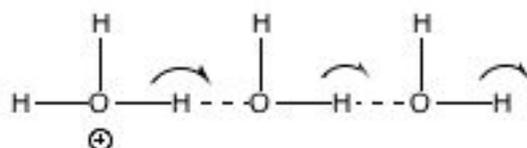


# 水溶液中の酸電離とプロトン輸送の分子的機構\*

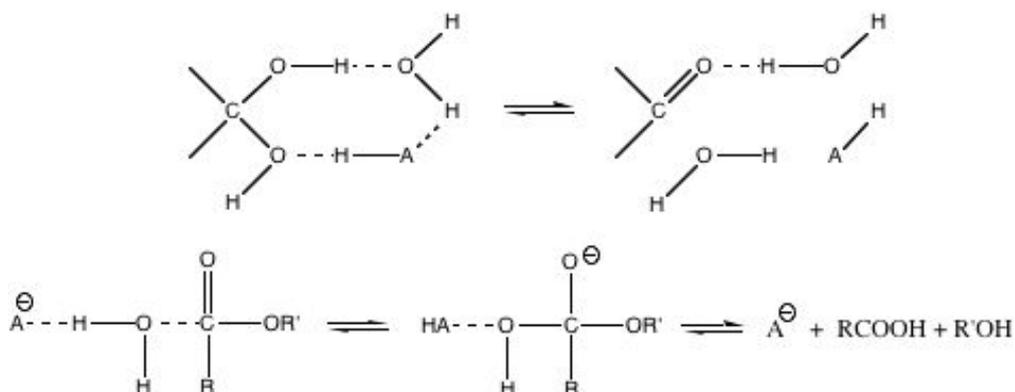
安藤 耕司†

## 1 はじめに

プロトン移動反応は化学の広い範囲で重要な素過程だが、分子レベルでの詳細な機構は良く分かっていない。特に、水溶液中での酸電離やプロトン輸送（電気伝導）では、水分子はプロトン受容体であると同時に、極性溶媒としてプロトン移動過程と静電的に強く結合する。従って、その微視的機構は本来的に多次元的で複雑である。定性的には、以下に示す Grotthuss 機構が古くから議論されている。<sup>1-5)</sup> これによれば、個々のプロトンが高々 0.6 ~ 0.8 Å 程度変位することで、正



味のプロトン電荷は水素結合鎖を介して言わばバケツリレーの如く移動する。これは、電気化学の速度論に直接影響し得ると共に、以下に示す様な酸塩基触媒反応における水溶媒の関与を示唆する。<sup>6)</sup>



本稿では、量子化学計算と分子シミュレーションを組合せた理論解析により、水溶液中の酸電離の分子的機構を議論した筆者らの仕事<sup>7)</sup>を中心に、関連する論文を紹介しながら、基本的な概念とその展開を解説する。

\*電気化学および工業物理化学、Vol. 65, No. 5, pp. 342-347 (1997).

†筑波大学物質工学系 (〒305 つくば市天王台1-1-1)

## 2 背景

水中のプロトン移動度は、 $\text{H}_3\text{O}^+$  イオンと同程度の大きさの通常イオンの移動度と比べて数倍大きい。これについては、量子論以前から上記の Grotthuss 機構として定性的に議論されて来た。1930年頃になって、量子力学的に機構を解明する試みが始まった。<sup>3,4)</sup> 詳細は原論文又は総説<sup>8)</sup>に委ねるとして、後の議論に関係する点を要約すると、(1) プロトントンネリングは十分に速く、律速過程とはならない。(2) プロトントンネリング機構では、同位体効果を実測よりも過大評価する。(3)  $\text{H}_3\text{O}^+$  イオンの周囲(第一水和圏)の水がプロトンを受け取るのに有利な配置に回転緩和する過程が律速である。

後述するが、我々はこれらと異なり、プロトンを受け取る水の酸素原子に水素結合した(つまり第二水和圏の)水の回転運動が重要である事を示した。また、プロトンの量子運動は通常考えられている様なトンネリングではなく、溶媒分極の揺らぎによるポテンシャルの変調に断熱的に追従する「断熱的プロトン移動」がむしろ有効である事も主張した。

## 3 クラスターの量子化学計算

プロトンや酸・塩基分子の水和クラスター等についての分子軌道法計算により、例えば安定水和構造、水和エンタルピー(水和エネルギーと基準振動解析)、プロトン移動のポテンシャル障壁、更にはポテンシャル曲面(の一部)を近似的に計算出来る。<sup>9-12)</sup>  $\text{H}_3\text{O}^+$  イオンの水和クラスター計算から得られた知見を拾ってみると、<sup>9)</sup> (1)  $\text{H}_3\text{O}^+$  イオンに水分子を一つずつ水和させた時の、OH 及び O...O 距離の変化は、OH 伸縮の力の定数或は振動数の変化に単調に相関する。(2)  $\text{H}_{13}\text{O}_6^+$  クラスター中では、近似的に3回対称構造を持つ  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3$  部分が、第二水和圏の2個の水分子によって摂動を受けながら安定に存在する。(3)  $(\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{OH}_2)^+$  に4個の水分子が配位した対称構造の  $\text{H}_{13}\text{O}_6^+$  クラスターは、(2)の安定構造よりも約 2.2 kcal/mol 不安定で、これが水中のプロトン輸送の中間状態である可能性がある。(4) 上記の  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3$  に4番目の水分子を付加しても大きなエネルギー安定化は得られない。

上の(1)は水素結合力の増大を反映する。(4)については、基底関数を改善すると、4番目の水分子がイオン-双極子型の安定構造を取るという別の計算結果がある。<sup>13)</sup> (3)では、対称な単一極小のプロトンポテンシャルが得られる事から、トンネリングは重要でない議論されている。一方、水和の効果をも取り入れると、中間状態のプロトンポテンシャルは平坦化し、小さな障壁が現れる可能性が在る事も指摘されている。<sup>10)</sup> これは、水和によりプロトンの局在状態が安定化される為である。また、(3)に関連して、プロトンの第二水和圏の構造変化が示唆されているが、<sup>9)</sup> 後述する我々の描像とは異なる。

この他、酸・塩基の水素結合クラスターの計算から、プロトン移動のポテンシャル障壁と水素結合距離との相関等が議論されている。<sup>10)</sup> クラスターに関する計算は確かに精密で有用な情報を与えるが、これらの局所的な知見が溶液系で受ける変更の程度は未知の問題である。特に、水の様な極性溶媒中では、プロトン-溶媒間の静電的相互作用は長距離に及び、かつ水に特徴的な水素結合ネットワークによる溶媒間相関も存在する。

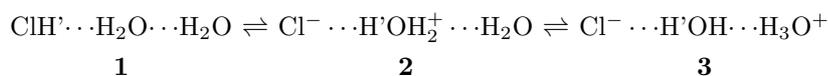
## 4 ソリトン機構

上述の Grotthuss 機構において、プロトン電荷が水素結合鎖をソリトン波の様に協同的に伝播するという定性的仮説が提案されている。これは非常に魅力的ではあるが、次節に述べる我々の描

像と幾つかの点で矛盾するので、ここでは文献を挙げるに止める。<sup>14)</sup> 特に、プロトン（電荷）移動には溶媒の再配置エネルギーが伴うという視点を、通常のソリトン仮説は十分に考慮していないと筆者は考える。

## 5 水溶液中の酸電離の分子モデリング

以上を踏まえ、筆者らによる最近の仕事を紹介する。<sup>7)</sup> これは、水中における塩酸の電離について、分子軌道法による電子状態計算とモンテカルロシミュレーションとを組合せた理論解析である。方法論を詳述する頁数は無いが、要約すると、



の二段階のプロトン移動過程について、上記三分子（「溶質」）は非経験的分子軌道法で取り扱い、残りの溶媒水分子は古典的な点電荷として溶質の電子状態に静電的影響を与えるというモデルである。分子間相互作用ポテンシャルパラメータも、分子軌道計算に基づいて決定した。電子相関効果は二次の Møller-Plesset 摂動法で取り入れた。周期的境界条件を課した 250 個の溶媒水分子の配置はモンテカルロ法によって生成・抽出する。我々が強調したのは、水（一般には極性溶媒）中のプロトン移動を考える際には、プロトンの変位座標だけでなく、溶媒分極を表現する座標をも正確に考慮する必要があるという事である。即ち、プロトン移動には電荷移動が伴う為、溶媒分極座標の再配置と活性化のエネルギーを要する。ここでの溶媒座標は、電子移動のマーカス理論<sup>15,16)</sup>におけるそれとほぼ同様に考える。我々は、1 → 2 → 3の過程（更にその後の完全電離状態への水中プロトン輸送）では、プロトン変位座標よりも、むしろ溶媒座標が反応を律する主要な反応座標であると結論した。

先ず、1 → 2 → 3 のプロトン移動は段階的に進むと仮定する。Fig. 1 と 2 は、1 → 2 のステップにおける溶媒座標の自由エネルギー曲線と、それに伴うプロトンポテンシャルの変化を示す。Fig. 1 の横軸の溶媒座標は、系の微視的相互作用エネルギーに基づいて定義した。これは、周囲の溶媒が何れのプロトン位置に対してエネルギー的に有利であるか、即ち溶媒分極の程度を表す。この座標のゼロ点は、Fig. 1 の二曲線の交差点（遷移状態）に常に対応し、Fig. 2(b) の様なプロトンポテンシャルを与える。Fig. 2 には、プロトン運動の量子準位も示してある。（プロトン運動と溶媒座標の揺らぎは断熱的に分離した。）Fig. 2(a), (c) は、溶媒配置が状態 1 又は 2 と安定な平衡状態にあり、プロトンは各々に対応する位置に局在する事を示す。Fig. 2(b) は Fig. 1 の交差点でのポテンシャルで、プロトンは Cl<sup>-</sup>⋯O 間に非局在する。この遷移状態において、プロトンの量子準位はポテンシャル障壁と同程度に位置するので、このプロトン移動は通常考えられている様なトンネリングではなく、第 2 節で言及した「断熱的」機構に従う。即ち、1 → 2 の過程では、溶媒座標の揺らぎが主要な推進力となる。また、Fig. 1 より、この 1 → 2 のステップは溶媒座標の活性化エネルギーが非常に小さく（計算結果は 0.1 kcal/mol）、反応の自由エネルギー変化が -6.7 kcal/mol である事が分かる。水中の塩酸の pKa は -6 ~ -7 であるから、この第一のステップで全自由エネルギー変化の約 7 割を占める。（勿論、自由エネルギー変化は電離の距離に対し単調ではない。しかし以下に見る様に、この接触イオン対状態 2 から完全電離状態への過程の自由エネルギー変化は小さい。）

次に、この反応に伴う分子構造変化を考える。上述の様に、Fig. 1 の横軸の溶媒座標は溶媒分極の程度を表すもので、水溶媒では主な成分は（集团的）配向分極である。ここでは反応系近傍の

水の配向変位に着目した。何れの水分子も反応に伴って配向を変えるが、特に Fig. 3 に示す水分子、即ちプロトンを受容する水分子 (A) の酸素孤立電子対方向に水素結合した水分子 (B) の顕著な回転変位を見出した。これは、図示した少数系における局所的相互作用を考えれば、 $\text{H}_3\text{O}^+$  の正味の正電荷と水 B の OH 結合の双極子との静電的反発に起因すると解釈出来る。しかし、溶液内では周囲に多数の水分子が存在し、水素結合ネットワークで束縛している点に注意を要する。溶液系のシミュレーションでの水分子 B に関する各種分布関数を示したのが Fig. 4 である。遷移状態において、水 B は水 A と弱く相互作用し、分子間距離分布は広く、配向分布は始状態よりも終状態に近い。この結果は、静的なモンテカルロ法によるので、この水 B の運動とプロトン移動との動的相関に関する直接的情報は含まない。しかし、分布関数の比較から、水 B が水 A との水素結合を切断し配向を変える運動が、プロトン移動を推進する主要な因子であると我々は推論している。これは上述の様に、水 B 単独ではなく、その周囲の水との相関も存在した上での事である。

次に、接触イオン対状態 2 から溶媒隔離イオン対 3 へのプロトン移動に関して、溶媒自由エネルギー曲線とプロトンポテンシャルを示したのが Fig. 5 である。この第 2 のステップの正味の自由エネルギー変化は小さいが、しかし溶媒座標についての活性化エネルギーを要する (Fig. 5(a))。また、第 1 のステップと同様、「断熱のプロトン移動」である (Fig. 5(b))。ここでは  $\text{O}\cdots\text{O}$  原子間距離を  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3$  クラスタにおける最適値  $2.6 \text{ \AA}$  とした。一方、Fig. 6 では、試みにそれを中性の水-水間の値 (状態 1 に対応)  $2.8 \text{ \AA}$  に凍結した。後者では、プロトン変位に関するポテンシャル障壁が約  $8 \text{ kcal/mol}$  と高くなり、最低プロトン準位はトンネル分裂する。この場合には、溶媒の熱活性化の因子に、遷移状態でのトンネル確率の因子が掛かったものが反応速度を律する事になる。言い換えると、実際の反応では  $\text{O}\cdots\text{O}$  距離の再配置が断熱のプロトン移動機構を補助する。半古典的な Landau-Zener モデル<sup>17)</sup> から計算した (トンネル) 遷移確率は、Fig. 5(b) と Fig. 6 に対して各々  $0.95$  と  $0.21$  である。

以上では、1  $\rightarrow$  2  $\rightarrow$  3 は段階的に進むと仮定した。これと対照的に、二つの水素原子が共奏的に移動する可能性も考察した。しかしこれについては、我々は次の理由から否定的立場を取る。まず、共奏的機構では、溶媒座標の熱活性化を段階的機構よりも大きく要する。ここでは図示しないが、共奏的径路 1  $\rightarrow$  3 について、Fig. 1 に対応する自由エネルギー曲線から求めた活性化エネルギーは  $2.6 \text{ kcal/mol}$  であり、段階的機構の場合よりも有意に大きい。これは、次の様に定性的に理解出来る。1  $\rightarrow$  3 は、段階的径路よりも長距離のプロトン電荷移動を伴うので、より大きな溶媒再配置エネルギーを要する。反応の自由エネルギー変化量が等しく、所謂マーカスの逆転領域に入っていないという条件の下では、活性化エネルギーは溶媒再配置エネルギーの増加関数である。今の場合 (おそらく他の多くの酸電離でも)、計算から得た再配置エネルギーと  $\text{pK}_a$  から得られる自由エネルギー変化は、この条件を満たす。

更に、共奏的機構を仮定した場合の (溶媒座標の) 遷移状態でのプロトンポテンシャル曲面を Fig. 7 に示す。Fig. 5(b) と Fig. 6 に対応して、 $\text{O}\cdots\text{O}$  間距離は  $2.6 \text{ \AA}$  と  $2.8 \text{ \AA}$  とした。左下から右上への対角線径路が共奏的機構に相当する。Fig. 7 の二図は共にこれが不利である事を示す。この結果も次の様に解釈出来る。水溶液中の酸電離では、結合エネルギー或はプロトン親和力の「損」を水和エネルギーの「得」で償うと考える事が出来るが、共奏的径路の中間状態では、二つの結合を損しているのに、非局在した電荷分布の為に水和の獲得が小さいのでエネルギー的に不利である。

## 6 おわりに

以上の様に、水溶液中の塩酸の電離は、段階的な断熱的プロトン移動機構で進むという描像を得た。主要な反応座標は、プロトン変位よりもむしろ溶媒分極座標である。即ち、水溶媒の配向分極の揺らぎが反応を推進する。この揺らぎは、基本的には水素結合によって長距離的に関連した集団的運動だが、特に、プロトンを受け取る水分子の酸素孤立電子対方向に水素結合した（プロトンから見て第二水和圏の）水分子の顕著な運動がプロトン移動に強く結合する事を見出した。<sup>18)</sup>

理論計算には必ずモデルの精度に依存する系統誤差が伴うが、パラメータの検討や、数値結果を補助する定性的理論から、モデルの精度を上げて基本的な描像は変更を受けないと我々は考えている。但し、反応速度定数を定量的に計算するには、遷移状態における反応座標の再交差の効果について検討する必要がある。また、プロトン移動の量子的断熱性については、半古典的な Landau-Zener モデルに基づいて見積もったが、溶媒（熱浴）運動との動的結合や、水溶媒の分子内振動の量子効果<sup>16)</sup>の問題と共に、十分には解決していない。<sup>19)</sup>

溶媒隔離イオン対状態 **3** から、次の水分子、更には完全電離状態へのプロトン輸送も、基本的には上で考察した **2** → **3** のステップと同様に進むと考える。水溶媒は誘電遮蔽が大きい（誘電率約 80）為、誘電連続体近似による簡単な計算によれば、**3** から先の電離に伴う自由エネルギー変化は 1 kcal/mol 以下となる。しかし、各ステップは **2** → **3** と同様に、（Fig. 3 と類似の溶媒運動を含む）溶媒分極の熱活性化エネルギーを要し、O···O 間距離の再配置を伴う断熱的プロトン移動機構で進行すると推論する。

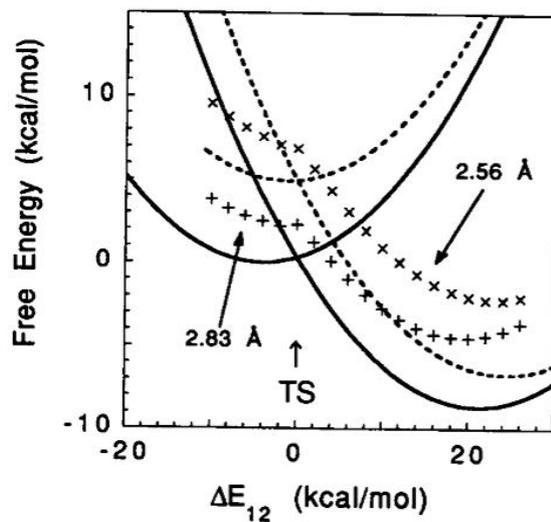
第 1 節に例示した様な酸塩基触媒反応においても、溶媒分極座標の役割を適切に考慮に入れる事が、微視的機構を解明する為の鍵となるであろう。

第 5 節は、James T. Hynes 教授（Colorado 大）との共同研究に基づいている。

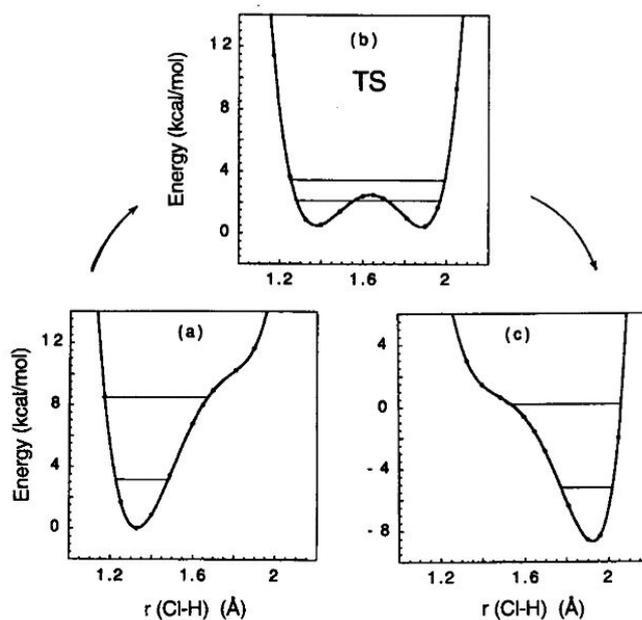
## 文献

- 1) H. Danneel, Z. Elektrochem. **11**, 125 (1905).
- 2) E. Hückel, Z. Elektrochem. **34**, 546 (1928).
- 3) J. D. Bernal and R. H. Fowler, J. Chem. Phys. **1**, 515 (1933).
- 4) B. E. Conway, J. O'M. Bockris and H. Linton, J. Chem. Phys. **24**, 834 (1956).
- 5) M. Eigen, W. Kruse and L. De Maeyer, Prog. React. Kin. **2**, 285 (1964).
- 6) W. J. Albery, Progr. React. Kinet. **4**, 353 (1967).
- 7) K. Ando and J. T. Hynes, in *Structure and Reactivity in Aqueous Solution: Characterization of Chemical and Biological Systems*, edited by C. J. Cramer and D. G. Truhlar (ACS Books, Washington DC, 1994); J. Mol. Liq. **64**, 25 (1995); "Molecular Mechanism of HCl Acid Ionization in Water: *Ab Initio* Potential Energy Surface and Monte Carlo Simulations", to be published.
- 8) 例えば、T. Erdey-Grúz and S. Lengyel, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, edited by J. O'M. and B. E. Conway (Plenum Press, New York, 1977).
- 9) M. D. Newton, J. Chem. Phys. **67**, 5535 (1977).
- 10) S. Scheiner, Acc. Chem. Res. **18**, 174 (1985); J. Am. Chem. Soc. **103**, 315 (1981).

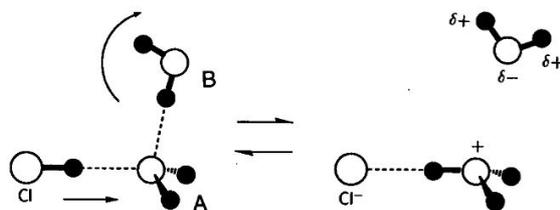
- 11) R. D. Gandour, G. M. Maggiora and R. L. Schowen, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6967 (1974).
- 12) T. Komatsuzaki and I. Ohmine, *Chem. Phys.* **180**, 239 (1994).
- 13) G. Karlstrom, *J. Phys. Chem.* **92**, 1318 (1988).
- 14) V. Ya. Antonchenko, A. S. Davydov and A. V. Zolotariuk, *Phys. Stat. Sol. (b)* **115**, 631 (1983). E. S. Kryachko and V. P. Sokhan, in *Proton Transfer in Hydrogen-Bonded Systems*, edited by T. Bountis, (Plenum, New York, 1993).
- 15) R. A. Marcus, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **15**, 155 (1964).
- 16) K. Ando, *J. Chem. Phys.*, **106** (1997), in press.
- 17) D. Borgis and J. T. Hynes, *J. Phys. Chem.* **100**, 1118 (1996).
- 18) 我々の研究とほぼ同時期に、第一原理分子動力学法を用いたシミュレーションが行われた。現時点では、おそらく計算機能力の限界の為、溶媒分子数は 30 程度 (シミュレーション箱の一边当り約 3 個) で、古典軌道の時間発展は 5 ピコ秒程度だが、我々と類似の第二水和圏の溶媒運動について言及されている。K. Laasonen and M. L. Klein, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 11620 (1994); M. Tuckerman, K. Laasonen, M. Sprik and M. Parrinello, *J. Phys. Chem.* **99**, 5749 (1995); *J. Chem. Phys.* **103**, 150 (1995).
- 19) プロトン移動の量子効果に関して、径路積分量子遷移状態理論とそれに基づくシミュレーションが近年開発されている。これらはむしろプロトンの変位座標に重点を置いており、我々の描像とは対照的である。M. J. Gillan, *J. Phys. C* **20**, 3621 (1987); G. A. Voth, *J. Phys. Chem.* **97**, 8365 (1993); H. Azzouz and D. Borgis, *J. Chem. Phys.* **98**, 7361 (1993).



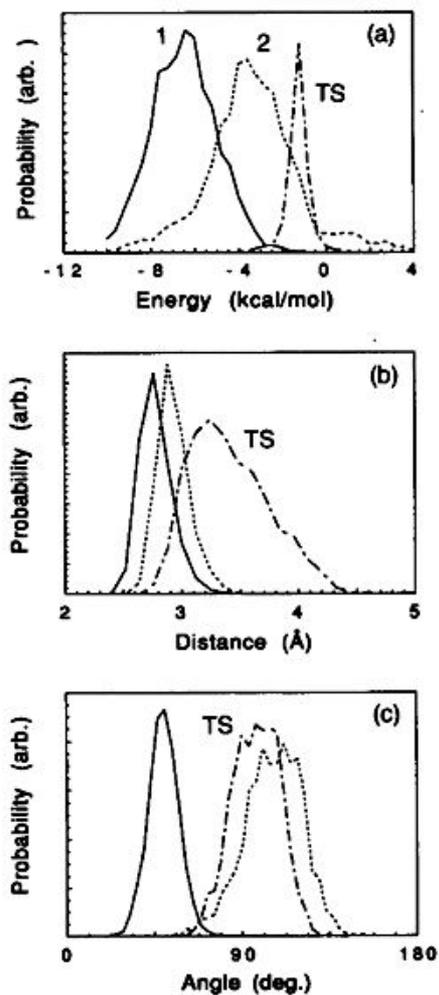
**Fig. 1** The diabatic free energy curves for the first proton transfer step  $\underline{1} \rightarrow \underline{2}$  in the solvent coordinate  $\Delta E_{12}$ . The ground proton vibrational levels including the solvent free energy are designated by (+++) and (x x x) marks. The O...O distance is (—, +++) 2.83 Å and (- - -, x x x) 2.56 Å.



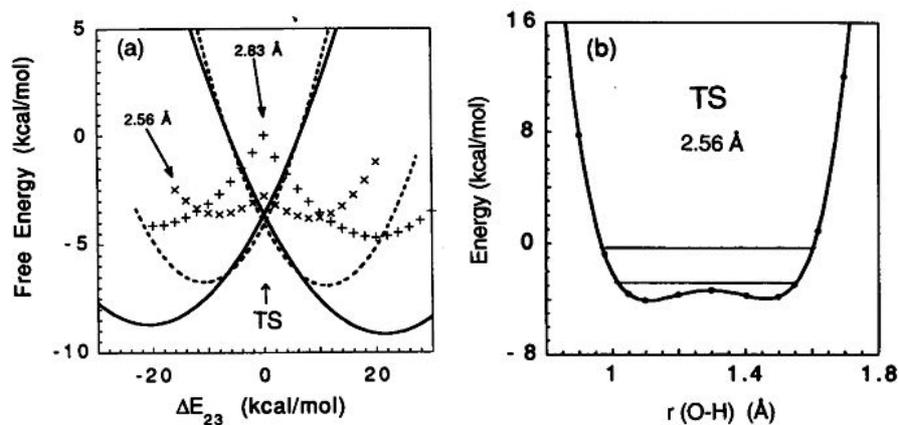
**Fig. 2** Proton potentials computed at (a)  $\Delta E_{12} < 0$  (state  $\underline{1}$ ), (b) the transition state (TS)  $\Delta E_{12} = 0$ , and (c)  $\Delta E_{12} > 0$  (state  $\underline{2}$ ). The ground (zero point) and the first excited proton vibrational levels are displayed by the horizontal lines. The Cl...O distance is 2.96 Å.



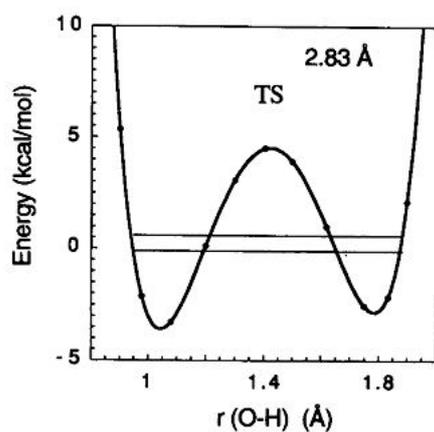
**Fig. 3** Schematic illustration of the possible reaction-promoting motion of a water molecule adjacent to the proton accepting water, in the first proton transfer step  $\underline{1} \rightarrow \underline{2}$ .



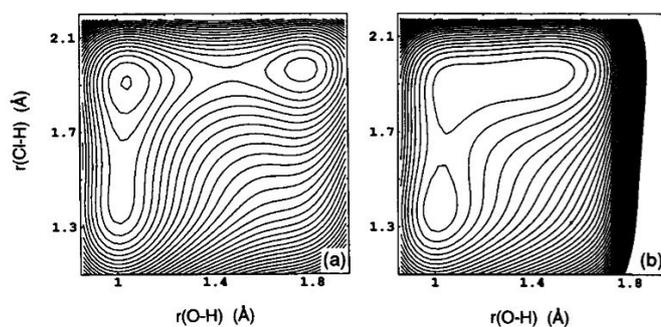
**Fig. 4** The energetic and configurational distributions of the water molecule examined in Fig. 3; (a) the  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$  (or  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) pair interaction energy, (b) the  $\text{O}\cdots\text{O}$  distance, and (c) the angle between the  $\text{O}\cdots\text{O}$  direction and the external water molecule's  $C_2$  axis direction. Solid, dashed, and dash-dotted curves denote the reactant  $\underline{1}$ , the product  $\underline{2}$ , and the transition state  $\Delta E_{12} = 0$ , respectively.



**Fig. 5** Same as Figs. 1 and 2(b), but now for the second proton transfer step  $\mathbf{2} \rightarrow \mathbf{3}$ , with the solvent coordinate  $\Delta E_{23}$  and the distance  $r(\text{O-H})$ . The  $\text{O}\cdots\text{O}$  distance is 2.56 Å for the proton potential (b).



**Fig. 6** Same as Fig. 5(b), but with the larger  $\text{O}\cdots\text{O}$  distance 2.83 Å.



**Fig. 7** Proton potential surfaces evaluated at the transition state of the solvent coordinate for the concerted double proton transfer pathway  $\mathbf{1} \rightarrow \mathbf{3}$ . The  $\text{O}\cdots\text{O}$  distance is (a) 2.83 Å and (b) 2.56 Å. Contour spacing is 2.5 kcal/mol.