

3P058 亜鉛二価イオンと o- および m- メチルピリジン配位化合物の配位構造に関する理論的研究

(岐阜大学・地域科学部¹⁾、名古屋市立大学・システム自然科学研究科²⁾、名古屋大学・理学研究科³⁾) ○和佐田裕昭¹⁾、橋本智裕¹⁾、和佐田(筒井)祐子²⁾、添田正樹¹⁾、舟橋重信³⁾

【はじめに】

第一遷移系列金属イオンやそれに隣接する第 12 族元素の配位化合物は、機能性たんぱく質の活性中心などに存在することが知られている。そして、さまざまな触媒作用や構造活性作用において重要な役割をはたしている。我々がここ数年間研究している亜鉛イオンは、人体にとって必須のイオンであり、金属たんぱく質中では非常に多く使われている。昨年度の発表の際にも述べたように、通常は、亜鉛二価イオンを配位中心とする配位化合物の配位数は四～六の範囲内で変化することが知られている。例えば、水溶液中では、亜鉛二価イオンは六水和状態になっている。また、プロピルアミン中では、四プロピルアミン和している。

溶液中の亜鉛二価イオンは、バルクの溶媒と配位子を交換しながら、一定数の溶媒分子と溶媒和している。この溶媒和数は、溶媒分子の種類によって異なる。前回の発表でも述べたが、舟橋らがピリジン誘導体の亜鉛二価イオンに対する配位数を 25℃において EXAFS 法により測定しており、ピリジンの配位数が 6.2、2-メチルピリジンの配位数が 4.3、3-メチルピリジンの場合が 5.3、4-メチルピリジンの場合 5.6 であるとした。

実験事実を理論的に裏付けて配位構造と配位数変化の理由を明らかにすることは、亜鉛二価イオンの関与した化学反応を制御できることが期待され、応用上からも非常に重要である。そこで、これまでにピリジンおよび 4-メチルピリジンに関して、非経験的分子軌道法を用いて研究を行い、それらの配位子の場合における配位数、配位構造が現われる理由について、電子状態理論の観点から調べてきた。その結果、ピリジンおよび 4-メチルピリジンの最大配位数は五配位と見積もられた。しかし、これまでの我々の研究では、2-メチルピリジンと 3-メチルピリジンに関しては、一切触れてはいなかった。そこで、本研究では、これらの配位子の場合に、どのような配位構造と配位数になるのかを具体的に調べる。ピリジン系溶媒と亜鉛二価イオンの間で形成される配位化合物に関してのより系統的な知見を確立することをめざすものである。

【方法】

以下に示した気相クラスターモデルによる溶媒和反応：



について、溶媒和自由エネルギーを RHF 法または B3LYP 法で計算した。基底関数は、ピリジンならびに 4-メチルピリジンに関する研究結果を参考にして、次の二種類を用いる

ことにした。(1) 6-31G*。(2) 6-31G* を基本とし、亜鉛および亜鉛に直接結合している窒素原子には diffuse 関数を加えた基底関数。分子軌道法計算には Gaussian 98 および Gaussian 03 を使用した。結果の解析には、MOLCAT、MOPLLOT および MOView を用いた。

【結果および考察】

ここでは、B3LYP/6-31G* レベルで計算した結果をグラフにまとめた。図1に全エネルギー、図2に Gibbs 自由エネルギーによる溶媒和エネルギーを示した。現在までのところ、2-メチルピリジンは四配位体までは存在するものと思われる結果が得られている。3-

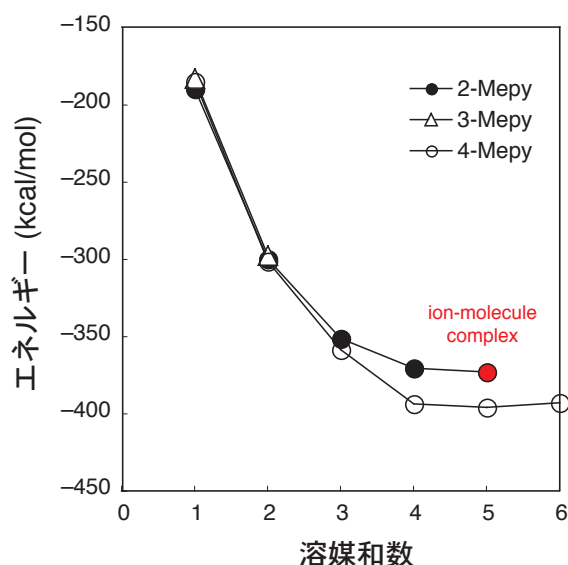
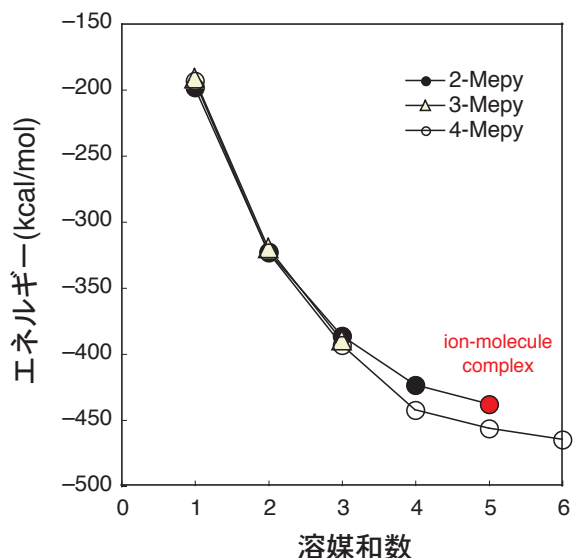


図1 溶媒和エネルギー（電子エネルギー）

図2 溶媒和エネルギー（自由エネルギー）

メチルピリジンに関しては、現在は判断を差し控える（発表の際には、詳しく説明を行う予定である）。4-メチルピリジンの場合と比較すると、全般的に配位数が小さくなる傾向があり、実測結果と一致した傾向がみとれる。なお、安定化エネルギーのグラフに

ある2-メチルピリジン五配位体は、四配位体と5 Å以上離れた五番目の配位子が形成する ion-molecule complex であり、現在までのところ安定な配位化合物の最大のもは四配位体までしか見つからない。参考のために、この ion-molecule complex を図3に示した。より詳しい結果と考察は講演において発表する。

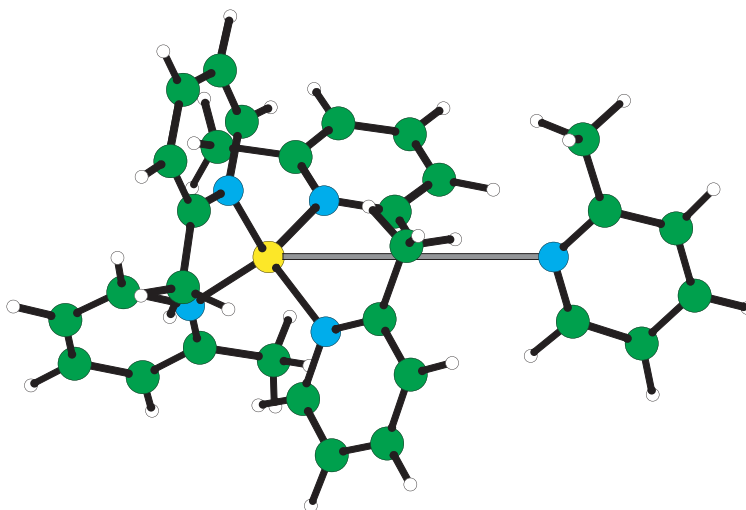


図3 四配位体－配位子による ion-molecule complex の最適化構造