

ハロゲン化芳香族化合物の分子間静電相互作用に対するハロゲン原子の電気四重極子の効果の理論的解析

(静岡大・教育) ○吉田正輝、鳥居肇

【序】

Cl や Br 等ハロゲン原子を含む分子において、ハロゲン原子周辺の電場が、電気陰性度から期待されるのとは大きく異なるという現象がみられる。この現象は、共有結合にあずかる Cl や Br 原子の原子内電子分布の偏りに由来する電気四重極子によって起こっており、分子間静電相互作用において重要な役割を果たすと期待されている [1]。本研究ではこの応用として、主にハロゲン原子を含む芳香族化合物について、分子内の原子上の電荷と電気四重極子の大きさを理論的に検討した。置換基等の影響について考察する。

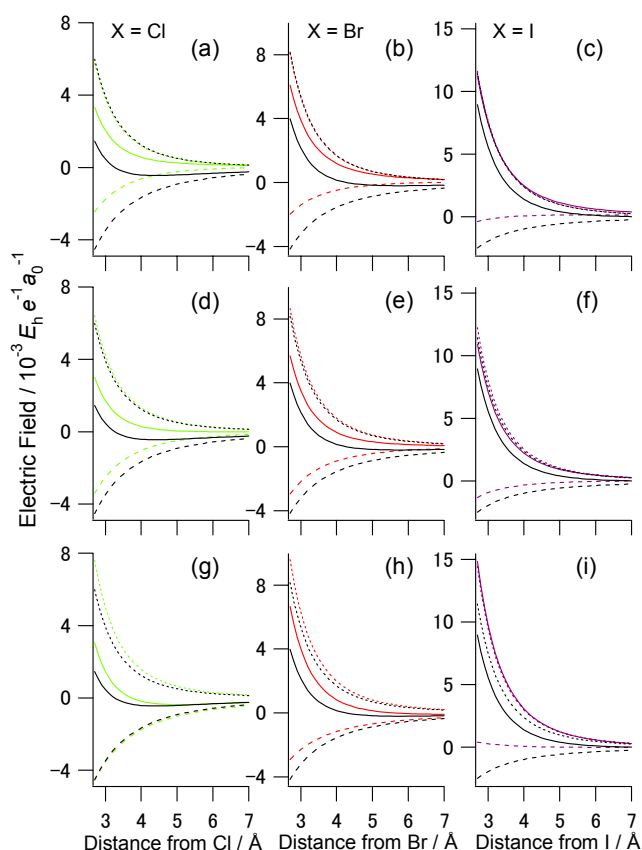
【計算方法】

ハロベンゼン、ハロピリジン、ハロフルオロベンゼン、ハロニトロベンゼン、ハロシアノベンゼン、ハロボラジン (X = Cl, Br, I) を対象に、Gaussian 03 を用いた ab initio MO 計算により構造最適化を行い、分子周辺の静電ポテンシャルと静電場を計算した。Cl を含む分子については MP2/6-31+G(2df,p)、I を含む分子については MP2/LanL2DZ、Br を含む分子についてはその両方のレベルで計算を行った。そして、静電ポテンシャルのフィッティングにより、原子上の電荷(全原子)及び四重極子(Cl, Br, I 原子のみ)の値を求めた。

【結果と考察】

図 1 に、ハロゲン原子とそれに結合している原子[C-X (N-X)]の延長線上に生じている電場を示す。外向きの電場を正符号に

図 1 : C-X (N-X)結合の延長線上に生じている電場。横軸は各ハロゲン原子からの距離 (2.7–7.0 Å) を示す。色線は、(a)–(c) 1-ハロ-4-ニトロベンゼン、(d)–(f) 4-ハロピリジン、(g)–(i) N-ハロボラジンであり、黒はハロベンゼンである。点線はハロゲン原子の四重極子から生じる電場、破線は電荷から生じる電場、実線はその和である。



とっている。各分子において、ハロゲン原子から 3 Å 程度の距離では、四重極子に由来する電場は正、電荷に由来する電場は 4-ヨードピリジン (i の紫色線) を除いて負の値をとっており、それぞれ距離と共に減衰して行く。各距離において、この 2 つの要素に由来する電場の和である実線が正の値をとっているのであれば、C-X (N-X)結合の延長線上に外向きの電場が生じていることになる。4-クロロピリジン (d の緑線) では 6.1 Å、4-クロロボラジン (g の緑線) では 3.8 Å、4-ブロモボラジン (h の赤線) では 5.7 Å、クロロベンゼン (a, d, g の黒線) では 3.3 Å、ブロモベンゼン (b, e, h の黒線) では 4.3 Å の距離からそれぞれ内向きの電場に変化しているが、それらを含め全ての分子において、ある程度の距離までは四重極子に由来する電場の影響の方が強く、外向きの電場が生じていることが分かる。図 1 では、置換基等はすべてパラ位に結合させているが、オルト・メタ位の場合や、置換基をフルオロ・シアノに変えた場合も同様である。

全体としてハロゲン原子の四重極子の大きさは、置換基や環内ヘテロ原子の有無にはあまり影響されず、図 1 において点線が重なってしまい 1 本であるかのように見える。しかし、置換基等により電荷から生じる電場の大きさのある程度変化させる事ができるので、結果的に電場の合計に対しての、四重極子に由来する電場の相対的な寄与を変えることが出来る (例えば図 1-a において、黒の実線と点線より、緑の実線と点線の方が値が近くなっている)。また、電荷から生じる電場の大きさは、 $I > Br > Cl$ (I は 0 に近くなる) となっているので、同じ置換基等を持つ場合でも、ハロゲン原子の原子番号が大きくなる程、四重極子に由来する電場の値が電場の合計の値に近くなって行くことが分かる。

次に、ハロゲン原子が炭素に結合している分子 (上記の分子からハロボラジンを除き、ハロメタン、ハロエタン、ハロエチンを加えたもの) を対象に、ハロゲン原子の四重極子と、ハロゲン原子及びそれに結合している炭素原子の電荷の和の関係を表したものを図 2 に示す。いずれの場合も、両者にある程度の正の相関 (相関係数は a: 0.753、b: 0.793、c: 0.680) があることが分かる。横軸にハロゲン原子のみの電荷をとると、相関係数はそれぞれ -0.332、-0.315、0.195 となり、前者ほどの強い相関が見られない。その理由は現在検討中である。

図 2: ハロゲン原子及びそれに結合している炭素原子の電荷の和と、ハロゲン原子の四重極子の相関。

Reference:

[1] H. Torii, *J. Chem. Phys.* 119, 2192 (2003).

