

ベンゼンラジカルカチオン-水クラスター系の分子構造と  
クラスター内プロトン移動に関する理論化学計算

(三重大工) 清水盛行、山下恵美、三谷昌樹、○吉岡泰規

【序】水素結合系およびその系内でのプロトン移動は、生化学系において中心的な役割を担っている。一方、疎水性化合物においても、近年、そのイオンと水素結合系との相互作用が注目され、ベンゼンラジカルカチオン ( $C_6H_6^{\cdot+}$ ) -水系に対し、水和と脱プロトン化の熱化学測定がなされた<sup>1)</sup>。水蒸気に  $C_6H_6^{\cdot+}$  を注入し、 $C_6H_6^{\cdot+}(H_2O)_n$  ( $n = 1-8$ ) と  $(H_2O)_nH^+$  ( $n \geq 4$ ) を観測し  $n$  が 4 以上の場合脱プロトン化が生じることを示した。本研究では水 4 分子の場合をとり上げ、 $C_6H_6^{\cdot+}(H_2O)_4$  および  $C_6H_5^{\cdot}(H_2O)_4H^+$  の分子構造とクラスター内でのプロトン移動を検討した。

【計算】まず、パイロットとして 6-31G\*基底を用いて、 $C_6H_6^{\cdot+}(H_2O)_4$  と  $C_6H_5^{\cdot}(H_2O)_4H^+$  の分子構造を探索した。得られた構造から 6-311+G\*基底を用いて再度構造の最適化を行なった。本要旨では詳しく述べないが、6-31G\*基底の最適構造から 6-311+G\*基底による構造最適化によって、構造が大きく変化するものがあつた。プロトン移動に関しても、6-31G\*基底をパイロットとして用いた。

【結果と考察】6-311+G\*基底で最適化された  $(H_2O)_4$  と  $(H_2O)_4H^+$  の分子構造を図 1 に示す。 $(H_2O)_4$  では、酸素原子が平面に並ぶ構造が二つ得られた。水素結合を形成しない水素原子が平面に対して上・下と交互である構造が、上・上・下・下となる構造よりも低エネルギーである。 $(H_2O)_4H^+$  では、図に示す 3 つの構造が得られた。放射状は平面型よりも 4.8 kcal/mol 低エネルギーであり、3 つの構造の内もっとも安定である。この結果は、6-311++G\*\*基底を用いた結果<sup>2)</sup>とも一致する。

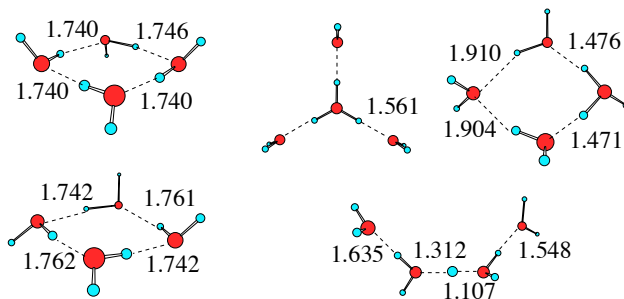
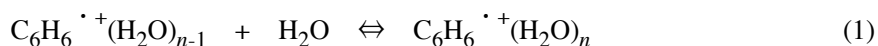


図 1  $(H_2O)_4$  と  $(H_2O)_4H^+$  の分子構造

Ibrahim 等の実験では、1 分子水和反応(1)は早い速度で平衡に達すると主張している。



さらに、 $C_6H_6^{\cdot+}(H_2O)_n$  ( $n = 1-8$ ) と  $(H_2O)_nH^+$  ( $n \geq 4$ ) が観測され、 $C_6H_6^{\cdot+}(H_2O)_3$  の濃度が低いことから脱プロトン化反応(2)が生じていることを示しその反応熱を評価した。反応(3)はこの実験に基づく脱プロトン化の全体を示している。

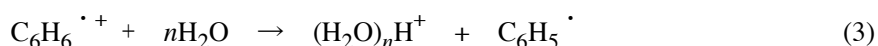
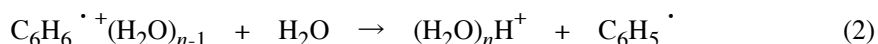


表 1 は反応(1)、(2)、(3) の反応熱に対する 6-31G\*の結果と実験値<sup>1)</sup>との比較を示している。水和反応(1)ではわずかな変動はあるが、計算値は  $n$  の値によらずほぼ一定である。実験値もまた  $n$  の値によらずほぼ一定であり、計算値は実験値を支持している。水和にともなう脱プロトン化

反応(2)では、 $(\text{H}_2\text{O})_4\text{H}^+ + \text{C}_6\text{H}_5^\cdot$  の生成熱は、6.7 kcal/mol と計算値では吸熱反応であり、実験値の等エネルギーとは異なっている。しかしながら、計算値の  $n$  に対する振る舞いは実験値の振る舞いとよく一致している。

6-311+G\*基底で最適化された  $\text{C}_6\text{H}_6^{\cdot+}(\text{H}_2\text{O})_4$  の構造を図2に示す。表1と2から6-31G\*基底で -14.1 kcal/mol、6-311+G\*基底で -11.6 kcal/mol と発熱の水和反応であり、 $\text{C}_6\text{H}_6^{\cdot+}(\text{H}_2\text{O})_4$  は安定であることを示している。図1に示す平面状の $(\text{H}_2\text{O})_4$  の平面性は保持されている。直線状の $(\text{H}_2\text{O})_4$  は得られなかったが、 $\text{C}_6\text{H}_6^{\cdot+}(\text{H}_2\text{O})_4$  において $(\text{H}_2\text{O})_4$  が直線状の構造が得られた。 $\text{C}_6\text{H}_5^\cdot(\text{H}_2\text{O})_4\text{H}^+$  も同様に $(\text{H}_2\text{O})_4\text{H}^+$  の平面性が保持された構造が得られた。 $\text{C}_6\text{H}_6^{\cdot+}(\text{H}_2\text{O})_4$  よりも 8.6 kcal/mol 高エネルギーであるが、 $(\text{H}_2\text{O})_4\text{H}^+ + \text{C}_6\text{H}_5^\cdot$  よりも 7.0 kcal/mol 低エネルギーであり安定なコンプレックスを形成している。

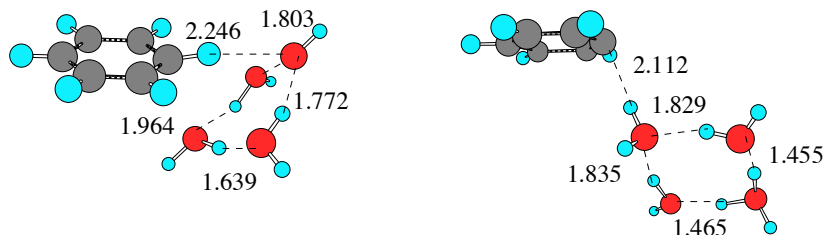


図2  $\text{C}_6\text{H}_6^{\cdot+}(\text{H}_2\text{O})_4$  (左) と  $\text{C}_6\text{H}_5^\cdot(\text{H}_2\text{O})_4\text{H}^+$  (右) の構造

次に、 $\text{C}_6\text{H}_5^\cdot(\text{H}_2\text{O})_4\text{H}^+$  から  $\text{C}_6\text{H}_6^{\cdot+}(\text{H}_2\text{O})_4$  のプロトン移動の可能性を検討した。6-31G\*基底を用いて、まず、 $(\text{H}_2\text{O})_4\text{H}^+$  内のプロトンを移動させプロトンリレーを検討した。しかし、 $(\text{H}_2\text{O})_4\text{H}^+$  の平面性が壊れ $(\text{H}_2\text{O})_4\text{H}^+$  から  $\text{C}_6\text{H}_5^\cdot$  へプロトンは移動しなかった。現在、 $\text{C}_6\text{H}_5^\cdot$  に配位している $(\text{H}_2\text{O})_4\text{H}^+$  の水素原子の  $\text{C}_6\text{H}_5^\cdot$  への移動を検討しており、その結果は当日報告する。

表1 反応(1)、(2)、(3) の反応熱に対する6-31G\*の結果と実験値<sup>1)</sup>との比較 (kcal/mol)

$n$	反応(1)		反応(2)		反応(3)	
	$\Delta H_{\text{th}}$	$\Delta H_{\text{exp}}$	$\Delta H_{\text{th}}$	$\Delta H_{\text{exp}}$	$\Delta H_{\text{th}}$	$\Delta H_{\text{exp}}$
1	-11.3	-9.0	52.5	46	52.5	46
2	-16.1	-8.0	22.8	23	11.6	14
3	-14.6	-8	13.4	10	-14.0	-7
4	-14.1	-10.3	6.7	0	-35.3	-25

表2 6-311+G\*基底で評価されたコンプレックスの安定性 (kcal/mol)

反応系	$\Delta E$	$\Delta E_{\text{ZPC}}$	$\Delta H$
$\text{C}_6\text{H}_6^{\cdot+}(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.0	0.0	0.0
$\text{C}_6\text{H}_6^{\cdot+}(\text{H}_2\text{O})_4$	-13.7	-10.4	-11.6
$\text{C}_6\text{H}_5^\cdot(\text{H}_2\text{O})_4\text{H}^+$	-4.3	-2.7	-3.0
$(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+ + \text{C}_6\text{H}_5^\cdot$	4.1	4.6	4.0

#### 【参考文献】

- 1) Y. Ibrahim et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 12766-12767 (2004).
- 2) R. D'Auria et al., *J. Phys. Chem. A*, **108**, 3756-3765 (2004).