

(産総研) ○伊藤文之

【序】

ハロメタンと水の相互作用は、弱い水素結合を調べる上でも大気科学的見地からも重要と考えられる。我々は先に行った $^1\text{CHF}_2\text{Cl-H}_2\text{O}$ 錯体に関する実験および計算化学的研究を、他のハロメタンについても拡張し、構造・スペクトルの系統的变化について検討したので、その結果について報告する。

【実験と計算】

ハロメタンとしてヨウ化メチル CH_3I 、クロロホルム CHCl_3 を選択した。それぞれ水・Ar と混合気体を調製して冷却 CsI 基板の上に吹き付けることでハロメタン-水錯体を生成させ、スペクトルの観測を行った。スペクトル帰属のため、量子化学計算 (MP2 レベル) および密度汎関数法 (B3LYP、B971) による構造最適化・振動計算を行った

【結果と議論】

安定異性体の構造について

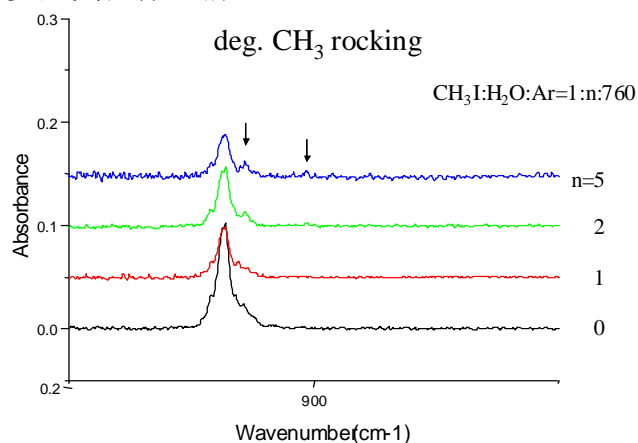


図 1

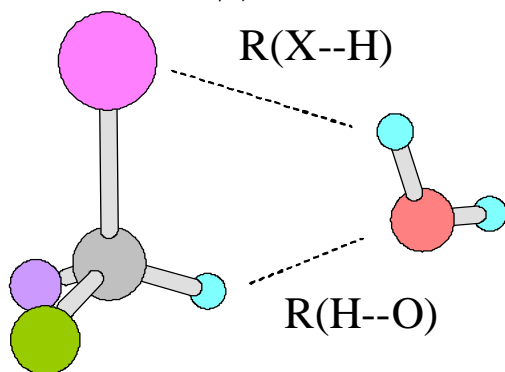


図 2

図 1 に $\text{CH}_3\text{I}/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ 系のスペクトルの一部を示す。 H_2O 濃度増加に伴い成長したピークを $\text{CH}_3\text{I-H}_2\text{O}$ と帰属した。計算で得られた構造はいずれの計算レベルでも図 2 に示したもので、 CHF_2Cl や CH_3F の水錯体²⁾と同様である。B3LYP での分子間距離 (表 1) を見ると、 CH_3F が proton acceptor、 CHF_2Cl が proton donor となっており、 CH_3I は donor/ acceptor 両者を兼ねていることがわかる。これは炭素原子に結合しているハロゲンの電子吸引性による違いと考えられる。

表 1 原子間距離 (Å) が van der Waals 半径の和より短いものに*をつけて示す。

	R(X--H)	R(H--O)
CH_3F	2.00*	2.87
CHF_2Cl	4.37	2.20*
CH_3I	3.03*	2.45*

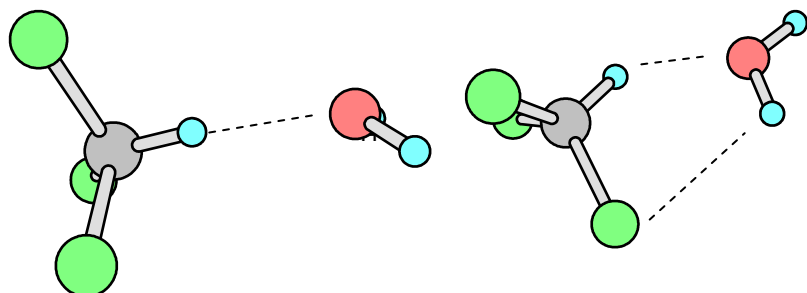
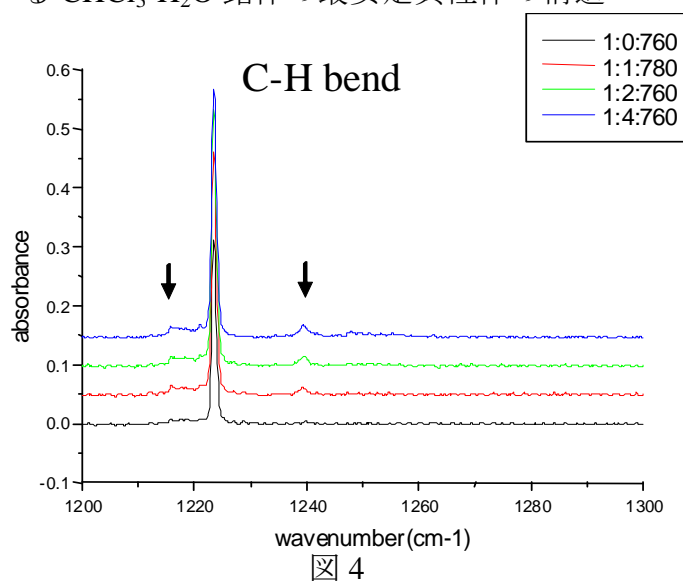


図3 DFT法(左図)およびMP2計算(右図)によるCHCl₃-H₂O錯体の最安定異性体の構造

一方、CHCl₃-H₂Oについては、計算法により安定異性体の構造が異なることがわかった(図3)。いずれの場合も、CHCl₃がproton donorであることを示している。実際に観測されたCHCl₃/H₂O/Ar系のスペクトル(図4)は、DFT

法の振動スペクトル予測とよく対応する。



水素結合性について

これらのハロメタン-水錯体のC-H伸縮振動に注目すると、CHCl₃-H₂Oのみレッドシフト(-14cm⁻¹)を示した。DFT法の計算結果ではこの振動モードが水和により60倍程度強くなると予想された。これらの結果から、今回観測したハロメタン-水錯体のうち、

CHCl₃-H₂Oのみが“通常の”水素結合でboundし、他のものはanti-hydrogen bondingをしていると考えられる。ハロメタンにより、このような違いが出るのは興味深い。また、CHCl₃-フルオロベンゼン錯体はanti-hydrogen bondingでboundしているとされる³⁾ことから、CHCl₃の1:1錯体において水素結合の系統的变化を見ることができると期待され、今後検討する予定である。

【参考】

- 1) 日本化学会第89春季年会、3E403(2009) ; Chem. Phys. 369, 82 (2010).
- 2) Chem. Phys. Lett. 357, 209 (2002).
- 3) Chem. Phys. Lett. 299, 180 (1999).