

3P097

結晶構造制御に利用されるハロゲン結合に関する量子化学的検討：
多体効果および相対論効果

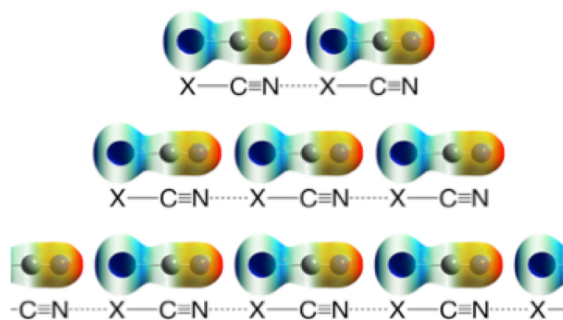
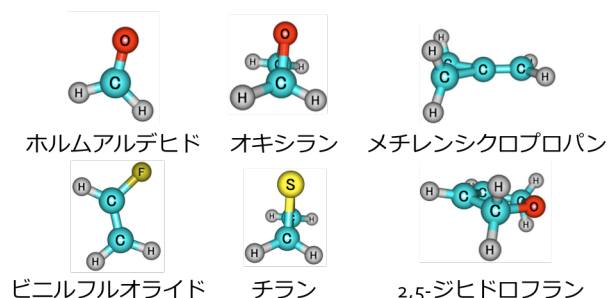
(お茶大院人間文化創成科学, JST-CREST) ○黒木菜保子, 森寛敏

A quantum chemical study of halogen bonds used for crystal structure control:
cooperative effect and relativistic effect

(Ochanomizu Univ., JST-CREST) Nahoko Kuroki, Hirotohi Mori

概要 ハロゲン結合は、ハロゲン原子とルイス塩基との間に働く弱い非共有結合性相互作用である。ハロゲン結合は、結晶構造制御や新薬設計に応用できると考えられるが、その物理的起源は水素結合に比べ調査例が少なく、基礎的な知見が求められている。本研究で我々は、単純なハロゲン・水素結合二量体モデル、およびハロゲン・水素結合多量体モデルを扱うことで、二つの結合の相違性を比較しながら、ハロゲン結合を本質的に理解すること、およびハロゲン結合を簡潔かつ精密に記述できる力場の開発を目指している。

計算方法 本研究ではまず、12 種のハロゲン・水素結合錯体について CCSD(T)/aug-cc-pVQZ レベルで Localized Molecular Orbital Energy Decomposition Analysis (LMO-EDA) [2] を実施し、各エネルギー成分を RHF/aug-cc-pVDZ レベルで作成した EFP2 力場を用いて算出したエネルギー値と比較した。次に、ハロゲン結合錯体の多体効果および相対論効果に関する調査を行うために [3], $(XCN)_n$ 錯体 ($X = Cl, Br, I$) について、MP2/aug-cc-pVDZ, MCPdzp+ レベルで LMO-EDA および NBO 解析を実施し、各エネルギー成分を作成した EFP2 力場を用いて算出したエネルギー値と比較した。



結果と考察 12 種のハロゲン・水素結合錯体についてエネルギー分割解析を行い、量子化学計算の結果と、作成した EFP2 力場による結果を比較し、EFP2 力場の記述

能力を検討したところ、交換反発相互作用、分極相互作用は、ハロゲン結合錯体、水素結合錯体共に良く記述出来ることが確認された。静電相互作用については、水素結合錯体では十分な記述精度を持つことが確認された。よって、EFP2 力場のハロゲン結合に関する記述精度が確認されたため、次に、ハロゲン結合錯体の多体効果および相対論効果に関する調査を行った。ここでは、 $X = Cl$ に代表して結果を示す。まず、 $(ClCN)_n$ 錯体について NBO 解析を行った結果より、分子数 n が大きくなると、ハロゲン結合が

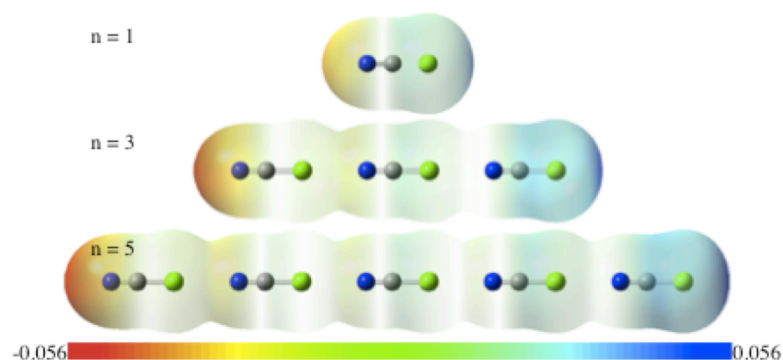


図 1：静電ポテンシャル図

表 1：エネルギー分割解析の結果 (kcal/mol)

n	method	ES	EX	POL	DISP	TOTAL
2	EDA	-3.83	2.65	-0.86	-1.44	-3.49
	EFP	-4.71	2.16	-0.57	-1.59	-4.71
3	EDA	-8.10	5.70	-2.18	-2.94	-7.52
	EFP	-9.97	4.71	-1.56	-3.30	-10.11
4	EDA	-12.68	9.22	-3.73	-4.54	-11.72
	EFP	-15.66	7.70	-2.73	-5.14	-15.83
5	EDA	-17.03	12.29	-5.21	-6.01	-15.96
	EFP	-21.01	10.27	-3.88	-6.86	-21.48

形成されやすくなることが確認された。ハロゲン結合錯体が自己組織化的に形成されるという事実と一致する結果が得られた。また、 $(ClCN)_n$ 錯体についてエネルギー分割解析を行い、量子化学計算の結果と、作成した EFP2 力場による結果を比較した結果を表に示す。EFP2 力場は定性的にハロゲン結合の多体効果を記述できることが分かった。

当日は、 $X = Br, I$ の場合についても結果を示し、ハロゲン結合の相対論効果についても議論する。

参考文献 [1] Q.A Smith, M. S. Gordon, L. Slipchenko, *J. Phys. Chem. A* **115**, 11269 (2011). [2] P. Su, H. Li, *J. Chem. Phys.* **131**, 014102 (2009). [3] Mukherjee A *et al. Acc. Chem. Res.* (2014) **47**, 2514.

謝辞 本研究の推進にあたり、分子科学研究所計算科学研究センターの計算資源を使わせていただきました。ここに感謝致します。