

水-水間の水素結合鎖に対するイオンの影響 :  $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_6$ <sup>1</sup>千葉工大工, <sup>2</sup>慶大理工○古川 千紗<sup>1</sup>, 岩田 未廣<sup>2</sup>, 松澤 秀則<sup>1</sup>

## Effects of hydrated ion on the hydrogen bonds between water and water :

 $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_6$ ○Chisa Furukawa<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】** Effects of the hydrated ion on the hydrogen bonds network in  $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_6$  were examined with the MP2 and LPMO PT methods. The contribution of the Charge-Transfer (CT) interaction to the hydrogen bond strengths between water molecules was analyzed on the basis of the CT theory. The ion-induced dipole interaction, increased by the localization of the lone pair electrons between  $\text{Na}^+$  and coordinated waters, is related to the electron acceptability (hydrogen donating) of the coordinated water. The CT terms for a←dM type bond in Fig.1 are larger than those of Ma←d and Ma←dM types because the electron acceptability of the coordinated water is increased due to the interaction with the ion. In addition, the relation between the structural restriction and CT terms of hydrogen bond was investigated from the O-H...O bond angle of hydrogen bond ( $0^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$ ). The CT term becomes large with the increasing of the O-H...O bond angle. The O-H...O bond angle of a←dM type is close to  $180^\circ$ .

**【序】** これまで水素結合ネットワークに陽イオンが与える影響を調べるために、 $\text{Na}^+$  イオンを含むナトリウムイオン-水クラスター  $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=2-5$ ) 中の水素結合 1 本 1 本の強さを、局所射影分子軌道法に基づく摂動論(LPMO PT)を用いて評価してきた[1]。なお、LPMO 法ではクラスターの全安定化エネルギーは次式で評価するが、イオン-水間、水-水間の相互作用項 [ 電荷移動(CT)項と分散(Disp)項 ] も対ごとに計算することができるので、水素結合距離やイオン-水距離などの構造変化との対応も調べることが出来る。

$$(1) E_{\text{BindE}}^{\text{LPMO}}(M^+(\text{H}_2\text{O})_n) = E^{\text{LPMO}}(M^+(\text{H}_2\text{O})_n) - (E^{\text{HF}}(M^+) + nE^{\text{HF}}(\text{H}_2\text{O}))$$

$$(2) E_{\text{BindE}}^{3\text{SPT}+\text{Disp}}(M^+(\text{H}_2\text{O})_n) = E_{\text{BindE}}^{\text{LPMO}}(M^+(\text{H}_2\text{O})_n) + E_{\text{CT}}(M^+(\text{H}_2\text{O})_n) + E_{\text{Disp}}(M^+(\text{H}_2\text{O})_n)$$

水素結合ネットワークに対する水和  $\text{Na}^+$  イオンの影響を調べるため、ナトリウムイオン-水 6 量体クラスター  $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_6$  を対象とし、LPMO PT 法を用いて、イオン-水分子間の相互作用と、水-水間の水素結合ごとの CT 項と Disp 項を計算し、相互作用の原因を電荷移動(CT)理論で解析したので報告する。

**【方法】**  $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_6$  の安定構造は、 $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_5$  の既知の構造に水 1 分子を付加した構造、および可能な構造を選び、Gaussian09 を使用して MP2(full)/aug-cc-pVDZ で構造最適化を行った。得られた安定構造中の  $\text{Na}^+$  イオン-水分子間の相互作用、および水-水間の対ごとの CT 項と Disp 項を計算した。 $\text{Na}^+$  イオンに配位している水分子の水素結合をタイプ分けし、水-水間の水素結合に対する  $\text{Na}^+$  イオンの影響を定性的・定量的に評価した。

**【結果・考察】** (1)得られた  $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_6$  の安定構造における、 $\text{Na}^+$  イオンの NBO 電荷と水分子の配位数の関係について調べた。配位数の増加とともに、 $\text{Na}^+$  イオンの電荷は減少し、水分子の配位数が 4 の場合、電荷は +0.92 ~ +0.90 程度となった。 $\text{Na}^+$  イオ

ンへ水分子が配位すると、水分子の lone pair の電子が  $\text{Na}^+$  イオンに移動する。水分子の配位数が増加すると、 $\text{Na}^+$  イオンと水分子の間の lone pair の数が増えるため、より多くの電子が  $\text{Na}^+$  イオンに移動し、 $\text{Na}^+$  イオンの電荷は減少する。

(2)  $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_6$  における、 $\text{Na}^+$  イオンに配位している第一水和圏の水分子と、それに結合している第二水和圏の水分子間の 1 本 1 本の水素結合を解析した。Fig. 1 は、水-水間の距離  $R(\text{O}\dots\text{O})$  と CT 項の相関を示す。水素結合では、水素供与体(donor)の水分子と、水素受容体(acceptor)の水分子が存在し、図中では前者を d、後者を a と記号で表し、矢印は水素結合を意味する。また、M は水分子が  $\text{Na}^+$  イオンに配位していることを表している。ここでは、水素供与体の水分子だけが  $\text{Na}^+$  イオンに配位しているタイプ ( $a\leftarrow dM$ )、水素受容体の水分子だけが  $\text{Na}^+$  イオンに配位しているタイプ ( $Ma\leftarrow d$ )、および水素供与体と水素受容体の両方が  $\text{Na}^+$  イオンに配位しているタイプ ( $Ma\leftarrow dM$ ) の 3 つの構造タイプに注目した。これらのタイプは、いずれも  $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_6$  の構造の一部である。3 つの中で水素結合距離が最も短く、CT 項が最も大きくなったのは、 $a\leftarrow dM$  タイプで、 $2.65 \text{ \AA}$ 、 $-14.26 \text{ kJ/mol}$  であった。 $\text{Na}^+$  イオンに水分子が配位すると、イオン-永久・誘起双極子間相互作用が働き、水分子の lone pair がイオン-水間に局在する。そのため水分子が電子不足になっており、水素を供与することで、より多くの電子を受容し、CT 項が大きくなると考えられる。 $Ma\leftarrow d$  タイプと  $Ma\leftarrow dM$  タイプでは、CT 項はそれぞれ  $-5.40 \sim -0.93 \text{ kJ/mol}$  と  $-4.12 \sim -0.46 \text{ kJ/mol}$  と小さくなった。これら 2 タイプでは、いずれも水素受容体の水分子の lone pair がイオン-水間に局在しており、水素受容による電子の供与がしにくくなったと考えられる。したがって、 $\text{Na}^+$  イオンが水素受容体(電子供与体)側に配位すると、水素結合が弱くなり、CT 項が小さくなる傾向にあることがわかった。

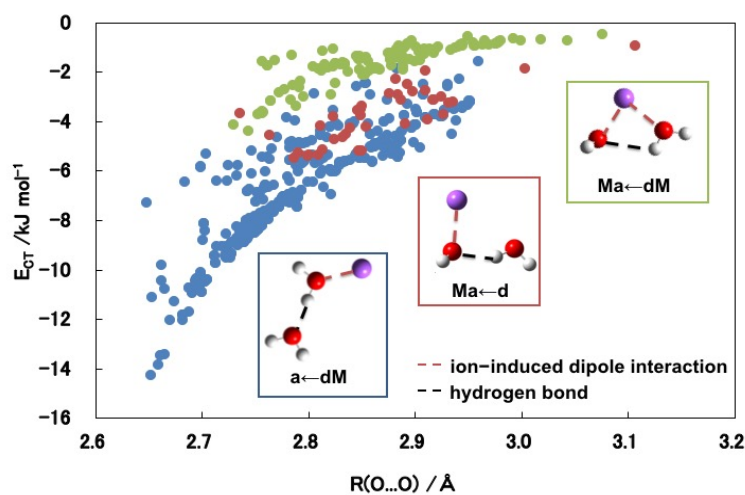


Fig. 1. Correlation between  $R(\text{O}\dots\text{O})$  and  $E_{\text{CT}}$  of hydrogen bond.

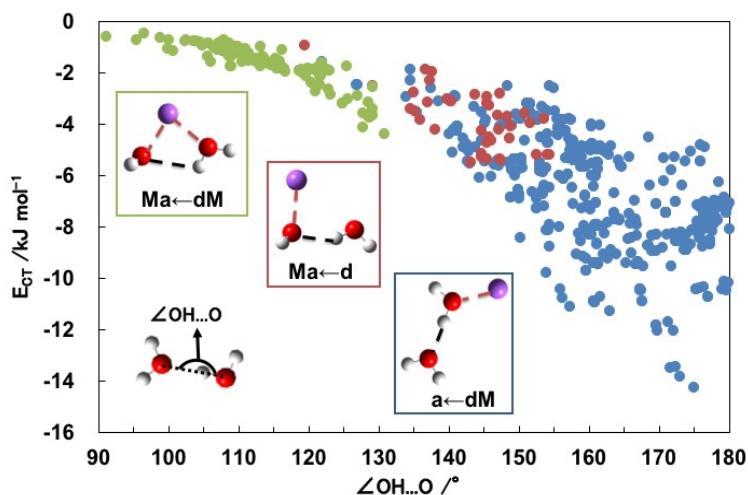


Fig. 2. Correlation between  $\angle\text{OH}\dots\text{O}$  and  $E_{\text{CT}}$  of hydrogen bond.

(3) CT 項の大きさと水素結合の構造的な制限の関係を調べるために、水素結合の角度について解析した。Fig. 2 は、水素結合の角度  $\text{OH}\dots\text{O}$  と CT 項の相関を示す。この結果は、水素結合に方向依存性があることを示す。水素結合の角度が  $180^\circ$  に近いほど CT 項は大きくなる。 $a\leftarrow dM$  タイプの水素結合の角度は  $121.9 \sim 180.0^\circ$  と、直線的な水素結合になり、CT 項が大きくなる。また、水素結合の角度は、 $Ma\leftarrow d$  タイプでは  $119.5 \sim 154.3^\circ$ 、 $Ma\leftarrow dM$  タイプでは、 $91.1 \sim 130.8^\circ$  となり、 $180^\circ$  から離れているため、CT 項も小さい。よって、CT 項の大きさは、水素結合の角度にも依存している。

#### 【参考文献】

[1] 古川・石橋・岩田・松澤、第10回分子科学討論会、4P120、仙台(2017.9)