

Prism型 $\text{Br}^-(\text{H}_2\text{O})_5$ に対する $\text{H}_2\text{O}$ 付加の影響に関する理論研究<sup>1</sup>千葉工大工, <sup>2</sup>慶大理工○小澤史章<sup>1</sup>, 岩田末廣<sup>2</sup>, 松澤秀則<sup>1</sup>Theoretical study on addition of the water to the prism type  $\text{Br}^-(\text{H}_2\text{O})_5$  cluster○Fumiaki Ozawa<sup>1</sup>, Suehiro Iwata<sup>2</sup>, Hidenori Matsuzawa<sup>1</sup><sup>1</sup> Department of Life and Environmental Sciences, Chiba Institute of Technology, Japan<sup>2</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Keio University, Japan

**【Abstract】** The effects of the added water on the hydrogen bond system of the prism type  $\text{Br}^-(\text{H}_2\text{O})_5$  cluster were examined with the MP2 and LPMO PT calculations. The ion-hydrogen bond interaction is evaluated using the Charge-Transfer (CT) term. Because a large amount of CT from  $\text{Br}^-$  to the ligand water, the large CT term (-14.56 kJ/mol) between  $\text{Br}^-$  and water having a dangling-OH is found. The effects of an added water to the prism  $\text{Br}^-(\text{H}_2\text{O})_5$  on the ion-hydrogen bond in  $\text{Br}^-$ -water clusters are classified to four cases. The correlation of the  $\text{Br}^- \cdots \text{O}$  distance with the CT term is found in three cases. However, the CT term of  $\text{Br}^-$ -water is derived from the correlation when the prism framework is distorted due to the addition of a water.

**【序】**当研究室では  $\text{X}^-(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}$ ) クラスタにおけるハロゲン化物イオン-水間および水-水間の水素結合の電荷移動(CT)項と分散(Disp)項を、局所射影分子軌道(LPMO PT)法で定量的に正確に評価し、電荷移動理論により水素結合の強さの原因を調べてきた[1]。今回はハロゲン化物イオンとして  $\text{Br}^-$  を選び、第一水和圏と第二水和圏の水分子を含む Prism 型  $\text{Br}^-(\text{H}_2\text{O})_5$  [2] に水 1 分子を付加し、その水素結合に対する影響を調べたので報告する。

**【計算方法】** Prism 型  $\text{Br}^-(\text{H}_2\text{O})_5$  と、これに水 1 分子を付加した  $\text{Br}^-(\text{H}_2\text{O})_5+\text{H}_2\text{O}$  の安定構造を Møller-Plesset(MP2)法で求めた。次に得られた安定構造における臭化物イオン-水間および水-水間の CT 項を、局所射影分子軌道(LPMO PT)法で求めた。また、比較のため Prism 型以外の安定なくつかの  $\text{Br}^-(\text{H}_2\text{O})_6$  に対してもその水素結合の強さを評価した。基底関数は aug-cc-pVDZ で、MP2 法には gaussian09M を用い、LPMO PT 法には Molyx を用いて、いずれも Mac Pro 上で計算した。

**【結果・考察】** Fig. 1 は Prism 型  $\text{Br}^-(\text{H}_2\text{O})_5$  の構造であり、以下では水分子を図中の番号を含めて記す。 $\text{Br}^-$ -水間では、 $\text{Br}^-$ -水⑤のイオン-水素結合で CT 項が -14.56 kJ/mol と最も大きくなった。この  $\text{Br}^-$ -水⑤の水素結合を  $\text{X} \leftarrow \text{Laa}$  と表す。この記号は  $\text{Br}^-$  ( $\text{X}$ ) に水⑤が水素を供与 ( $\leftarrow$ ) し、L は水⑤が  $\text{Br}^-$  の配位子(ligand)であること、aa は水②と③からの水素受容体(acceptor)であることを意味する。Laa タイプの水は dangling-OH を 1 本もち、他の水分子に水素供与(電子受容)しない。したがって、水⑤は、水②と③からの水素を受容して電子を供与するので、電子が不足し、 $\text{Br}^-$  からの電荷(電子)移動量が多くなるため CT 相互作用が大きくなったと考えられる。

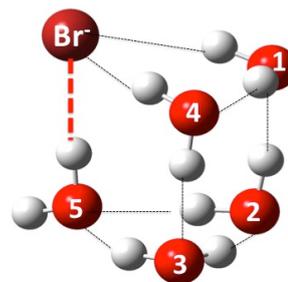


Fig. 1 Prism type of  $\text{Br}^-(\text{H}_2\text{O})_5$  cluster.

次に Prism 型  $\text{Br}^-(\text{H}_2\text{O})_5$  へ水 1 分子を付加した際の影響を調べる。Fig. 2 は  $\text{Br}^-(\text{H}_2\text{O})_5+\text{H}_2\text{O}$  における  $\text{X}\leftarrow\text{Laa}$  タイプの CT 項と  $\text{Br}^-\cdots\text{O}$  間距離の関係を示す。黄色が Prism 型  $\text{Br}^-(\text{H}_2\text{O})_5$ 、赤色が 10 種類の Prism 型  $\text{Br}^-(\text{H}_2\text{O})_5+\text{H}_2\text{O}$ 、青色が Prism 型以外の  $\text{Br}^-(\text{H}_2\text{O})_6$  の CT 項である。ここで CT 項はマイナスになるほどイオンと水⑤間の相互作用が大きく（強く）なることを意味する。赤色のプロットに注目すると、水を付加する前（黄色）に比べて CT 相互作用が大きくなる（case 1）のが 2 種、ほぼ同じ（case 2）なのが 3 種、小さくなる（case 3）のが 2 種および直線から外れて CT 相互作用が小さくなる（case 4）のが 3 種であった。Fig. 3 に各ケースの代表的な構造と水素結合の CT 項を Schlegel diagram で示す。

Case 1 では、水②に水 1 分子が付加する。付加した水分子は、水②から電子を受容し、さらに水②は水⑤から電子を受容する。その結果、水⑤は相対的に電子が不足するため、 $\text{Br}^-$  から電子を受け取り、CT 相互作用は  $-15.42\sim -15.02\text{kJ/mol}$  と大きくなる。

Case 2 では、水①-②間を水

1 分子が架橋する。Case 1 と比較すると、構造的な歪みが原因で水②との CT 項が小さくなり、また水①との CT 項も case 4(a)ほどに大きくはない。そのため、水分子の付加の影響は小さいと考えられる。Case 3 では、 $\text{Br}^-$ -水①間に水 1 分子が付加する。付加した水分子は水①から電子を受容するため、水①の電子が不足し、 $\text{Br}^-$  から水①への電荷（電子）移動量が増える。そのため、 $\text{Br}^-$  の  $\text{X}\leftarrow\text{Laa}$  への電子供与が少なくなり、 $\text{X}\leftarrow\text{Laa}$  の CT 項が  $-13.18\sim -13.15\text{kJ/mol}$  となり相互作用が弱くなったと推察される。最後に、case 4 では、Fig. 2 の直線から外れて CT 相互作用が弱くなった。(a) では、case 3 と同様に付加した水による電子吸引の影響に加えて、水①-②や水①-④の構造的な歪みで水素結合角 ( $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ ) が小さくなっている。また (b) でも  $\text{Br}^-$ -水①や水①-②などの水素結合角 ( $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ ) が  $3\sim 5^\circ$  程度小さくなり、結果として  $\text{X}\leftarrow\text{Laa}$  の CT 相互作用が直線から外れて小さくなったと考えられる。

【参考文献】[1] C. Ishibashi, S. Iwata, K. Onoe, H. Matsuzawa, *J. Phys. Chem. A* **119** pp.10241-10253 (2015); [2] H. M. Lee, D. Kim, and K. S. Kim, *J. Chem. Phys.* **116** p.5512 (2002)

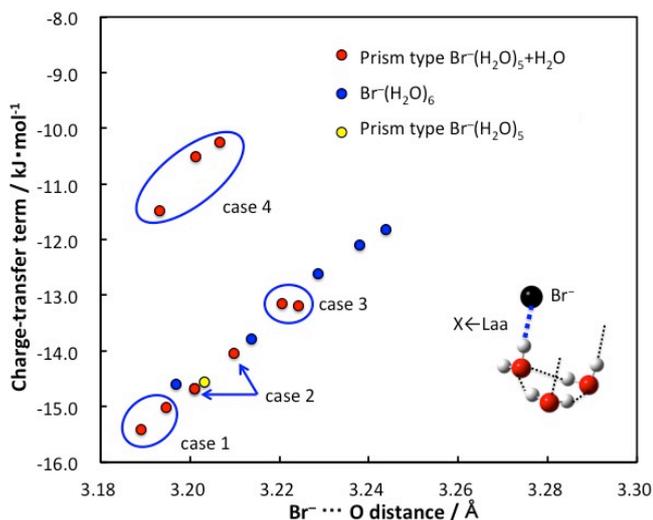


Fig. 2 Correlation of the  $\text{Br}^-\cdots\text{O}$  distance with the charge-transfer (CT) term of  $\text{X}\leftarrow\text{Laa}$ .

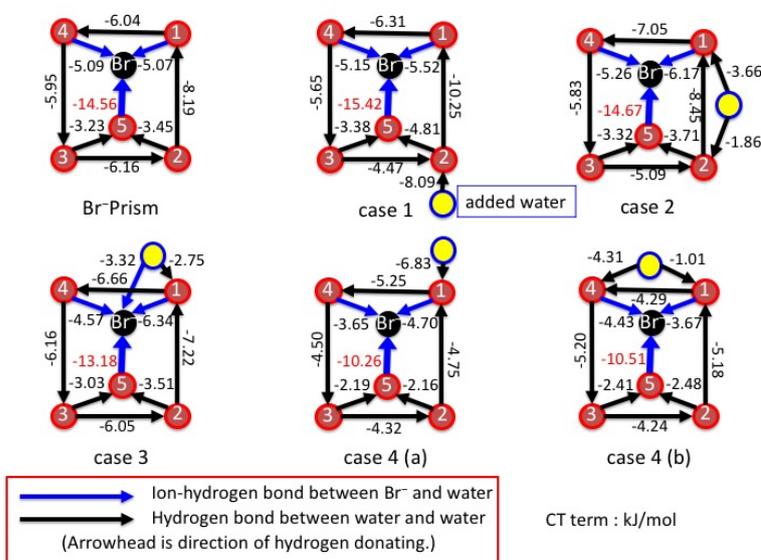


Fig. 3 Schlegel diagram of  $\text{Br}^-(\text{H}_2\text{O})_5$  and  $\text{Br}^-(\text{H}_2\text{O})_5 + \text{H}_2\text{O}$ .