

超原子価あるいはハロゲン結合分子と呼ばれるヨウ素誘導体の コンピュータ分子モデリング検証

(阪大名誉教授・株式会社 M3 研究所) ○柳田 祥三・(株式会社 M3 研究所) 吉川 整

(阪大院工) 木田 敏之

yanagida@mls.eng.osaka-u.ac.jp

【序】

van der Waals と Coulomb 相互作用による分子間会合体は、密度汎関数理論 (DFT, B3LYP/6-31-G*) に基づくコンピュータ分子モデリング (DFT/MM) で、その平衡立体構造に関して、熱力学的変化 (発熱的か吸熱的かどうか)、静電ポテンシャルと静電電荷、また、最高被占軌道 (HOMO) と最低空軌道 (LUMO) とそれから導かれる UV/Vis スペクトルが関係する電子エネルギー構造が検証できる。ヨウ化物イオン (I⁻) とヨウ素との会合体 (I & I₂)、さらに、ヨウ素の結晶化に関連するヨウ素分子の 3 量体 [(I₂)₃]、IF、IF₃、IF₅、IF₇、等は超原子価結合 (ハロゲン結合) 分子とみなされている。DFT/MM に基づきそれらの表面電子密度を解析した。ヨウ素化合物における超原子価分子を構成する結合、あるいはハロゲン結合とは、ヨウ素分子 (I₂)、ヨウ化物イオン (I⁻)、ヨウ素原子 (I atom) の豊富な、表面電子 (外殻 7 電子) が関わる静電電荷が、分子間で強く関与する van der Waals と Coulomb 相互作用に由来することを検証・予見する。

【結果と考察】

コンピュータ分子モデリングは、ノートパソコンに搭載した計算ソフト "Spartan" を用いて DFT (B3LYP, 6-31G*) を採用して行った。Fig. 1 に、ヨウ化物イオン (I⁻)、ヨウ素原子 [I atom]、外殻電子 1 個の脱離した I⁺、外殻電子 3 個が酸化で除かれた I³⁺、外殻電子 5 個の除かれた I⁵⁺、外殻電子 7 個全て除かれた I⁷⁺ の生成に関するエネルギーと静電ポテンシャルマップと静電電荷を示した。

静電ポテンシャルマップは、分子表面の電子の広がり示すとともに、その電子密度の高低を色分けして、分子間に働く van der Waals と Coulomb 相互作用、場合によっては共有結合距離に導く "電子密度の高い部分" (赤色) と "電子密度の低い部分" との "電子的" 相互作用をわかりやすく可視化する。なお、緑色は電子密度が均等に広がった状態と解する。外殻電子 5 個の脱離した I⁵⁺、外殻電子 7 個の脱離した I⁷⁺ の場合は、外殻電子が 5 個と 7 個脱離することで、表面電子密度の広がり低下を理解させる。

Fig. 2. に I⁻ と共にヨウ素 (I₂) の静電ポテンシャルと共に、I⁻ と I₂ との 3 種の van der Waals & Coulomb 相互作用による会合体の静電ポテンシャルを示した。I₂ の静電ポテンシャルでは、分子中央部と両末端に電子密度の低いところを持つが、腹部分は電子密度が高い。Tandem I & I₂ (SPE) は分子力学で最適化した構造 (SPE 構造) である。Liner I & I₂ (SPE) は、I₂ の先端部分に I⁻ を 3.002 Å の距離に平面線状に配置させて求めた SPE 構造である。その EQG 構造が Liner I & I₂ (EQG) である。いずれも生成が発熱的であり、各ヨウ素上の静電電荷が関与する。なお、I₃⁻ の EQG 構造は Liner I & I₂ (EQG) と一

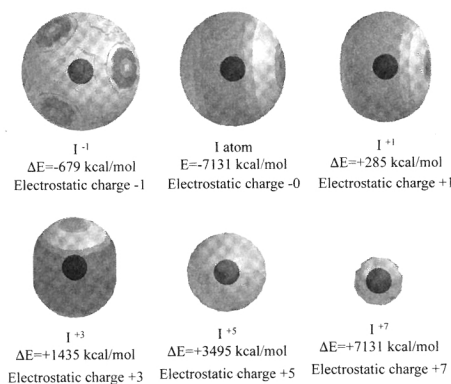


Figure 1. Electrostatic potential map of iodine atom and ions

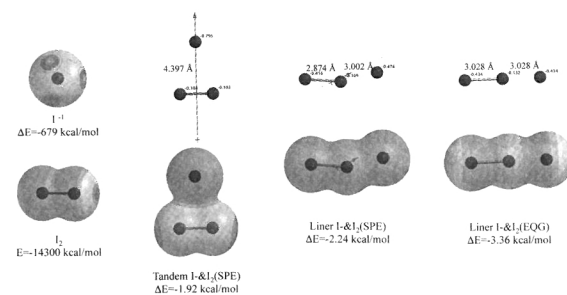


Figure 2. Electrostatic potential map for alignments of I⁻ and I₂ induced by van der Waals and Coulomb interaction

致する。このことは、超原子価分子の I₃⁻ とは、I⁻ と I₂ の表面電子の偏りによって van der Waals と Coulomb 相互作用によって速やかに会合すると理解できる。

Fig. 3. に I₂ の van der Waals と Coulomb 相互作用によると理解できる 3 種の 3 量体の静電ポテンシャルを示した。Tandem (I₂)₃ (SPE) は分子力学で最適化した構造の SPE 構造である。Liner (I₂)₃ (SPE) は、I₂ の先端部分をそれぞれ 3.581 Å, 3.517 Å の距離に平面線状に配置させて求めた SPE 構造体である。その EQG 構造が Liner (I₂)₃ (EQG) である。Tandem SPE 構造は吸熱的であるが、linear 構造は発熱的で、静電電荷が微妙に異なる。Liner (I₂)₃ (EQG) はヨウ素結晶に見られる会合構造である。ヨウ素分子の先端の電子密度の低いサイトが Coulomb 相互作用で会合することになる。

代表的な超原子価ヨウ素化合物である IF₇ は IF₆⁺ と F⁻ との会合と捉えて、F & IF₆⁺ として。その EQG 構造を求めた。生成は発熱的で、7 配位の構造 IF₇ を取ることが検証できた。F⁻ イオンがイオンの状態で会合している。そこで、IF、IF₃、IF₅、IF₇ の静電ポテンシャルと共に静電電荷 (electrostatic charge) を求めた (Fig. 5)。I 原子は正電荷をもち、F 原子は負電荷をもつことが検証できた。I 原子が関わる超原子価結合とは、van der Waals 力よりも Coulomb 相互作用が主導的に働いた結果と言える、すなわち、フッ化ヨウ素化合物とは、ヨウ素元素の外殻電子がフッ素原子に一方的に移動した結果、ヨウ素からの電子が、フッ素上に移動し、例えば、I-F 分子は、I⁺F⁻ とイオンのように表現できる。

ヨウ素が関わる化学結合性は、ヨウ素の周期律表 17 族ハロゲン元素としてその外殻の 5s 軌道の電子密度が、van der Waals と Coulomb 相互作用を増大させる結果と理解する。

DFT-based Verification and prediction of hypervalent and halogen-bonding in iodine derivative.

(Osaka Univ. and M3 Inc) Shozo Yanagida, Osamu Yoshikawa, Tomoyuki Kida Density-functional theory based molecular modeling (DFT/MM) of iodine molecule (I₂) and iodine atom, and iodide ions (F⁻, F⁺, F³⁺, F⁵⁺) reveals that I₂, I, I atom, and I⁺ have electrostatic potential map with high electron density sites and low electron density sites, and that highly oxidized cationic iodide ions, I³⁺, I⁵⁺, and I⁷⁺ give small electrostatic potential maps with very low electron density. A typical hypervalent molecule of I₃⁻ can be verified as an aggregate of I₂ and I⁻ via interactions between I⁻ and I₂, because low electron density sites on I₂ molecule locates on both end of I₂ molecule. A linear I₂ trimer (I₂)₃ is verified to form via van der Waals interactions as in I₂ crystal. As for hypervalent molecules of IF, IF₃, IF₅, and IF₇, they are verified as due to strong Coulombic interactions, being characterized as salt-like I⁺F⁻, I³⁺(F⁻)₃, I⁵⁺(F⁻)₅, and I⁷⁺(F⁻)₇, on the basis of electrostatic charge.

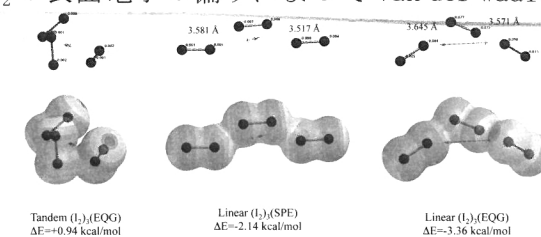


Figure 3. Electrostatic potential map of Iodine trimers

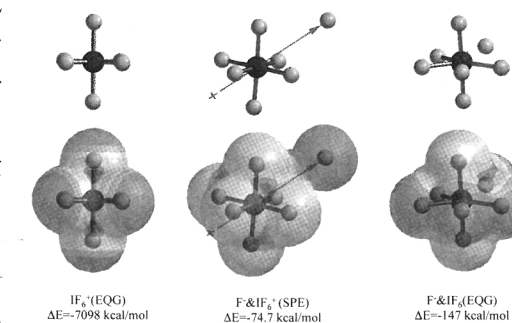


Figure 4. Electrostatic potential map of IF₆⁺, F⁻ & IF₆⁺ (IF₇)

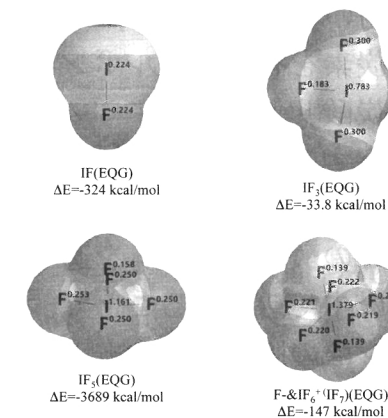


Figure 5. Electrostatic potential map with electrostatic charge of IF, IF₃, IF₅, IF₆⁺, and F⁻ & IF₆⁺ (IF₇)