

## ハロゲン化カルボニル-水錯体の構造

(信州大工) 田中伸明 為実 匠 錦織広昌 藤井恒男

<序> ハロゲン化カルボニルは酸素存在下ハロゲン化炭化水素の光分解や光触媒反応で生成する。反応物より有毒である場合が多く処理法が問題になる。アルカリ水溶液中では容易に分解反応が進行するが、水蒸気との反応は遅く塩化エチレン類の二酸化チタン光触媒を用いた分解反応で生成するホスゲンは反応系に長く留まる[1]。我々は MP2 レベルの計算よりホスゲンと水は錯体( $\text{Cl}_2\text{CO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ )を形成し、C - Cl...O 相互作用のある平面型錯体、C...O 相互作用のある垂直型錯体の 2 つの安定構造をもつことを報告した [2]。本研究では他のハロゲン化カルボニル( $\text{FXCO}$ , X = F or Cl) - 水錯体の安定構造を MP2 法、密度汎関数法 (B3LYP) により求め、ハロゲンの違いが錯体構造に与える影響についてホスゲン - 水錯体の結果も含めて検討する。

<計算方法> Gaussian 03 あるいは GAMESS を用いて MP2/aug-cc-pVTZ 及び B3LYP/aug-cc-pVTZ レベルまで  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FXCO}$ 、 $\text{FXCO}\cdot\text{H}_2\text{O}$  の構造最適化・振動数計算を行った。CCSD(T)レベルのエネルギー計算を行った。自然 population 解析により電子分布を計算した。

<結果・考察> MP2 計算、B3LYP 計算とも  $\text{FXCO}\cdot\text{H}_2\text{O}$  錯体は 2 つの安定構造に収束した。図 1 に得られた安定構造 I、II を示す。I は C=O の酸素の非共有電子対と水の H 間の水素結合錯体、II は C...O 相互作用のある垂直型錯体である。FCICO- $\text{H}_2\text{O}$  錯体の構造 I では Cl 原子側でなく F 原子側に水分子が配置する構造が安定であった。また、構造 II では H7 が垂直方向から 30-40° F3 側に傾いた構造となった。F と Cl の原子の全電荷が大きく異なるためであろう。表 1 に aug-cc-pVTZ 基底関数を用いて得られた相互作用エネルギーと核間距離を示す。F<sub>2</sub>CO- $\text{H}_2\text{O}$ 、FCICO- $\text{H}_2\text{O}$  とも錯体 I のほうが錯体 II より C1-O2、O5-H6 結合が伸び、O5-H7 結合は縮んでいる。単量体の CO 結合距離は F<sub>2</sub>CO (MP2, 1.178 Å; B3LYP, 1.171 Å)、

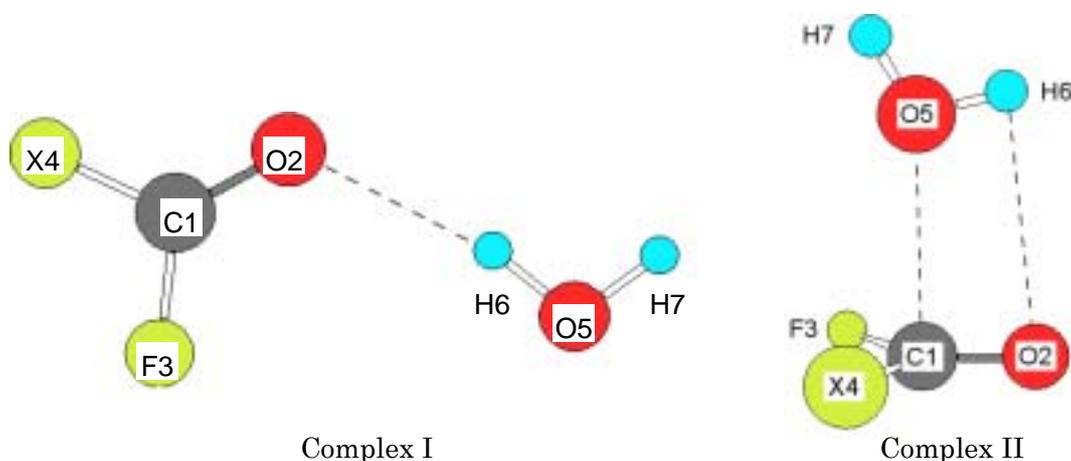


図 1. ハロゲン化カルボニル - 水錯体の最適化構造

表 1. 錯体の相互作用エネルギー (kJ mol<sup>-1</sup>) と核間距離 (Å)

	F <sub>2</sub> CO-H <sub>2</sub> O				FCICO-H <sub>2</sub> O			
	Complex I		Complex II		Complex I		Complex II	
	MP2	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2	B3LYP
$E_{\text{com}}$	- 10.56	- 9.52	- 16.41	- 12.21	- 10.35	- 8.96	- 13.79	- 8.28
$r_{\text{C1-O2}}$	1.181	1.175	1.179	1.173	1.185	1.176	1.182	1.174
$r_{\text{O5-H6}}$	0.9639	0.9643	0.9621	0.9623	0.9640	0.9643	0.9626	0.9624
$r_{\text{O5-H7}}$	0.9608	0.9612	0.9612	0.9618	0.9608	0.9612	0.9617	0.9617
$r_{\text{C1}\cdots\text{O5}}$	3.764	3.878	2.637	2.773	3.875	3.978	2.758	2.942
$r_{\text{O2}\cdots\text{H6}}$	2.086	2.139	2.899	3.064	2.087	2.148	2.752	2.938

Calculated using the aug-cc-pVTZ basis set and corrected for BSSE.

FCICO (MP2, 1.181 Å; B3LYP, 1.172 Å)であり、H<sub>2</sub>O 単量体の OH 結合距離は MP2, 0.9614 Å、B3LYP, 0.9619 Å である。表には示していないが、C1-F3、C1-X4 結合距離は減少した。MP2 と比較し B3LYP の計算結果では分子間距離が大きく相互作用エネルギーは小さい値が得られた。垂直型錯体で比較すると H<sub>2</sub>O との相互作用エネルギーは Cl<sub>2</sub>CO、FCICO、F<sub>2</sub>CO の順に大きくなった。

F<sub>2</sub>CO-H<sub>2</sub>O 錯体の自然 population 解析の結果を表 2 に示す。錯体形成による電荷移動 (CT) の 2 次の摂動エネルギーは錯体 I では分子間で O2 の非結合性軌道 (n 軌道) から O5-H6 の反結合性σ軌道が大きく、分子内で O2 の n 軌道から C-F の反結合性軌道が減少し、F の n 軌道から C1-O2 の反結合性軌道が増加した。錯体 II では分子間で O5 の n 軌道から C1-O2 の反結合性π軌道への CT が大きく、分子内で錯体 I と同じ傾向の変化があるが小さい値となった。錯体形成による結合長の変化は電荷の再分配を反映している。正味の CT は錯体 I で F<sub>2</sub>CO から H<sub>2</sub>O に 3.6 me、錯体 II で H<sub>2</sub>O から F<sub>2</sub>CO に 4.1 me であった。

[1] K. Oki, S. Tsuchida, H. Nishikiori, N. Tanaka, and T. Fujii *Int. J. Photonenergy* **2003**, *5*, 11.

[2] N. Tanaka, T. Tamezane, H. Nishikiori, and T. Fujii *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2003**, *631*, 21.

表 2. F<sub>2</sub>CO-H<sub>2</sub>O 錯体の自然 population 解析

parameter		
Complex I		
intermolecular		
$E^{(2)}$	$n_1 \text{ O2} \rightarrow \sigma^*_{\text{O5-H6}}$	4.2
$E^{(2)}$	$n_2 \text{ O2} \rightarrow \sigma^*_{\text{O5-H6}}$	8.4
intramolecular		
$\Delta E^{(2)}$	$n_2 \text{ O2} \rightarrow \sigma^*_{\text{C1-F3}}$	- 9.1
$\Delta E^{(2)}$	$n_2 \text{ O2} \rightarrow \sigma^*_{\text{C1-F4}}$	- 11.0
$\Delta E^{(2)}$	$n_2 \text{ F3} \rightarrow \sigma^*_{\text{C1-O2}}$	+1.3
$\Delta E^{(2)}$	$n_3 \text{ F3} \rightarrow \pi^*_{\text{C1-O2}}$	+4.1
$\Delta E^{(2)}$	$n_2 \text{ F4} \rightarrow \sigma^*_{\text{C1-O2}}$	+1.0
$\Delta E^{(2)}$	$n_3 \text{ F4} \rightarrow \pi^*_{\text{C1-O2}}$	+1.3
Complex II		
intermolecular		
$E^{(2)}$	$n_2 \text{ O5} \rightarrow \pi^*_{\text{C1-O2}}$	8.5
$E^{(2)}$	$n_3 \text{ F3} \rightarrow \text{Ryd}^*_{\text{O5}}$	0.2
$E^{(2)}$	$n_3 \text{ F4} \rightarrow \text{Ryd}^*_{\text{O5}}$	0.2
intramolecular		
$\Delta E^{(2)}$	$n_2 \text{ O2} \rightarrow \sigma^*_{\text{C1-F3}}$	- 1.3
$\Delta E^{(2)}$	$n_2 \text{ O2} \rightarrow \sigma^*_{\text{C1-F4}}$	- 1.4
$\Delta E^{(2)}$	$n_2 \text{ F3} \rightarrow \sigma^*_{\text{C1-O2}}$	+1.1
$\Delta E^{(2)}$	$n_2 \text{ F4} \rightarrow \sigma^*_{\text{C1-O2}}$	+1.0

in kJ mol<sup>-1</sup>