

2P076

ピリジン系分子を配位子とした亜鉛イオンの溶媒和構造に関する理論的研究

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

【はじめに】

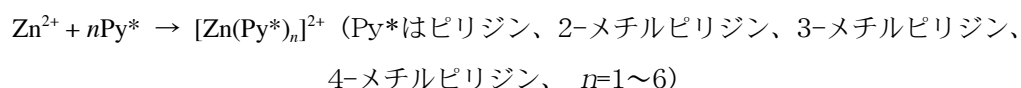
亜鉛は脱炭酸酵素や加水分解酵素の活性部位などに存在し、生命活動に必須な元素である。また、亜鉛は様々な酵素中心に位置する金属群が含まれる第一遷移系列金属のすぐ右に隣接し、第一遷移系列金属との関連が深い。この意味からも、亜鉛を含む化合物中におけるその性質を詳細に知ることが求められている。

亜鉛を含む化合物の構造および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が強く求められ、さまざまな研究がなされてきた。その一環として、我々はピリジン系溶媒中での亜鉛イオン配位化合物の配位構造と配位数に関する研究を行ってきた。

亜鉛イオンに対するピリジン系化合物の配位数に関しては、実験的立場からの異なった報告がある。稲田らはピリジン、4-メチルピリジン、3-メチルピリジン、2-メチルピリジンの順に、亜鉛二価イオンに対する溶媒和数が 6.2、5.9、5.3、4.3 であるとした。一方、栗原らは 4-メチルピリジンの場合の溶媒和数は 3.7 であるとした。

【計算方法】

本研究では、上記したいくつかの亜鉛二価イオンの安定な構造と、溶媒和反応の反応エネルギー変化を RHF およびハイブリッド密度汎関数法 (B3LYP 法) を用いて、次のモデル反応



での溶媒和構造、ギブズ自由エネルギー変化などを計算した。

分子軌道計算には、Gaussian98 と Gaussian03 プログラムを使用した。計算にあたっては、2種類の基底関数系を使用した。ひとつは、全ての原子に対して 6-31G(d)を使用したものである。もうひとつは、亜鉛原子と配位に直接かかわる窒素原子に対して 6-31+G(d)を用い、その他の原子には 6-31G(d)を使用したものである。Gaussian での B3LYP 計算にあたっては、INT=GRID=ULTRAFINE オプションを使用した。配位化合物の安定化エネルギーは、Boys-Bernardi の counterpoise 法により、BSSE 補正を行った。分子構造と分子軌道の解析には、MOLCAT、MOPLOT および MOView を使用した。MOLCAT はパソコン (Macintosh) 上で、MOPLOT と MOView は名古屋大学情報基盤連携センターの計算機上で実行した。

【結果と考察】

研究結果の一部として、亜鉛二価イオンに対する 2-メチルピリジンおよび 3-メチルピリジンの五

配位化合物について述べてみたい。3-メチルピリジン配位化合物では、 Zn^{2+} 周辺で5個の3-メチルピリジンの配位原子（窒素原子）による三方両錐構造がつけられている。すでに発表したピリジン配位化合物などの場合と似て、エカトリアル平面で3-メチルピリジンがとる構造配置は、一個の3-メチルピリジン分子を軸にして、他の二つの配位分子がプロペラ状になった関係をしている。この結果、各ピリジン環の間での立体反発の影響が小さくなっているものと考えられる。2-メチルピリジンは、3-メチルピリジン 4-メチルピリジンとは違った配位構造についての傾向が特徴的である。まず、2-メチルピリジンの五配位体は安定なエネルギー極小ではなく、四配位体ともうひとつの2-メチルピリジン配位子とによって現れる2-メチルピリジン配位子交換反応の遷移状態としての性格を持っている。広い意味での2-メチルピリジンの安定な五配位体は、四配位体に対して五番目の2-メチルピリジン配位子が遠い位置でぶらさがったようなイオン-分子錯合体である。次に、遷移状態として現れてくる五配位体の構造は、3-または4-メチルピリジン配位化合物等の場合とは明らかに異なり、三方両錐および四角錐のいずれの配位構造でもない。亜鉛の電荷の傾向や配位結合の距離の傾向などから、配位子間の立体反発のために亜鉛と配位子間の結合距離が長くて電荷移動が起きにくいことなどが原因として考えられる。

配位数と1気圧、298.15Kでのギブズ自由エネルギー変化の関係を調べた。3-メチルピリジン配位化合物と4-メチルピリジン配位化合物は非常に似た傾向にある。一方、2-メチルピリジン配位化合物の場合は、はやくも三配位体の段階で他のものとは異なった傾向を示し始める。四配位体、五配位体となるにしたがって差異が顕著となる。エンタルピー変化についても同様であり、エントロピーの効果が加わることで、ギブズ自由エネルギー変化においてこの傾向が顕著となる。

亜鉛上の Mulliken 電荷の変化について調べたところ、3-メチルピリジン配位化合物と4-メチルピリジン配位化合物はほとんど同じ変化をする。一方、2-メチルピリジン配位化合物は、すでに一配位化合物の段階で他のものとは目立って違う値を示す。配位数が大きくなるにしたがっての変化を見ると、2-メチルピリジンの場合は三配位で極小値となるに対し、3-メチルピリジンと4-メチルピリジンは四配位体で極小値となる。つまり、2-メチルピリジンを配位子とする場合は、早い段階で配位子から中心の亜鉛イオンへの電荷の流れ込みが止むのである。これは、大きな込み合いが配位子の集合を妨げるためと言うこともできるが、逆に見れば早い段階で中心イオンの電荷が中和されて配位化合物全体の安定化を達成するために、多くの配位子が集まる必要がないためと言い換えることもできる。配位数が大きくなるにしたがって、配位結合距離が長くなることも、配位子から中心イオンへの電子の流れ込みを減少させる原因のひとつである。2-メチルピリジン配位化合物でエントロピー効果が重要になることで配位結合形成が阻害され、電子の流れ込みによる安定化が起り難くなっていると考えられる。これらが2-、3-、4-メチルピリジンで異なった配位数の配位化合物となる原因と考えられる。

本研究により、亜鉛二価イオンにピリジン系配位子を配位させたときの配位数について、ピリジンの場合はほぼ六配位、4-メチルピリジンの場合は六配位または五配位、3-メチルピリジンはほぼ五配位、2-メチルピリジンは四配位と見積もることができる。この結果は、栗原の実験よりも稲田らの実験を支持するものである。より詳しい内容は、当日発表する。