

高精度 ab initio 分子軌道法によるハロゲン結合の解析： 相互作用の強さ、方向依存性の水素結合との比較

(産総研¹, 九大先導研²) ○都築誠二¹, 脇坂昭弘¹, 小野泰蔵¹, 園田高明²

【序】ハロゲン分子やアルキル、アリアルハライドは孤立電子対を持つ分子と相互作用することが知られており、ハロゲン結合と呼ばれている。ハロゲン結合は超分子の分子認識や結晶のパッキングにおける重要な相互作用の一つであると言われている。しかし、ハロゲンの種類による相互作用強さの変化、引力の原因、相互作用の方向依存性などのハロゲン結合の詳細は明らかではなかった。そこで、高精度の ab initio 分子軌道法計算によるハロゲン結合の解析を行い、相互作用の強さや引力の原因（静電力、分散力などの寄与）を解析した。またハロゲン結合の方向依存性を解析し、水素結合と比較したのでその結果を報告する。

【方法】分子軌道法計算には Gaussian03 プログラムを使った。相互作用エネルギーポテンシャルは MP2/cc-pVTZ レベルで計算した。二量体の安定構造は MP2/6-311G** レベルで最適化し、CCSD(T) 法での basis set limit での相互作用エネルギーを推定した。基底関数重ね合わせ誤差は counterpoise 法で補正した。静電力、誘起力の大きさは distributed multipole 法で解析した。

【結果】図1に計算された C_6F_5X -pyridine ($X = I, Br, Cl, F, H$) の相互作用ポテンシャルを示す。I > Br > Cl > F の順で相互作用が強くなっている。I, Br では相互作用の大きさは水の二量体の水素結合 (-5 kcal/mol) に近い。一方、F の場合には引力はほとんど働いていない。表にハロゲン結合の相互作用の内訳を示す。I, Br の場合には引力への静電力 (E_{es}) の寄与が大きい、電子相関の寄与 (E_{corr}) も大きく、分散力の引力への寄与も大きいことが分かる。誘電分極による引力である誘起力 (E_{ind}) の寄与は小さい。また、

図1

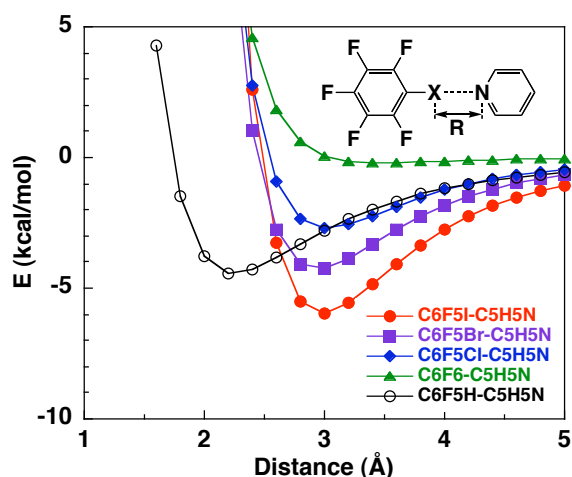
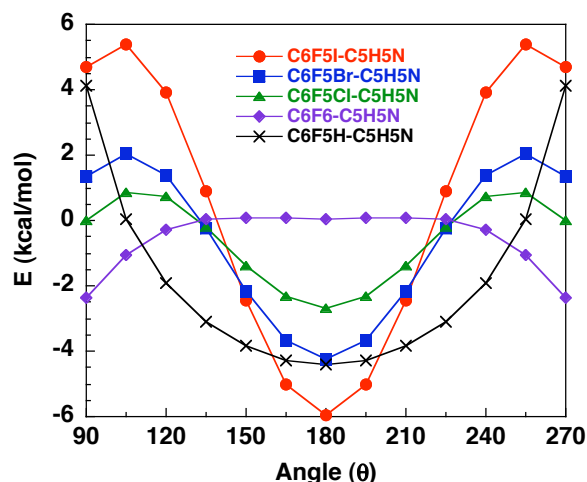


Table Electrostatic, Induction and Dispersion Energies of Halogen-Bonded Complexes

	E_{int}	E_{es}	E_{ind}	E_{rep}	E_{corr}
C_6F_5I -pyridine	-5.59	-5.83	-1.68	5.11	-3.18
C_6F_5Br -pyridine	-4.06	-3.58	-0.95	3.22	-2.76
C_6F_5Cl -pyridine	-2.78	-1.94	-0.48	1.72	-2.07
C_6F_5F -pyridine	-0.19	0.25	-0.04	0.11	-0.51
C_6F_5H -pyridine	-4.37	-3.51	-0.42	1.08	-1.53
C_2F_5I -pyridine	-5.38	-5.72	-1.60	4.35	-2.41
C_6H_5I -pyridine	-3.27	-2.73	-0.82	3.30	-3.01

ハロゲン原子の種類により、相互作用 (E_{int}) の強さが異なるのは静電力の変化が主な原因である。 $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ (アルキルハライド) のピリジンとの相互作用の大きさは $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ (アリールハライド) とほぼ等しい。ベンゼン環のフッ素原子はハロゲン結合を強めているが、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$ -pyridine の E_{int}

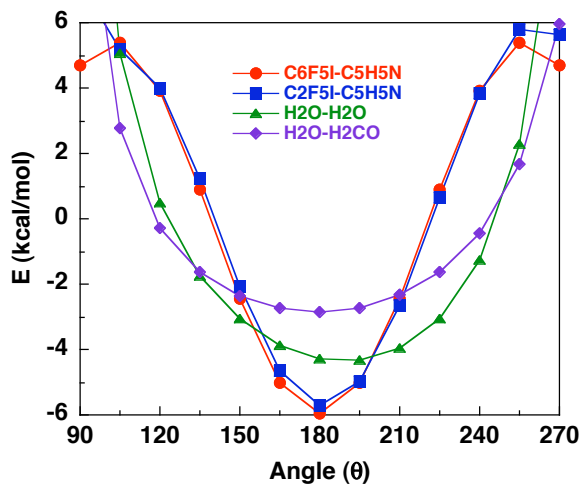
図 2



(-3.27 kcal/mol) はかなり大きく、フッ素原子がなくても引力は存在する。

図 2 にハロゲン結合の方向依存性を示す。I, Br の場合には相互作用の大きさは

図 3



非常に強い方向依存性を持っており、 $\text{C-X}\dots\text{N}$ 角 (θ) が 180° からずれると引力が急激に弱くなる。Cl では方向依存性はかなり小さい。また、F では θ が 180° 付近での相互作用エネルギーの方向依存性は極めて小さい。ハロゲン結合の方向依存性は分子が十分に離れた場合にも見られた。これは、軌道の重なりが生じる近距離でしか働かない電荷移動などの軌道間相互作用ではなく、遠距離でも働く静電力がハロゲン結合の方向依存性の原因であることを示している。

図 3 に $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$, $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ とピリジンのハロゲン結合の方向依存性と水素結合の方向依存性の比較を示す。ハロゲン結合は水素結合よりも強い方向依存性を持っている。ハロゲン原子上の電荷分布は異方向性が強く、ハロゲン原子の電荷分布は四重極子を持っている。[1] このため、 C-X 結合の延長上のハロゲン原子の表面には正電荷 (σ ホール) が存在し、[2] これがハロゲン結合の原因であると言われている。水素結合では双極子が静電力の主な原因になっているが、ハロゲン結合では四重極子とその主な原因となっている。四重極子の静電相互作用は双極子よりも強い方向依存性を持つ。このことがハロゲン結合の方向依存性が水素結合よりも大きい原因と考えられる。

【文献】

[1] Torii, H. *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 393, 153.

[2] Clark, T.; Hennemann, M; Murray, J. S.; Politzer, P. *J. Mol. Model.*, **2007**, 13, 291.