

ハロゲン化物イオン-水クラスター中の
水-水間水素結合の強さに対する負イオンの影響
(慶大理工、千葉工大工) ○石橋 千晶, 岩田 末廣, 松澤 秀則

Effects of an anion on the hydrogen bond
between water and water in the halide ion-water cluster
(Keio University, Chiba Institute of Technology)

○Chiaki Ishibashi, Suehiro Iwata, Hidenori Matsuzawa

【序】我々は分子間相互作用のエネルギーを高精度で見積もることができる局所射影分子軌道摂動 (LPMO PT) 法を用い、電荷移動理論を適用してハロゲン化物イオン-水クラスター $X^-(H_2O)_n$ ($X=F, Cl$; $n=3-7$)¹⁾ のイオン-水間の水素結合の強さと、周囲の水分子の水素結合ネットワークの関係や、水クラスター $(H_2O)_n$ ($n=8, 20, 24$)²⁾ の水-水間の水素結合の強さを理論的に解析してきた。今回はハロゲン-水クラスター $X^-(H_2O)_n$ ($X=F, Cl$; $n=3-7$) の水-水間の水素結合に対するイオンの影響を、電荷移動(CT)理論により解析し、水素結合を定量的・定性的に説明したので報告する。

【計算方法】 $X^-(H_2O)_n$ ($X=F, Cl$; $n=3-7$) クラスターの構造最適化は、Gaussian 09 プログラムを用いて、MP2 / aug-cc-pvdz で行った。その後、安定構造におけるイオン-水および水-水間の分散項および電荷移動 (CT) 項を LPMO PT 法によって計算した。

【結果および考察】 $X^-(H_2O)_n$ ($X=F, Cl$; $n=3-7$) クラスターの安定構造を求めた後に、これらのクラスター内における水素結合対ごとの CT 項を調べた。図 1 に $Cl^-(H_2O)_n$ ($n=3-7$) クラスター内で、 Cl^- イオンに配位している水同士の水...O 間距離 $R(O...O)$ と、CT 項の相関を示す。図 1 ではクラスター内の Cl^- イオンに配位している水分子は、 $Cl^d a$ (d は水分子が他の水分子へ水素を供与し、 a は他の水分子から水素を受容していることを示す) と表記している。これまでの研究から、水素結合の強さを決める要因は CT 項で、CT 項が大きいと、水素結合が強い傾向にあることがわかっている。図 1 の中で CT 項が最も大きい水素結合対は $Cl^d a \leftarrow da Cl$ タイプの -7.69 kJ mol^{-1} である。次に大きい CT 項をもつ水素結合は $Cl^d a \leftarrow daa Cl$ タイプであり、 $-5.45 \sim -2.74$ kJ mol^{-1} の範囲に

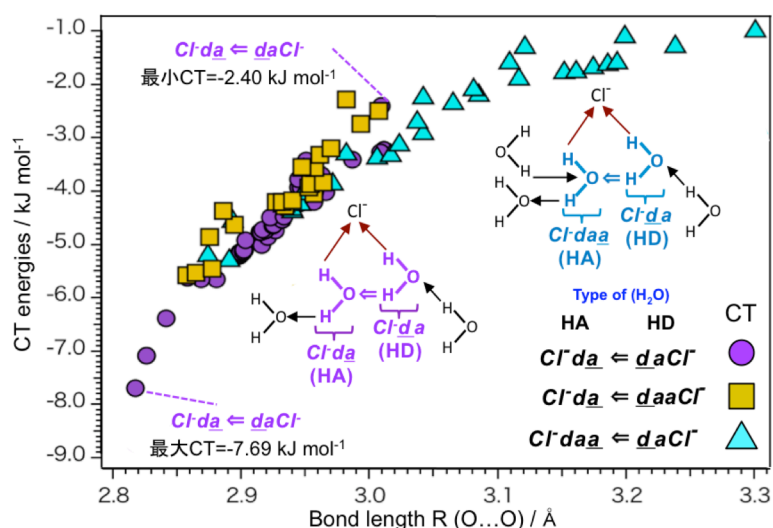


図 1 $Cl^-(H_2O)_n$ ($n=3-7$) の Cl^- に配位している水分子間の結合距離と CT 項の相関

分布する。 $Cl\ daq \leftarrow daCl$ タイプの CT 項は $-1.0\ \text{kJ mol}^{-1}$ と、小さいエネルギー領域まで分布している。このように、水素結合距離と CT 項の大小関係は、水素結合を形成している水分子を水素供与体と水素受容体に分け、さらにそれぞれと近接水分子との水素供与(d)および水素受容(a)の関係で分類することで、明らかにできる。この水-水間の水素結合に電荷移動理論³⁾を適用すると、水素受容体(電子供与体)のイオン化ポテンシャル(I.P.)と水素供与体(電子受容体)の電子親和力(E.A.)、およびCT量に以下の関係があることがわかる。

- 1) 水素受容体の I.P. が小さく、水素供与体の E.A. が大きい場合、CT 量は大きくなる。
- 2) 水素受容体の I.P. が大きく、水素供与体の E.A. が小さい場合、CT 量が小さくなる。

図1の $Cl\ dq \leftarrow daaCl$ タイプでは、水素受容体 $Cl\ dq$ が Cl^- と近接水分子に水素を供与(電子を受容)しており、負に帯電するため I.P. が小さくなっている。また、水素供与体 $daaCl$ は、2つの近接水分子から水素を受容(電子を供与)して、正に帯電するため E.A. が大きくなる。その結果、水-水間の水素結合で I.P. の小さい水分子が水素を受容し、E.A. の大きな水分子が、水素を供与するため、これらの水-水間の水素結合では CT 量が多くなるため、CT 項が大きいと考えられる。一方、 $Cl\ daq \leftarrow daCl$ タイプでは、水素受容体 $Cl\ daq$ は、 Cl^- と近接水分子1個に水素を供与(電子を受容)するが、1個の近接水分子に電子を供与しているため、I.P. が大きくなる。また水素供与体 $daCl$ は、1個の近接水分子から水素を受容(電子を供与)するが、 Cl^- に水素を供与(電子を受容)するため、E.A. は小さくなり、その結果 $Cl\ daq \leftarrow daCl$ の CT 項は小さくなる。

次に水-水間の水素結合に対する” Cl^- の影響”を調べた。図2に $Cl\ da \leftarrow daCl$ タイプの a) 最大 CT 項 ($-7.69\ \text{kJ mol}^{-1}$) と b) 最小 CT 項 ($-2.40\ \text{kJ mol}^{-1}$) の水素結合様式を示す。このタイプで水-水間の CT 項が大きくなるためには、 $Cl\ da$ から Cl^- へ水素供与(電子受容)が小さくなり、水素供与体の E.A. が大きくなれば良い。 Cl^- と水素供与体間の CT 項は、a) の $-1.05\ \text{kJ mol}^{-1}$ が b) の $-8.12\ \text{kJ mol}^{-1}$ よりも小さく、したがって a) の方が水素供与体の E.A. が大きい。この原因は、水分子の Cl^- イオンへの配位数が関係すると考えられる。a) では Cl^- イオンに6個の水分子が配位しており、1本

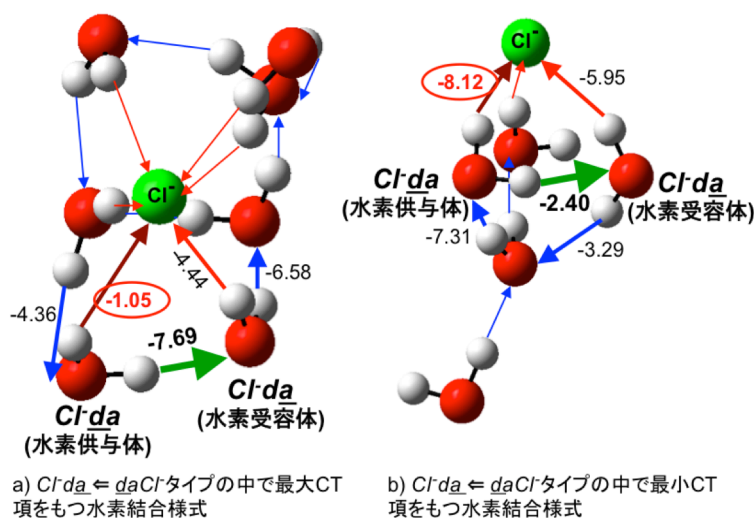


図2 $Cl\ da \leftarrow daCl$ タイプの a) 最大 CT 項をもつクラスター
b) 最小 CT 項をもつクラスター
結合上の数値は CT エネルギー (kJ mol^{-1}) を示し、緑矢印は注目する $Cl\ da \leftarrow daCl$ 結合、赤矢印は Cl^- と水間の結合、青矢印は水分子間の水素結合を示す。

1本の Cl^- イオン-水間の水素結合の CT 項が小さくなる。一方、b) では、 Cl^- イオンに配位している水分子は3個と少ないため、 Cl^- イオン-水間の水素結合の CT 項が大きく、水素供与体の E.A. が小さい。

【参考文献】

- 1) Ishibashi, C.; Iwata, S.; Onoe, K.; Matsuzawa, H. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119* (40), 10241-10253.
- 2) Iwata, S.; Akase, D.; Aida, M.; Xantheas, S. S. *Phys. Chem. Phys. Chem.* **2016**, *18*(29), 19746-19756.
- 3) Mulliken, R. S., *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74* (3), 811-824.