

強いハロゲン結合による超分子ナノワイヤーの

生成過程に関する理論的研究

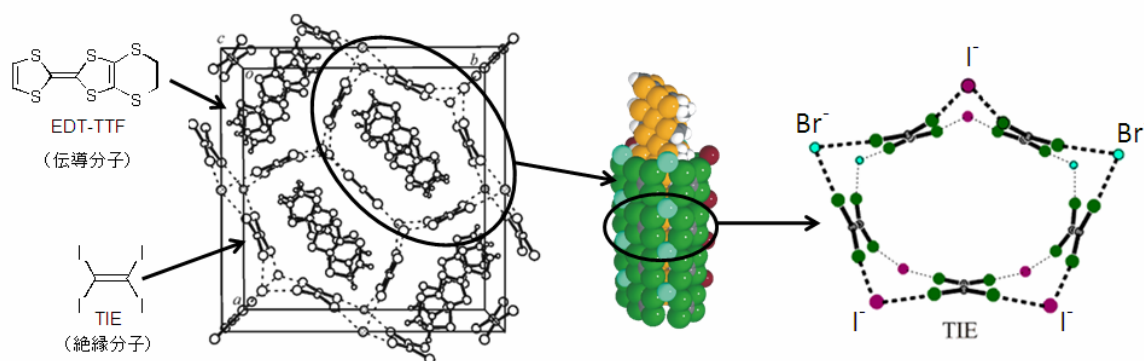
(東大院・工¹, 筑波大院・数理物質科学², 理研³)○汐月大志¹, 八木清¹, 重田育照², 山本浩史³, 飯高敏晃³, 平尾公彦¹

【序論】近年、山本ら[1]はテトラヨードエチレン(TIE)とハロゲンイオン(ヨウ素と臭素)を骨格とすることで、導電性超分子ナノワイヤーを高収率に合成できることを報告した。これを可能にしたのは、基本ユニットのヨウ素原子とハロゲンイオンを繋ぐ指向性の高い比較的強い結合である。分子性導体はカチオンとアニオンからなる2元系が一般的だが、溶媒分子などの第3の成分が結晶内に取り込まれることで超伝導転位等の興味深い物性を発現することが知られている。しかし、溶媒分子の取り込みは現在も偶然に頼ることが多く、また、結晶内で緩く束縛され乱雑に取り込まれた溶媒分子では、伝導物性にとって望ましくない配向の乱れを引き起こすことも多い。従って、多元系分子性導体の合成には結晶構造の一部に堅固に組み込まれる中性分子を選択することが重要であり、その制御にハロゲン結合が有用な役割を果たすことが大きく期待されている。

ハロゲン結合は静電相互作用がメインであり、「共役系+ハロゲン」とハロゲンイオンとの間に生ずる結合である。電子吸引性の置換基がつくことでわずかに正に帯電したハロゲン原子とハロゲンイオンの間に静電引力が働くことが結合の起源である。これに関して、Awadiiら[2]はハロゲン化メタン、ハロゲン化ベンゼン、ハロゲン化アセチレン等に対して結合エネルギーを網羅的に計算し、次に示す4つの傾向を導出した。

- (a)ハロゲンに関しては、 $I > Br > Cl > F$ の順に小さくなる。(Fでは結合を形成しない)
- (b)ハロゲンイオンに関しては、 $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$ の順に小さくなる。
- (c)イプソ炭素の混成に関しては、 $sp > sp^2 > sp^3$ の順に小さくなる。 $(sp^3$ では結合を形成しない)
- (d)電気陰性な官能基と結合すると、結合はより強くなる。

しかし、分子軌道レベルでの解釈は未だ十分に行われていない。本研究では、ハロゲン結合を量子化学的知見からその本質を解明し、さらに自己集合により骨格を形成するメカニズムを詳細に検討する。

導電性超分子ナノワイヤー(EDT-TTF)₄BrI₂(TIE)₅の構造

【計算および結果】まず、モデル系として TIE およびジヨードアセチレン(DIA)にハロゲンイオンが結合した分子を選び、ハロゲン結合の結合エネルギーと結合長を系統的に調べた。以下の表に結果を示す。

表. MP2 とB3LYPによるC₂I₄X⁻およびC₂I₂X⁻ (X=F, Cl, Br, I)のI⋯X⁻結合の結合距離(Å)と結合エネルギー(kcal/mol)

	C ₂ I ₄ + F ⁻				C ₂ I ₄ + Cl ⁻				C ₂ I ₄ + Br ⁻				C ₂ I ₄ + I ⁻			
	MP2		B3LYP		MP2		B3LYP		MP2		B3LYP		MP2		B3LYP	
	BE	R(I-F)	BE	R(I-F)	BE	R(I-Cl)	BE	R(I-Cl)	BE	R(I-Br)	BE	R(I-Br)	BE	R(I-I)	BE	R(I-I)
6-311G	57.3	2.19	69.4	2.19	16.1	3.06	22.5	2.95	16.4	3.18	23.2	3.08	12.9	3.46	18.7	3.34
6-311G*	65.3	2.13	76.7	2.13	21.6	2.79	26.1	2.79	21.7	2.92	26.4	2.93	16.7	3.20	20.7	3.19
6-311+G*	40.0	2.22	46.9	2.21	24.2	2.79	24.7	2.79	18.9	2.95	22.0	2.95	17.2	3.19	20.9	3.19
aug-cc-pVDZ (-PP)	44.5	2.19	47.7	2.18	25.4	2.80	27.0	2.75	23.1	2.97	23.8	2.93	20.6	3.18	20.7	3.16
aug-cc-pVTZ (-PP)	—	—	46.9	2.16	—	—	26.2	2.74	—	—	23.1	2.92	—	—	20.1	3.14
Exp	—	—	—	—	—	3.24	—	3.24	—	3.22	—	3.22	—	3.45	—	3.45
						3.34	—	3.34	—	3.26	—	3.26	—	3.74	—	3.74

	C ₂ I ₂ + F ⁻				C ₂ I ₂ + Cl ⁻				C ₂ I ₂ + Br ⁻				C ₂ I ₂ + I ⁻			
	MP2		B3LYP		MP2		B3LYP		MP2		B3LYP		MP2		B3LYP	
	BE	R(I-F)	BE	R(I-F)	BE	R(I-Cl)	BE	R(I-Cl)	BE	R(I-Br)	BE	R(I-Br)	BE	R(I-I)	BE	R(I-I)
6-311G	53.0	2.23	62.8	2.23	15.5	3.13	20.1	3.01	15.3	3.26	20.0	3.15	11.7	3.58	15.6	3.44
6-311G*	59.6	2.17	69.4	2.17	18.9	2.92	22.5	2.90	18.6	3.07	22.1	3.05	14.1	3.40	16.7	3.34
6-311+G*	36.5	2.27	42.5	2.26	18.6	2.92	21.5	2.89	16.4	3.10	18.5	3.07	14.7	3.39	17.1	3.33
aug-cc-pVDZ (-PP)	42.3	2.22	44.3	2.22	23.8	2.86	24.5	2.83	21.4	3.05	21.2	3.02	18.6	3.29	17.9	3.26
aug-cc-pVTZ (-PP)	42.0	2.20	43.2	2.21	24.8	2.81	23.6	2.83	22.7	2.98	20.3	3.01	20.2	3.21	17.1	3.26
Exp	—	—	—	—	—	3.04	—	3.04	—	3.16	—	3.16	—	3.34	—	3.34
						3.09	—	3.09	—	3.19	—	3.19	—	3.52	—	3.52

結合エネルギーは少なくとも 20 kcal/molと見積もられ、比較的強い結合が生成することが分かった。結合距離はいずれも実験値よりも一様に小さいが、これはTIEとハロゲンイオン1対しか考慮していないためである。実際の結晶ではハロゲンイオンは他のTIEからも引っ張られるため結合距離が長くなる。Awadiiらが導出した傾向に関して、今回の計算では**(b)**、**(c)**、**(d)**について同様の検証を行った。**(b)**に関しては彼らと同様の傾向を示しているが、**(c)**に関しては異なる傾向を示している。C₂H₃I...X⁻では**(c)**の傾向を示すが、TIEでは他にもヨウ素原子が存在し、その効果は単純に説明されない。さらなる計算結果と詳細は当日報告する。

[1]H. Yamamoto, J. Yamaura, R. Kato, J.Am.Chem.Soc.120, 5905 (1998).

[2]Awwadi.F.F, Willett.R.D, Peterson.K.A, Twamley.B, J.Phys.Chem. A 111, 2319 (2007).