

4A14

プロトンの水和構造と水素結合ネットワーク
 (広島大院・理, 広島大 QuLiS) ○赤瀬 大, 相田 美砂子

Hydration structure of a proton and its hydrogen bonding network

(Hiroshima Univ., QuLiS) Dai Akase, Misako Aida

【序】 プロトンの水和は水溶液中および生体内での様々な化学反応やプロトン輸送に関わっているが、その分子レベルでの理解には未だ不明瞭な部分も多い。プロトンの水和には2種類のイオンコア構造、すなわちプロトンが1つの水分子に強く結合した Eigen 型(H_3O^+)、およびプロトンが2つの水分子に共有された Zundel 型(H_3O_2^+)が存在し、プロトンの水和はこれらのイオンコアに溶媒水分子が水素結合したものとみなすことができる。プロトン化水クラスター $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ は水和プロトンのモデル系として理論的および実験的に研究されている。2種類のイオンコア構造は、赤外スペクトルで異なる領域に特徴的なピークを示すため実験的に区別できる。小さなクラスターでは、クラスターサイズによって Eigen 型と Zundel 型のどちらか、あるいは同時に両方と異なるイオンコアに相当するピークが観測されている[1]。また、水素結合ネットワークの多様性によりプロトン化水クラスターには多くの異性体が存在する。理論計算によって様々な異性体が報告されているが、理想的な Zundel 型の安定構造は C_2 対称性をもつ H_3O_2^+ のみで、水和によってプロトンが1つの水分子の方に偏り Eigen 型との区別が曖昧になる。我々は、高次元アルゴリズムと超球面探索法をそれぞれ独立に用いた安定構造探索の結果を利用してにより、プロトン化水クラスター 8 量体 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_7$ について水素結合ネットワークトポロジーの異なる 134 個の安定構造を得た[2]。本研究では、これらの安定構造を用いてプロトンの水和構造と水素結合ネットワークを解析する。

【計算方法】 構造最適化およびすべてのエネルギー計算は非経験的分子軌道法を用いて MP2(full)/aug-cc-pVDZ レベルでおこなった。134 の安定構造は基準振動解析により、それぞれすべて正の振動数をもつ安定構造であることを確認した。水素結合ネットワークの解析では、まず Eigen 型のイオンコアを仮定し、すべての水素原子は最も近い酸素原子と結合しているものとして1つの H_3O^+ と7つの H_2O 分子の間の水素結合を考えた。水素結合の有無は距離 $r(\text{OH}\cdots\text{O})$ と角度 $\theta(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O})$ で判定した。

【結果・考察】 得られた 134 の水素結合ネットワークの異なる異性体では、 H_3O^+ はすべて2本以上の水素結合を形成している。 H_3O^+ はすべて水素ドナーとして水素結合しており、周りの水分子からは水素を受容し

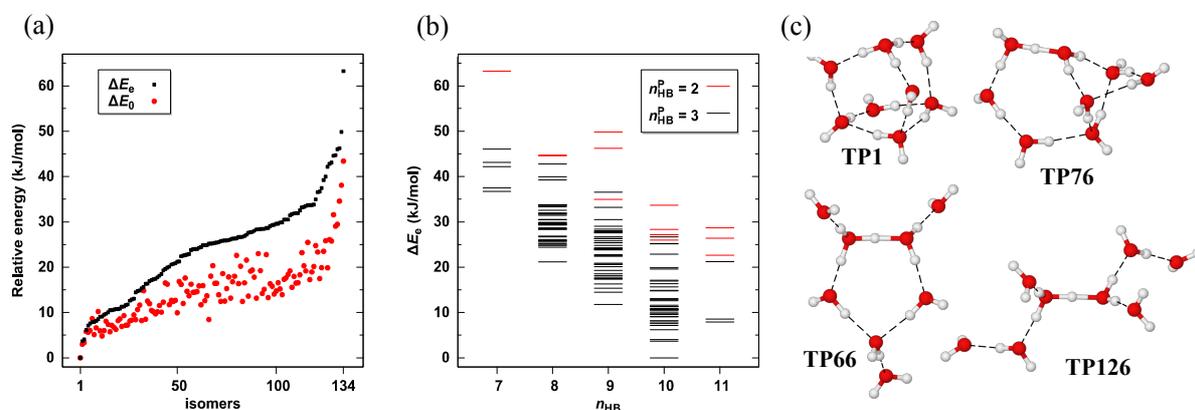


Fig. 1 (a) The relative energies and zero-point energy corrected relative energies of optimized 134 isomers of $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_7$. (b) The relative energy and the number of hydrogen bonds in each isomer. (c) Structures of selected isomers.

ていない。Fig. 1(a)に134の異性体の相対エネルギー(ΔE_e)と零点エネルギーを補正した相対エネルギー(ΔE_0)を示す。134の異性体は相対エネルギーで63 kJ/molの範囲にあり、30 kJ/molの範囲に103の異性体が存在する。零点エネルギーを考慮することでエネルギー差が小さくなり、134の異性体は43 kJ/molの範囲に、20 kJ/molの範囲に112の異性体が存在する。最安定の異性体(Fig. 1(c) **TP1**)は変わらないが、多くの異性体間で相対エネルギーが逆転しており、零点エネルギーの影響が大きい。また、これらの異性体はトポロジ的に異なるので、様々な水素結合ネットワークが低いエネルギー領域に存在しうることがわかる。Fig. 1(b)にクラスター相対エネルギーと水素結合の本数を示す。134の異性体は7から11本の水素結合をもち、相対エネルギーの分布から水素結合の本数だけでなく、水素結合ネットワークがクラスターの相対的な安定性を決めることがわかる。また、 H_3O^+ の水素結合の本数(n_{HB})を比べると、 H_3O^+ が2本の水素結合を形成しているクラスターの方が3本の水素結合を形成しているクラスターよりもエネルギーが高い傾向がある。

Fig. 2に $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_7$ の中の H_3O^+ の部分の歪みエネルギー(E_{distort})と H_3O^+ のOH結合長の分布を示す。ここで歪みエネルギーは H_3O^+ の最安定構造からのエネルギー差で、水和の影響の尺度となる。OH結合長はイオンコアの構造変化の尺度であり、 H_3O^+ の水素結合が2本(P_2)か3本(P_3)か、およびOHが水素結合している水分子の水素結合タイプ(供与/受容している水素の数)で分類してプロットした。水素結合が2本の H_3O^+ の水素結合していないOH(P_2 -free, 黒)を除くと、ほとんどすべてのOHで H_3O^+ の最安定構造よりも結合が長くなっている。 P_2 -freeのOHの結合長は異性体、すなわちクラスターの水素結合ネットワークによらずほぼ一定である。また、 P_2 の H_3O^+ の歪みエネルギーはすべて25 kJ/mol以上で比較的大きい。また、 H_3O^+ の水素結合したOHの結合長は、その水素結合アクセプターである水分子の水素結合タイプに依存して変化することを見いだした。例えば、シングルアクセプター(a , 緑)と水素結合した H_3O^+ のOHの結合長は約1 Åであり、その分布は比較的小さい。シングルドナー・シングルアクセプター(da , 青)の水分子と水素結合した H_3O^+ のOHの結合長は分布幅が大きく、 H_3O^+ の水素結合の本数で異なる分布をもつ。水素結合が3本の H_3O^+ (P_3 - da)の場合、歪みエネルギーが大きな異性体で分布が2つに分かれる。最安定の異性体(**TP1**)は歪みエネルギーが小さく(8.2 kJ/mol)、3つの P_3 - da のOHの結合長は1.017 Å, 1.020 Å, 1.021 Åとその差は小さい。最も長い結合長の3つのOHはダブルドナー・シングルアクセプター(dda , 橙)の水分子と水素結合しており、それらをもつ異性体(Fig. 1(c) **TP66**, **TP76**, **TP126**)は歪みエネルギーが大きく、イオンコアの構造はEigen型よりZundel型に近い。特に、**TP76**は共有プロトンの周辺に非対称な水素結合環境をもち、Zundel型としては特異な水和構造を示す。

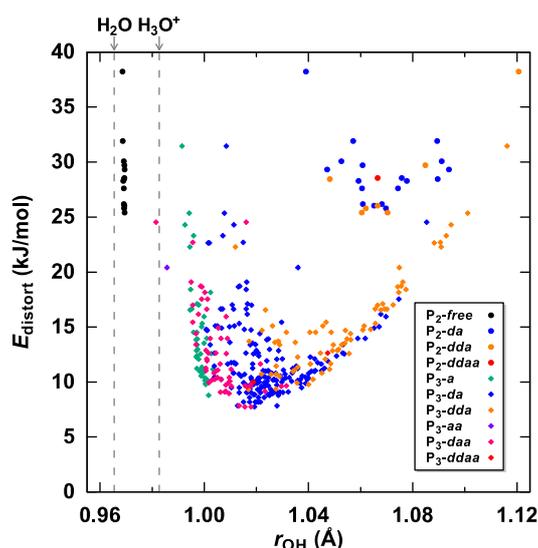


Fig. 2 Distortion energies and OH bond lengths of H_3O^+ in $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_7$ for 134 isomers.

- [1] J. M. Headrick, E. G. Diken, R. S. Walters, N. I. Hammer, R. A. Christie, J. Cui, E. M. Myshakin, M. A. Duncan, M. A. Johnson and K. D. Jordan, *Science*, 308, 1765–1769 (2005).
 [2] 赤瀬 大, 相田 美砂子, 寺前 裕之, 第17回理論化学討論会, 1L14