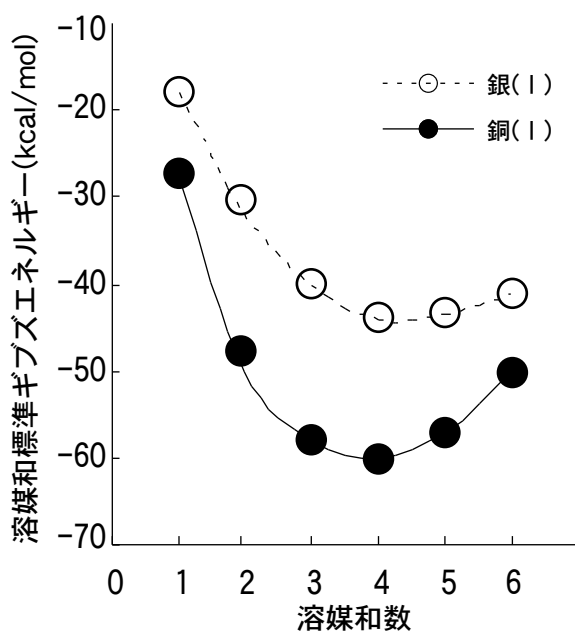


図1 銅(I)および銀(I)イオンの各溶媒和数での溶媒和安定化に対する標準ギブズ自由エネルギー変化(25℃,1気圧)

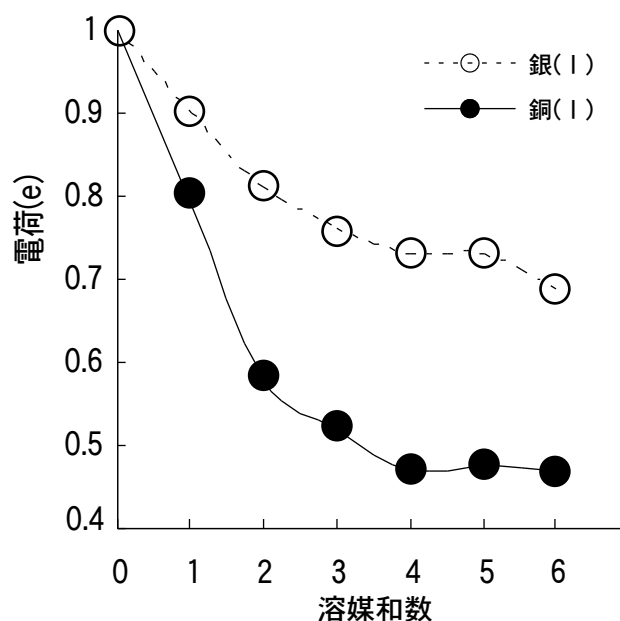
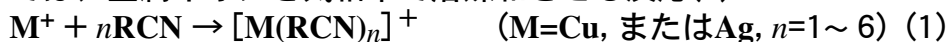


図2 各溶媒和数での中心イオンの電荷

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)

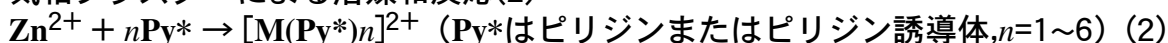


の溶媒和自由エネルギーが極小になる $n$ を溶媒和数とした。 $R=H$ のときの溶媒和自由エネルギーを図1に示す。また、中心イオンの電荷の $n$ に対する変化(図2)から、これらの化合物の溶媒和数は、溶媒分子から供与された電子が、空の $s$ および $p$ 軌道に流入して飽和するために要する溶媒の数として得られた。

本研究では、上記の研究と同様にして、亜鉛二価イオン-ピリジン系溶媒分子の溶媒和数を理論的に決定した。

### 【方法】

気相クラスターによる溶媒和反応(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B3LYPを用いた。基底関数としては次のものを用いた。[1]6-31G\*および、[2]亜鉛には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)。また、diffuse関数の効果およびBSSEの補正についても検討した。分子軌道法計算にはGaussian98を、結果の解析には、MOLCAT、MOPLLOTおよびMOViewを用いた。

### 【結果と考察】

図3にはZn(II)4-メチルピリジンの溶媒和エネルギーの変化を示した。四配位状態までは配位子が増えるにしたがって大きく安定化するが、五配位状態以降はエネルギー変化はほとんど見られないか、逆にわずかに不安定化する。図4には電荷の変化を示した。四配位状態で飽和状態になっていることが分かる。なお基底関数の効果を入れた結果やピリジンに関する考察は当日発表する。

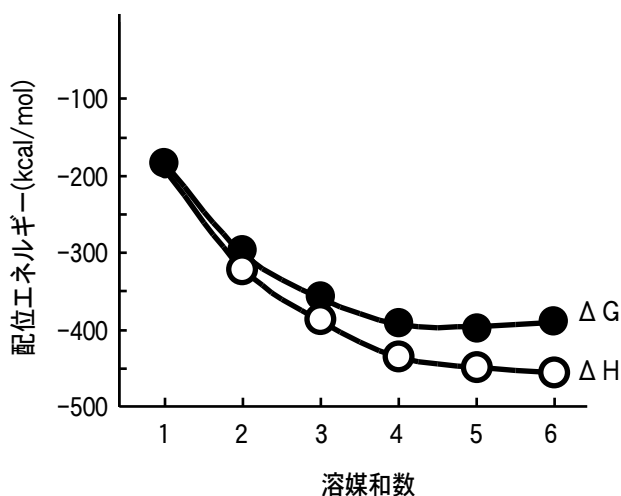


図3 Zn(II)4-メチルピリジン配位化合物の配位数と配位エネルギー変化の関係 (25°C, 1気圧)

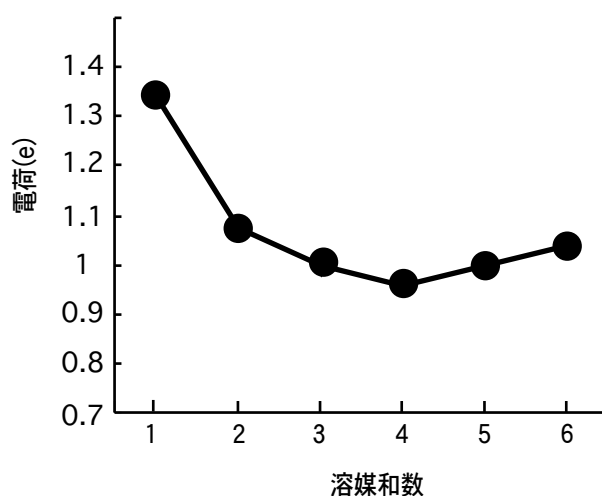


図4 Zn(II)4-メチルピリジン配位化合物の各溶媒和数での中心イオンの電荷