

カルコゲン結合の引力と方向性の原因：ハロゲン結合との比較

(産総研) ○都築誠二, 内丸忠文

Origin of attraction and directionality of chalcogen bond: Comparison with halogen bond

(National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

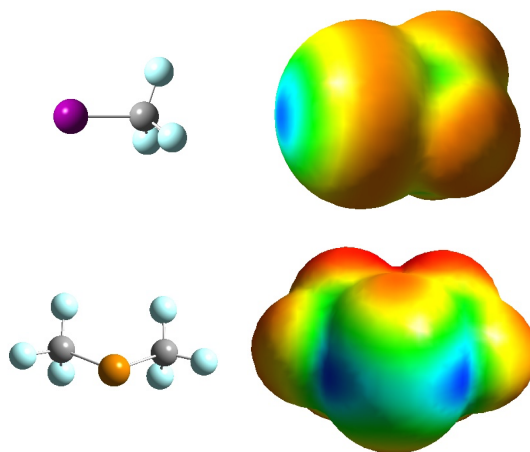
○Seiji Tsuzuki, Tadafumi Uchimarui

【序】

ヨウ素、臭素などのハロゲン原子とルイス塩基の間には引力の働くことが知られており、ハロゲン結合と呼ばれている。他の原子と結合したハロゲン原子の電荷分布は強い異方性を持つため、図1に示すように他の原子との結合の反対側に σ -hole と呼ばれる正電荷が分布する部分（青色の部分）が生じる。この σ -hole の正電荷とルイス塩基の負電荷の間の静電相互作用がハロゲン結合の原因と考えられている。一方、テルルなどのカルコゲン原子も σ -hole を持つことが知られており、カルコゲン原子とルイス塩基の間に働く引力はカルコゲン結合と呼ばれている。しかし、カルコゲン結合の詳細（相互作用の強さ、方向性、引力の原因）やハロゲン結合との違いは十分に解明されていない。そこで高精度の *ab initio* 分子軌道法を用い、カルコゲン結合の強さや方向依存性、静電力、分散力の引力への寄与を解析し、ハロゲン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 Gaussian 09 プログラムを用い、MP2/cc-pVTZ レベルで分子間相互作用エネルギー (E_{total}) を計算した。基底関数重ね合わせ誤差 (BSSE) は counterpoise 法で補正した。静電エネルギー (E_{es}) はモノマーの電子状態から計算した distributed multipole の相互作用として計算した [1]。誘電分極による引力の寄与である誘起エネルギー (E_{ind}) は distributed multipole の作る電場と原子の分極率から計算した [2]。HF 法で計算される相互作用エネルギー (E_{HF}) は大部分が静電力、誘起力と軌道間の相互作用なので、軌道間の相互作用の寄与 (E_{short}) は $E_{short} = E_{HF} - E_{es} - E_{ind}$ として計算した。また、電子相関の寄与 ($E_{corr} = E_{total} - E_{HF}$) は大部分が分散力である。

図1 CF₃I と (CF₃)₂Te の静電ポテンシャル

【結果と考察】

計算された (CF₃)₂X (X = Te, Se, S, O) とピリジンの分子間相互作用エネルギーを図2に示

す。(CF₃)₂Te とピリジンとの間にはかなり強い引力が働いている。ハロゲン結合と同様に周期表の下の原子ほど引力は強く、O < S < Se < Te の順で引力が強くなる。(CF₃)₂Te とピリジンのカルコゲン結合の強さは、CF₃I とピリジンのハロゲン結合の強さとほぼ等しい[3]。また、Me₂Te とピリジンの間にも (CF₃)₂Te と比べると弱い引力が働く。

計算された (CF₃)₂Te とピリジン間に働く静電力 (E_{es})、誘起力 (E_{ind})、軌道間の相互作用の寄与 (E_{short}) と電子相関の寄与 (E_{corr}) を図3に示す。引力への寄与が最も大きいのは静電力である。また、 E_{corr} も大きく、分散力の引力への寄与も大きい。誘起力の引力への寄与は小さい。一方、軌道間の相互作用は全体では斥力となっており、引力としては働いていない。引力の大部分が静電力と分散力であることはハロゲン結合の場合と同じである。

また、(CF₃)₂X とピリジンの向きを変えて分子間相互作用エネルギーを計算し、分子間相互作用の方向依存性を解析した。その結果、I や Br のハロゲン結合と同様に Te や Se のカルコゲン結合もかなり強い方向依存性を持つこと、静電力が方向依存性の主な原因になっていることが分かった。

(CF₃)₂X (X = Te, Se, S, O) とピリジンのカルコゲン結合の解析結果は、カルコゲン結合がハロゲン結合と類似の性質を持つ相互作用であることを示している。

【文献】

- [1] A. J. Stone and M. Alderton, *Mol. Phys.*, **56**, 1047 (1985).
- [2] A. J. Stone, *Mol. Phys.*, **56**, 1065 (1985).
- [3] S. Tsuzuki, A. Wakisaka, T. Ono, T. Sonoda, *Chem. Eur. J.* **18**, 951 (2012).

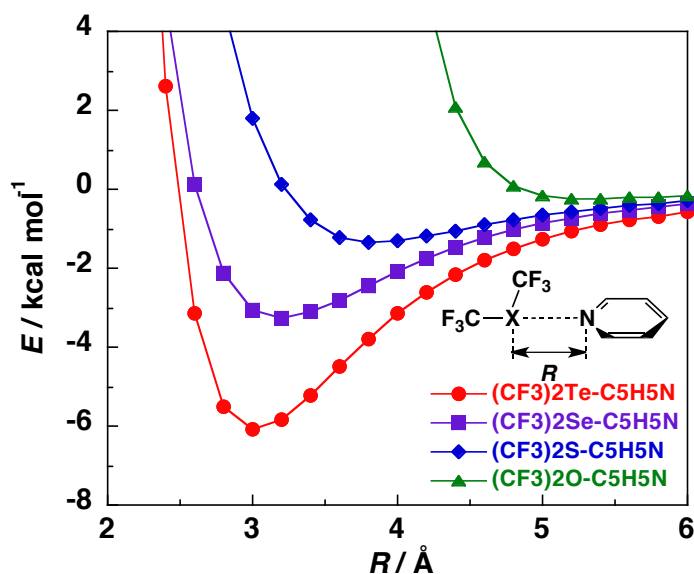


図2 (CF₃)₂X (X = Te, Se, S, O) とピリジンの相互作用エネルギー

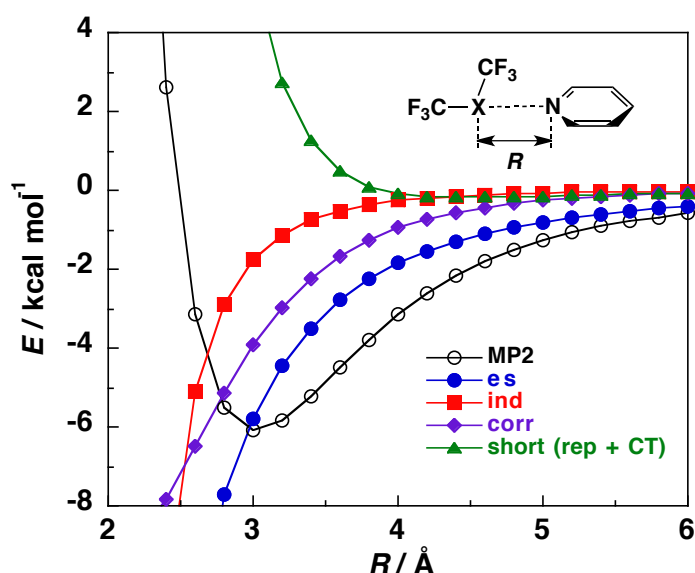


図3 (CF₃)₂Te とピリジンの相互作用エネルギー (E_{total}) と静電力 (E_{es})、誘起力 (E_{ind})、分散力 (E_{corr})、軌道間の相互作用 (E_{short}) の寄与