

## C-H...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(3)

宇田川太郎 †石元孝佳 常盤広明 †立川仁典 †長嶋雲兵\*

(立教大理 †産総研 †横浜市大院)

### 【序論】

生体内分子や結晶内などに幅広く存在する C-H...O 型水素結合は、相互作用は弱いものの分子構造やタンパク質のフォールディングを決定する上で重要な一因であると考えられており、近年注目を集めている。この C-H...O 型水素結合は、中心炭素原子が  $sp^3$  混成軌道をとっている場合の多くで、O-H...O、N-H...O 型といった典型的な水素結合とは逆に、水素結合の形成によって C-H 結合長の収縮が観測されており、この特異的結合長収縮の起源については今なお様々な研究がなされている。<sup>1)</sup>

また、水素結合において水素を重水素に置換すること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現れることが知られている。これは幾何学的同位体効果と呼ばれ、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...O型水素結合における幾何学的同位体効果については、理論、実験の両面ともに研究がなされていなかった。現在までに、我々はこの特異的結合長収縮を示すC-H...O型水素結合に対して、メタンと水からなる分子間水素結合系を取り上げ、核の量子効果を直接取り込む事のできる多成分分子軌道(MC\_MO; multi-component molecular orbital)法を用いて幾何学的同位体効果の解析を行った。<sup>2)</sup> その結果、特異的結合長収縮を示すC-H...O型水素結合系においては、幾何学的同位体効果の面からは通常のO-H...O、N-H...O型水素結合における幾何学的同位体効果と同じ傾向を示した。また、水素結合形成によるC-H結合長の収縮は全てのC-H...O型水素結合においては観測されず、特に中心炭素原子が $sp$ 混成軌道をとっている多くの場合ではO-H...O、N-H...O型と同じく水素結合の形成によってC-H結合長の伸張が報告されている。そこで本研究では、C-H...O型水素結合の統一的な理解を目指し、中心炭素原子が様々な混成状態を取っている場合のC-H...O型水素結合における幾何学的同位体効果について解析を行った。計算は、 $sp$ 混成状態のモデル系としてアセチレンと水(AcW)、 $sp^2$ 混成状態のモデル系としてエチレンと水(EW)、 $sp^3$ 混成状態のモデル系としてメタンと水(MW)のクラスターモデル(Fig.1)に対して核の量子効果を取り込む事のできるMC\_MO法を用いて行った。

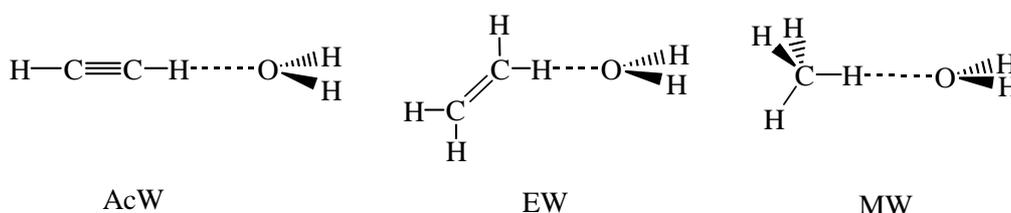


Fig.1 Hydrogen-bonded cluster systems

### 【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<sup>+</sup>、D<sup>+</sup>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( $\alpha$ )および電荷密度を示した。

AcW 系においては、水素結合形成による C-H(D)結合長の変化 $\Delta r$ がそれぞれ 6.0(5.4)mÅ となり、水素結合形成による C-H(D)結合長の伸張がみられた。また、EW 系においても変化は非常に小さいものの水素結合形成によって C-H

結合長の伸張がわかった。また、C-D 型については変化が現れなかった。一方 MW 系については、水素結合形成による C-H 結合長の収縮を再現(-0.5 mÅ)し、重水素置換体においては水素結合形成によって C-D 結合長が収縮(-0.6 mÅ)した。この 3 つのモデル系全てにおいて、水素結合形成による C-H 結合長の伸張、あるいは収縮に関わらず、水素結合の形成によって C-H 結合長  $R_1(H)$ が C-D 結合長  $R_1(D)$  よりも長くなり、また、水素結合長、すなわち H...O 距離  $R_2(H)$ が D...O 距離  $R_2(D)$  よりも短くなった。この結果は、O-H...O、N-H...O 型水素結合における幾何学的同位体効果と同じ傾向を示している。

また、 $\alpha$ については、全てのモデル系において、水素結合を形成することによって値が小さくなっており、水素結合形成によって H<sup>+</sup>、D<sup>+</sup>が非局在化することが示唆されている。また、水素結合している H<sup>+</sup>、D<sup>+</sup>上の電荷については、AcW 型では水素結合形成によって正電荷を帯びており、O-H...O、N-H...O 型と同様の傾向を示している。EW および MW 型については、水素結合形成によってより負電荷を帯びており、AcW 型とは逆の傾向を示している。

当日は、より詳細な計算結果と合わせて、分子内水素結合についても紹介する。

- 1) X. Li, L. Liu, and H. B. Schlegel, *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002) 9639..
- 2) T. Udagawa *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, 389 (2004) 236.

Table.1 The optimized parameters, the exponent values( $\alpha$ ), and the calculated electronic charge densities determined by Mulliken population analysis of the C-H(D)...O type hydrogen bonds. The values of C-D...O type hydrogen bonds are shown in the parenthesis.

	AcW	EW	MW
$R_{1(C-H(D))(\text{mono})}$	1.0785(1.0722)	1.0979(1.0915)	1.1059(1.0993)
$R_{1(C-H(D))}$	1.0845(1.0776)	1.0981(1.0915)	1.1054(1.0987)
$\Delta r^a[\text{m} \text{ \AA}]$	6.0(5.4)	0.2(0.0)	-0.5(-0.6)
$R_{2(H(D)...O)}[\text{ \AA}]$	2.208(2.222)	2.539(2.554)	2.760(2.787)
$R_{3(C...O)}[\text{ \AA}]$	3.293(3.300)	3.636(3.645)	3.866(3.885)
$\alpha_{(\text{mono})}$	23.52(34.73)	24.57(36.19)	24.71(36.38)
$\alpha$	23.98(35.35)	24.79(36.50)	24.51(36.15)
$\Delta\alpha^b$	-0.46(-0.62)	-0.22(-0.31)	-0.20(-0.23)
$H(D)_{(\text{mono})}$	-0.777(-0.785)	-0.875(-0.878)	-0.870(-0.874)
$H(D)$	-0.723(-0.726)	-0.930(-0.929)	-0.894(-0.893)

<sup>a</sup>  $\Delta r$  defined as  $R_1 - R_{1(\text{mono})}$

<sup>b</sup>  $\Delta\alpha$  defined as  $\alpha - \alpha_{(\text{mono})}$