

ハロゲン結合の部分的共有結合性と THzスペクトル強度増大の関係の理論的解析

¹静岡大工
○鳥居 肇¹

Theoretical analysis on the relation between the partially covalent nature of halogen bonding and the THz spectral intensity enhancement

○Hajime Torii¹

¹ *Department of Applied Chemistry and Biochemical Engineering, Faculty of Engineering, and Department of Optoelectronics and Nanostructure Science, Graduate School of Science and Technology, Shizuoka University, Japan*

【Abstract】 It has been suggested, for a few example cases, that halogen-bond formation is detectable by measuring the THz spectra. This is because of the spectral intensity enhancement occurring upon halogen-bond formation. Therefore, it is important, for fully utilizing the information contained in the spectra, to relate the extent of this spectral intensity enhancement with the structural and other properties of the halogen bond and the molecules involved therein. In the present study, the electronic structural origin of this spectral intensity enhancement is analyzed theoretically. It is clarified that the generation of the intermolecular charge flux (the modulation of the intermolecular partial charge transfer by a molecular vibration) is the main origin of the spectral intensity enhancement. The correlation with the extent of the intermolecular partial charge transfer per se and the resultant partially covalent nature of halogen bonding will also be discussed.

【序】 化合物中において炭素原子等との共有結合に与るハロゲン原子が近接分子の部分負電荷を持つ原子と引力的に相互作用する「ハロゲン結合」は、その強い指向性を含めて、ハロゲン原子内の電子分布の異方性に由来する電気四重極子 [1] による静電相互作用として、概ね説明できるが [2]、分極の効果や部分的共有結合性を含めた性質の詳細について、十分に理解が得られているとは言えない状況である。例えば、O₂N-Cl...NH₃ 系について、ハロゲン結合形成に伴う N-Cl 結合長の減少と N-Cl 伸縮振動の高振動数シフトが、交換斥力によるものと議論されている [3]。しかし、この議論の妥当性については、十分に検討する必要がある。また、ハロゲン結合の諸性質を分光学的手法により解析する可能性をさらに探るべきと考えられる。例えば、C₆F₅-I...NC₃H₄CH₃ 系について、THz 領域の分光測定によるハロゲン結合形成の検出可能性が、議論されている [4]。

本研究では、これらの問題について、理論的解析を行った。

【方法・結果・考察】

1. Pentafluoriodobenzene (C₆F₅I) の C-I 伸縮振動 (~200 cm⁻¹) に見られるハロゲン結合形成による赤外強度増大のメカニズムの解析

電子密度 [$\rho^{(el)}(\mathbf{r})$] とその C-I 伸縮振動座標 (Q) による微分 [$\partial\rho^{(el)}(\mathbf{r})/\partial Q$] の、ハロゲン結合形成による変化 [$\delta\rho^{(el)}(\mathbf{r})$ および $\delta\partial\rho^{(el)}(\mathbf{r})/\partial Q$] を、以前の研究 [5] と同様の手順により計算し、C-I 伸縮の振動数および赤外強度との相関の程度を検討した。

計算は ω B97XD/def2SVP レベルでおこなった。結果を図 1 に示す。 C_6F_5I 孤立分子の C-I 伸縮の赤外強度が 1 km mol^{-1} 程度であるのに対し、ハロゲン結合形成により最大で 19 km mol^{-1} 程度にまで増大するが、図 1 (d) に示すように、その主要因は分子間の電荷フラックス (分子間の部分的電荷移動の分子振動による変調) である。例えば、図 1 (d) 右端の値 $\sim 2 \times 10^{-4} a_0^{-1} m_e^{-1/2}$ に、 C_6F_5I 分子の環中央とハロゲン結合受容原子の典型的な距離 $\sim 6 \text{ \AA}$ を掛けて単位換算すると、双極子微分は $\sim 0.465 \text{ D \AA amu}^{-1/2}$ となり、 1 km mol^{-1} から 16 km mol^{-1} 程度までの赤外強度増大を説明する。そして、図 1 (a,b) に示すように、赤外強度増大は $\delta\rho^{(el)}$ のハロゲン結合中点における累積積分値ともよく相関しており、その相関の程度は振動数よりも良い。このことは、この赤外強度増大が、ハロゲン結合の部分的共有結合性の程度の良い指標となっていることを示唆する。

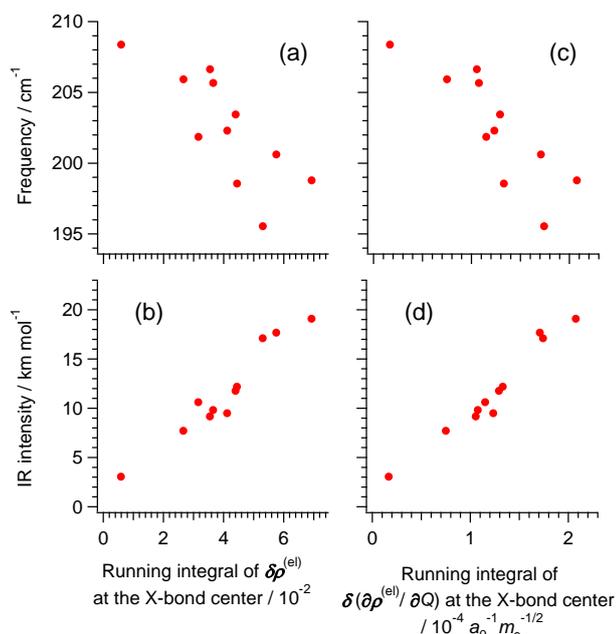


Fig. 1. Correlation of the frequency and the IR intensity of the C-I stretching mode of C_6F_5I to the running integrals of $\delta\rho^{(el)}(\mathbf{r})$ and $\delta(\partial\rho^{(el)}(\mathbf{r})/\partial Q)$ at the halogen-bond center calculated for the complexes of C_6F_5I with trimethylamine, 4-methylpyridine, acetonitrile, trimethylphosphine, ethyldiynephosphine, dimethylether, *N*-methylacetamide, dimethylthioether, and *N*-methylthioacetamide.

2. $O_2N-Cl\dots NH_3$ 系における N-Cl 結合長の減少のメカニズム

$O_2N-Cl\dots NH_3$ 会合体の構造と振動モードを ω B97XD/6-31+G(2df,p) レベルで計算したところ、確かに O_2N-Cl 孤立分子と比べて、N-Cl 結合長は減少し [1.833 から 1.816 \AA], N-Cl 伸縮は高振動数シフトしていたが [419.6 から 424.1 cm^{-1}], NH_3 分子を CHelpG 電荷で置換して Cl...N 距離を固定する条件で計算を行っても、結合長の減少と N-Cl 伸縮の高振動数シフト (むしろ程度が大きい) が得られる [1.805 \AA および 441.5 cm^{-1}]. この結果は、これが会合体においても主として分子間静電相互作用により起こっていることを示唆する。N-Cl 伸縮の双極子微分ベクトル $\partial\boldsymbol{\mu}/\partial Q$ を計算すると、(N-Cl の伸びに対して) Cl \rightarrow N の向きを向いており、 NH_3 との会合体形成により掛かると考えられる電場 \mathbf{E} とは逆向きであって $\partial V/\partial Q [= -(\partial\boldsymbol{\mu}/\partial Q)\mathbf{E}]$ が正符号となることから、説明がつく。

N-Cl 伸縮の赤外強度は、 NH_3 とのハロゲン結合形成により、 57.7 km mol^{-1} から 0.6 km mol^{-1} にまで大幅に減少するが、これは分子間電荷フラックスの効果 (電子密度の移動の向きとして NH_3 から Cl) が、元々の双極子微分と打ち消し合うためと考えられる。

【参考文献】

- [1] H. Torii, *J. Chem. Phys.* **119**, 2192 (2003). [2] P. Politzer and J. S. Murray, *ChemPhysChem* **14**, 278 (2013). [3] V. Oliveira, E. Kraka, and D. Cremer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 33031 (2016). [4] V. Vasylyeva *et al.*, *CrystEngComm* **18**, 2247 (2016). [5] H. Torii, *J. Chem. Phys.* **133**, 034504 (2010).