

C-H $\cdots$ O 型水素結合における幾何学的同位体効果の理論的研究

(立教大理・産総研) ○宇田川太郎 石元孝佳 常盤広明 長嶋雲兵

【序論】

水素結合は我々の生活に必要な不可欠な水や、遺伝子情報をつかさどっている DNA など、様々な分子および化合物間で見られ、分子構造や、タンパク質のフォールディングを決定する重要な因子の一つである。特に近年、生体内分子や結晶内など、幅広い分野において見られる C-H $\cdots$ O 型水素結合は、相互作用が小さいにもかかわらずタンパク質のフォールディングを決定する上で重要な因子の一つであると考えられている。

この C-H $\cdots$ O 型水素結合においては、炭素原子が sp^3 混成軌道をとっている場合、水素結合の形成に伴い、O-H $\cdots$ O、N-H $\cdots$ O 型水素結合とは逆に、C-H 結合長の収縮が観測されている。¹⁾ この特異的結合長収縮の起源を解明するために、近年様々な研究がなされている。^{2,3)}

また、O-H $\cdots$ O、N-H $\cdots$ O 型水素結合において、水素 H を重水素 D に置換する事によって原子間距離や角度といった幾何学的なパラメータに変化が表れることが知られている。これは幾何学的同位体(Ubbelohde)効果と呼ばれ、結晶の相転移温度の大きな変化の一因となっている。しかしながら、C-H $\cdots$ O 型水素結合における幾何学的同位体効果については研究がなされていない。

そこで本研究では、この特異的 C-H 結合長収縮の起源に迫るため、幾何学的同位体効果の面から C-H $\cdots$ O 型水素結合の解析を行った。従来の理論計算では、プロトンの量子効果を直接取り込んでいないため幾何学的同位体効果の起源に迫る事が困難であった。そこで本研究では、電子のみでなく原子核自身(H^+ , D^+)の量子効果を直接考慮する事のできる多成分分子軌道(MC_MO; Multi-Component Molecular Orbital) 法を用いて、Fig.1 に示したメタン、アンモニアおよび水の各々の分子と水とのクラスター系(MW, AW, および W_2)を取り上げ、この 3 つのモデル系において水素 H を重水素 D に置換した時の幾何学的同位体効果を理論的に解析した。

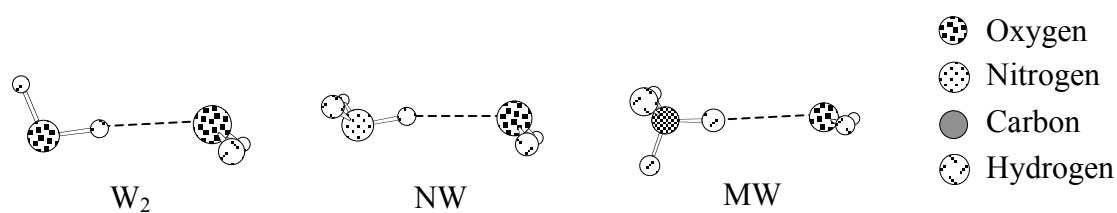


Fig.1 Hydrogen-bonded cluster systems

【方法】

計算には Hartree-Fock レベルの MC_MO 法を用い電子の基底関数には 6-31++G**を使用した。また、水素結合している H^+ , D^+ の波動関数には 1sGTF を設定し、軌道中心は固定したまま、軌道指数のみを最適化した。局所的な構造緩和を考慮するため、クラスター全体の構造因子全てを最適化した。

【結果】

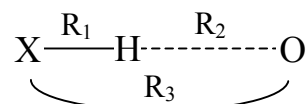
MC_MO 法を用いた計算結果から、Table1 にそれぞれのモデルの水素結合形成による構造変化、軌道指数の値(σ)および電荷密度を示した。W₂, NW 系については σ r がそれぞれ 6.4(5.8)、2.7(2.4) mÅ となり、水素結合形成による X-H(D) (X=O and N)の伸張を再現している。また、重水素置換モデルの σ r の方が小さいという幾何学的同位体効果を再現している。C-H $\cdots$ O 型については、水素結合形成による C-H の収縮を再現している。C-D $\cdots$ O 型に関しては水素結合形成により、C-D 結合長が収縮する事を予測した。以上より、MW 系においては重水素置換モデルの σ r の変化の方が大きくなっており、幾何学的同位体効果は W₂, NW 系と逆の傾向を示している。

Table1 The optimized parameters, the exponent values(σ), and the calculated electronic charge densities determined by Mulliken population analysis of the X-H(D) $\cdots$ O type hydrogen bonds. The values of X-D $\cdots$ O type hydrogen bonds are shown in the parenthesis.

	X=O	X=N	X=C
R _{1(mon)}	0.9637(0.9576)	1.0205(1.0144)	1.1059(1.0993)
R ₁	0.9701(0.9634)	1.0232(1.0168)	1.1054(1.0987)
σ r ^a [mÅ]	6.4(5.8)	2.7(2.4)	-0.5(-0.6)
R ₂ [Å]	1.994(2.008)	2.294(2.308)	2.760(2.787)
R ₃ [Å]	2.961(2.969)	3.304(3.312)	3.866(3.885)
σ (_{mono})	24.02(35.44)	24.56(36.18)	24.71(36.38)
σ	23.38(34.57)	24.20(35.68)	24.51(36.15)
$\sigma\sigma$	-0.64(-0.87)	-0.36(-0.50)	-0.20(-0.23)
H(D)(_{mono})	0.394(0.384)	0.307(0.300)	0.130(0.126)
H(D)	0.458(0.450)	0.338(0.334)	0.106(0.107)

^a σ r defined as R₁-R_{1(mon)}

^b $\sigma\sigma$ defined as σ - σ (_{mono})



軌道指数の値(σ)は、核の波動としての広がり示しており、大きいほど核が局在化している事を表している。結果から、全てのモデル系に対して、重水素の核が水素よりも局在化しており、水素結合を形成することによって核が非局在化する傾向にある事が示された。水素結合の形成による σ の変化 $\sigma\sigma$ は、W₂ 系において最も大きく、結合が主として静電的な力によるものである事を示している。

電荷に関しては全てのモノマー、モデル系に対して、重水素の方が電子を多く持っている。水素結合を形成する事により、W₂, NW 系においては水素、重水素はより正電荷を帯びるが、MW 系においては逆に水素、重水素の電荷密度が上昇しており、更に水素の方が重水素よりも電荷密度が高くなるという W₂, NW 系とは逆の傾向を示している。

これらの結果から、C-H $\cdots$ O 型水素結合は、幾何学的同位体効果、および同位体効果による電荷密度の変化という点に関しては O-H $\cdots$ O、N-H $\cdots$ O 型とは異なった挙動を示す水素結合である事が示唆された。

1) S. Scheiner and T. Kar, *J. Phys. Chem. A* 106 (2002) 1784.

2) P. Hobza and Z. Havlas, *Chem. Rev.* 100 (2000) 4253.

3) P. Hobza and Z. Havlas, *Theor. Chem. Acc.* 108 (2002) 325.