

2-メチルチオエタノールならびに 2-メチルセレンエタノールの

分子内水素結合の性質

(横浜国立大学大学院工学研究院) ○千住 孝俊

【序】水素結合は生体高分子の高次構造の発現にとって必須であるなど重要な化学結合の一形態である。その性質については従来数多くの研究がなされている。しかしながら、高周期元素が関与する弱い水素結合の性質についての知見は十分とはいえない。また、近年生体高分子の研究やホスト-ゲストの化学においても弱い相互作用の果たす役割が重要視されていることから、我々は 16 族高周期元素が関与する弱い水素結合の性質について今回検討を行うこととした。

表題のメチルチオ基ならびにメチルセレン基で 2 位を置換したエタノール誘導体、すなわち、2-メチルチオエタノール (MTE)、2-メチルセレンエタノール (MSE) ($\text{MeX-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$, X = S or Se) においては、分子内水素結合を形成する配座が最安定となることが低温のマトリックス単離赤外線吸収スペクトルによる実験ならびに種々の理論計算から明らかとなっている[1-3]。一般に水素結合は電気陰性度が大きく極性の大きな原子 (例えば酸素原子) に結合した僅かに正に帯電した水素原子と、負に帯電した電気陰性度の大きな原子との間に働く静電引力が主要な要素であると考えられている。一方で、MTE ないしは MSE の場合には、水素原子のアクセプターとなる原子が硫黄あるいはセレンであり、これらの電気陰性度はいずれも余り大きくはない。例えば、Pauling の電気陰性度を比較すると、硫黄は 2.5、セレンは 2.4 であり、酸素の 3.5、窒素の 3.0 を大きく下回る。従って、MTE、MSE における水素結合の強度は 2-メトキシエタノール (ME) の分子内水素結合[4]に比べるとはるかに小さいものと期待される。しかしながら、実験、理論ともに、MTE、MSE の分子内水素結合強度は比較的強いと報告されている。また、一般に水素結合強度の指針とされる OH 伸縮振動の低波数シフトも ME よりも MTE、MSE の方が大きいという興味深い結果も併せて報告されている。

本研究では理論計算により MTE、MSE の分子内水素結合の性質を調べることを目的とする。可能な全ての安定配座を構造最適化し、これらの室温での自由エネルギーの比較から最安定配座とその構造の特徴について検討する。また、Weinhold らの Natural Bond Orbital 法 (以下 NBO 法と略す) を用いて、原子電荷 (Natural population) ならびに、水素結合の形成に伴う電荷移動相互作用 (E_2) を比較し、MTE、MSE における分子内水素結合の性質を明らかとする。

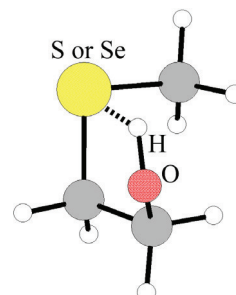
【計算方法】 $\text{MeX-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ における C-X-C-C, X-C-C-O, C-C-O-H のねじれ角を次の一般的な表記法により表す。すなわち、gauche 型を G あるいは g、trans 型を T あるいは t で表す。ここで、大文字は 4 原子が非水素原子のみの場合、小文字は水素を含む場合に用いる。27 個の理論上可能な配座のうち対称性を考慮して 14 個の独立した配座の全てを構造最適化した。分子構造の最適化には Gaussian 03 (Rev. D02) を用いた。MP2/6-311++G** レベルで構造最適化を行い、同じレベルで振動数計算を行った。その結果得られたゼロ点振動エネルギーにスケール因子として 0.95 を掛けた値を用いてエネルギーを補正し、各配座の標準状態 (298.15 K、1 気圧) における自

由エネルギーを比較した。一方、NBO 解析には Weinhold らによる NBO 5.G を用いた。

【結果と考察】

1) 最安定分子構造

MTE、MSE のいずれの場合にも最安定配座は GGg' 型 (図) で、OH...S ないしは OH...Se 分子内水素結合が存在する。MTE においては O-H の結合距離は 0.9654 Å であり、O...S 間の原子間距離は 3.1441 Å である。また、O-H...S の結合角は 117.5° である。一方で、MSE の場合、O-H の結合距離は 0.9660 Å であり、O...Se 間の原子間距離は 3.2516 Å である。また、O-H...Se 結合角は 119.1° である。これらの構造的特徴からは両者の最安定配座は極めて似通った構造をとることが判る。



2) 原子電荷の解析

ME、MTE、MSE のそれぞれにおいてアクセプターである O、S、Se 原子の原子電荷 (NPA) を比較すると、それぞれ -0.72、0.18、0.29 であり、高周期になる程正電荷を帯びる。このことから MTE、MSE での水素結合では一般的な水素結合とは異なり静電相互作用以外の要素が引力的な相互作用として重要であることが示唆される。

3) NBO 法による非共有電子対の軌道と $\sigma^*(\text{O-H})$ 軌道の相互作用エネルギーの解析

MTE、MSE の分子内水素結合における引力的相互作用の主要因を明らかとするために、アクセプター原子の非共有電子対と O-H 結合の反結合性軌道 (σ^* 軌道) との間の軌道相互作用エネルギーに着目した。これらの軌道間の相互作用が大きければ大きいほど非共有電子対の電子が $\sigma^*(\text{O-H})$ 軌道により多く非局在化することを意味しており、電荷移動相互作用によって水素結合が安定化されていると考えられる。ME、MTE、MSE のそれぞれの最安定配座について NBO 法によりこの軌道相互作用の大きさを定量的に求めたところ、その大きさは ME では僅か 0.33 kcal/mol であり、引力的な相互作用の大半が静電引力であることが示唆されるのに対し、MTE では 2.44 kcal/mol、MSE では 2.66 kcal/mol と非常にこの相互作用が大きいことが判った。これは硫黄、セレンの非共有電子対の軌道はそれぞれ主に 3p、4p 軌道を主成分として成り立つ軌道であり、酸素の非共有電子対の軌道よりもはるかに大きく広がっているために $\sigma^*(\text{O-H})$ 軌道との軌道の重なり、すなわち重なり積分が大きくなったためであると考えられる。また、MTE、MSE の最安定配座は GGg' 型であるが、この配座においてはアクセプター原子の非共有電子対と $\sigma^*(\text{O-H})$ 軌道が極めて効果的に重なり合う配置となっていることも、この相互作用が MTE、MSE の分子内水素結合における支配的因子であることを示唆している。

【参考文献】

- [1] H. Yoshida, et al., *J. Phys. Chem. A*, **101**, 1731 (1997).
- [2] H. Yoshida, et al., *J. Mol. Sci.*, **413-414**, 217 (1997).
- [3] T. Harada, et al., *J. Phys. Chem. A*, **105**, 4517 (2001).
- [4] H. Yoshida, et al., *J. Mol. Sci.*, **299**, 141 (1993).