

4P045

ベンゼンラジカルカチオン-水複合体内部でのプロトン移動の理論的研究

(三重大院工) ○清水 盛行、三谷 昌輝、吉岡 泰規

【序】近年、Ibrahim らは実験により $C_6H_6^{\cdot+} + (H_2O)_n \rightarrow C_6H_5^{\cdot} + (H_2O)_n H^+ (n \geq 4)$ が発熱反応であることを示した[1]。 $C_6H_6^{\cdot+}$ は $(H_2O)_n$ と複合体を形成し、 $C_6H_6^{\cdot+}$ の脱プロトン化により $(H_2O)_n$ へプロトン移動が起こっている。しかし、その詳細な反応経路に対して報告がなされていないのが現状である。本研究では水 4 分子系に対して、 $C_6H_6^{\cdot+}$ と $(H_2O)_4$ クラスタととの複合体におけるプロトン移動反応 $C_6H_6^{\cdot+} (H_2O)_4 \rightarrow C_6H_5^{\cdot} (H_2O)_4 H^+$ のプロトン移動経路及び反応における電子構造の解析を行った。

【計算】計算にはハイブリッド型密度汎関数法である B3LYP 法を用い、基底関数には 6-311+G* を使用した。 $(H_2O)_4 H^+$ クラスタの安定性に対する 6-311+G* の計算は、6-311++G** 基底での計算を定性的に再現した[2]。全ての複合体は構造最適化され、振動解析により安定構造か遷移状態であるかを確認し、298K でエンタルピーを見積もった。反応経路に関して遷移状態からの IRC 計算により反応物、生成物の確認を行った。

【結果と考察】 $C_6H_6^{\cdot+} (H_2O)_4$ 及び $C_6H_5^{\cdot} (H_2O)_4 H^+$ に対し、多くの安定構造を見出した。 $C_6H_6^{\cdot+} (H_2O)_4$ の構造は、ほとんどがベンゼン環上に $(H_2O)_4$ クラスタが付加した構造であった。生成物の $C_6H_5^{\cdot} (H_2O)_4 H^+$ は $(H_2O)_4 H^+$ の構造より 3 種類に分類できる。プロトン移動経路を 5 つ確認し、反応経路は生成物の幾何構造と反応様式で分類できる。さらに安定構造と遷移状態の電子状態より $C_6H_6^{\cdot+}$ からプロトンが直接 $(H_2O)_4$ クラスタに移動するものと水素原子の引き抜きによるものとで大きく 2 つに分類されることがわかった。本要旨では、後者の反応を取り上げる。図 1 には反応物から生成物への反応経路における安定点、遷移状態における構造とエンタルピーダイアグラムを示している。表 1 は安定点、遷移状態での電荷分布とスピン密度を示している。反応経路は、 $C_6H_6(OH)^{\cdot} (H_2O)_3 H^+$ を経由する 3 段階反応となっている。反応は複合体 $C_6H_6^{\cdot+} (H_2O)_4$ において $C_6H_6^{\cdot+}$ に近接した水分子の OH 結合がイオン解離によりプロトンが水分子側へ移動し、 OH^- が $C_6H_6^{\cdot+}$ の炭素に求核攻撃することで $C_6H_6(OH)^{\cdot} (H_2O)_3 H^+$ が生成する。表 1 から電荷はプロトン移動で $C_6H_6^{\cdot+}$ から水分子クラスタに移っていることがわかる。スピン密度からラジカルは $C_6H_6(OH)^{\cdot}$ に存在することがわかる。次の中間体までのエンタルピー変化は約 3kcal/mol と小さく反応は速やかに進行し、水分子部分でプロトン移動が起こり 4 つの酸素原子は環状の平面構造をとる再配置が起こる。続いて最終段階では、OH と H の電荷分布とスピン密度に対し、それぞれの和が -0.028、0.363 とほぼ中性であることと $C_6H_6(OH)^{\cdot}$ での OH 種がラジカルとして解離することから、水素原子の引き抜き反応が起こっていると示唆される。この反応のエンタルピー変化を見ると、反応 $C_6H_6^{\cdot+} + (H_2O)_4 \rightarrow$

$C_6H_5^+ + (H_2O)_4H^+$ に対し、1.0 kcal/mol の発熱反応である。OH ラジカルの水素引き抜き反応の活性化エネルギーは 14.7 kcal/mol であるが、全反応の活性化エネルギーは、1.3 kcal/mol であり、プロトン移動反応は容易に進行すると考えられる。当日は1段階でプロトンが水分子クラスターに移動する反応経路も含め構造及び電子状態について詳細に報告する。

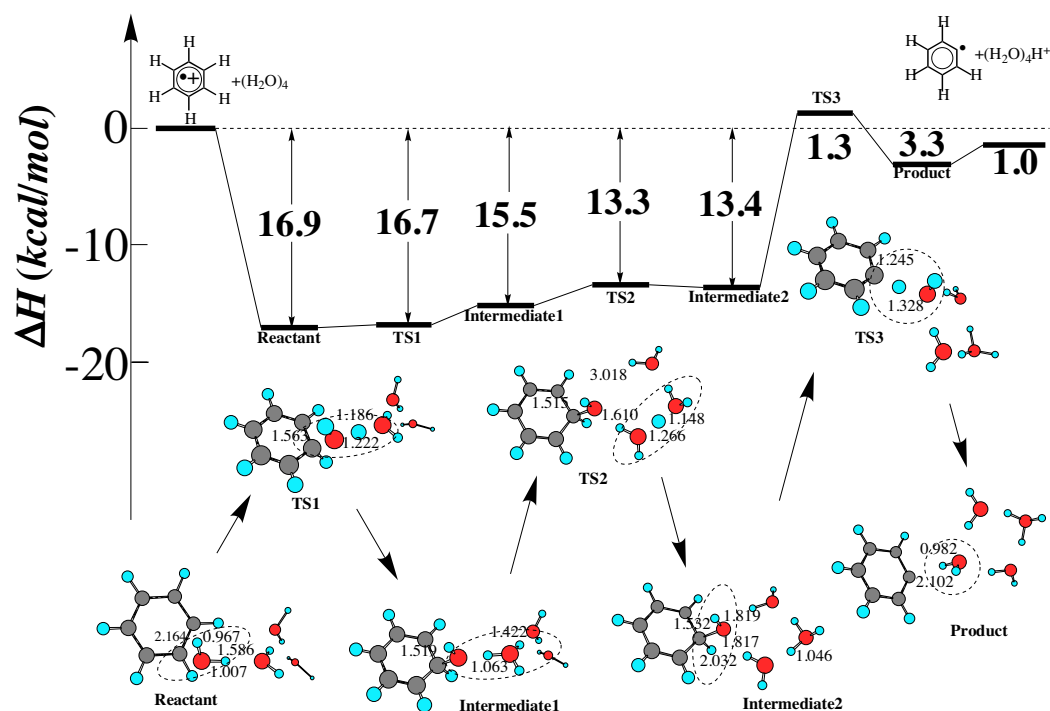


図1. $C_6H_6^{++}(H_2O)_4$ から $C_6H_5^+(H_2O)_4H^+$ への反応経路。

表1. 電荷分布 ρ とスピン密度 σ 。

	Reactant		Intm1		Intm2		TS3		Product	
	ρ	σ	ρ	σ	ρ	σ	ρ	σ	ρ	σ
Bz ^a	0.622	0.798	0.178	0.968	0.160	0.956	0.038	0.635	0.006	0.982
W ^b	0.383	0.202								
OH			-0.146	0.028	-0.186	0.039	-0.472	0.376		
H							0.434	-0.013		
3W	-0.005	0.000								
3WH ^{+d}			0.968	0.005	1.026	0.005	1.000	0.001		
4WH ^{+c}									0.994	0.018

^a $C_6H_6^{++}$ or $C_6H_5^+$, ^b H_2O closest to $C_6H_6^{++}$, ^c $(H_2O)_4H^+$, ^d $(H_2O)_3H^+$.

【参考文献】

- [1] Y. Ibrahim et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 12766-12767 (2004).
 [2] K. N. Houk et al., *J. Phys. Chem. A*, **108**, 3756-3765 (2004).