

## 2P059

### 分子内 C-H $\cdots$ O 型水素結合における幾何学的同位体効果に関する理論的研究

宇田川太郎<sup>1</sup> 石元孝佳<sup>2</sup> 長嶋雲兵<sup>2</sup> 常盤広明<sup>3</sup> 立川仁典<sup>1,4</sup>

(<sup>1</sup>横市大院理 <sup>2</sup>産総研 GTRC <sup>3</sup>立教大理 <sup>4</sup>JST PRESTO)

【序論】近年、生体内分子や結晶内などにおいて幅広く存在している C-H $\cdots$ O 型水素結合に関する研究が盛んに進められている。C-H $\cdots$ O 型水素結合は、O-H $\cdots$ O 型、N-H $\cdots$ O 型といった水素結合と比べると相互作用は小さいものの、分子構造やタンパク質のフォールディング過程を決定する上で重要な因子である。C-H $\cdots$ O 型水素結合においては、中心炭素原子が  $sp^3$  混成状態を取っている場合の多くで、従来の水素結合とは逆に水素結合形成により C-H 結合長の収縮が観測されることが近年明らかとなったが[1]、その起源については今なお様々な研究がなされている[2,3]。

また、水素結合において水素を重水素に置換した場合に、角度や原子間距離といった幾何学的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効果と呼ばれ、例えば結晶における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、未だ実験、理論両面ともに研究がなされていなかった。そこで我々は現在までに、分子間 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、系統的に解析を行ってきた[4,5]。分子間水素結合においては、その相互作用は空間を通しての Through-space 相互作用に限られるが、分子内水素結合においては、Through-space 相互作用の他に結合を通しての Through-bond 相互作用も系の安定化に寄与していると考えられる。本研究では、分子間だけでなく分子内水素結合についても解析を行うことで、C-H $\cdots$ O 型水素結合における構造変化を統一的に解析することを目的とした。

【計算】原子核を点電荷として取り扱う従来の分子軌道計算においては、核の量子効果を計算へと反映することは困難であり、幾何学的同位体効果を直接解析することは容易ではない。一方、近年我々が開発している多成分分子軌道(Multi-Component MO: MC\_MO)法[6]は、原子核の量子効果を直接考慮することが可能であり、MC\_MO 法を用いることで、幾何学的同位体効果を簡便に表現することが可能となる。

計算対象には、分子内 O-H $\cdots$ O 型、N-H $\cdots$ O 型、および C-H $\cdots$ O 型水素結合のモデルとしてそれぞれ Figure 1 に示した CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>AX (A = S or O, X = OH or NH<sub>2</sub> or CH<sub>3</sub>)を用いた。計算には、MP2/6-31G\*\*の Conventional MO 法、および Hartree-Fock level の MC\_MO 法を用いた。MC\_MO 法においては、電子、核の基底関数にはそれぞれ 6-31++G\*\*, 1s GTF を用いた。それぞれの分子において、水素結合している水素のみを波動的に取り扱った。

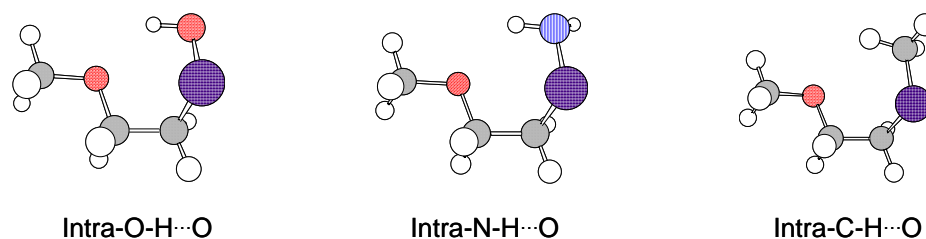


Figure 1. Intramolecular hydrogen-bonded molecules.

【結果・考察】 Figure 2 に A = S の場合の骨格分子の電荷密度の変化( $\Delta\rho$ )について、MC\_MO 法を用いた結果を示した。電荷密度の変化は、Figure 1 に示した分子内水素結合を形成している構造と、直鎖状構造における電荷密度の差  $\Delta\rho = \rho_{\text{H-bond}} - \rho_{\text{normal}}$  として定義した。特徴的な変化としては、O, X (X = OH or NH<sub>2</sub> or CH<sub>3</sub>)上の電荷の変化が挙げられる。O 上の電荷は、Intra-O-H $\cdots$ O > Intra-N-H $\cdots$ O > Intra-C-H $\cdots$ O の順に水素結合を形成することで負電荷が増加している。特に、Intra-C-H $\cdots$ O では O における  $\Delta\rho$  が非常に小さくなっている。次に X における  $\Delta\rho$  は、O の  $\Delta\rho$  と対照的に Intra-O-H $\cdots$ O > Intra-N-H $\cdots$ O > Intra-C-H $\cdots$ O の順に右下がりに変化している。この結果は、Intra-O-H $\cdots$ O, Intra-N-H $\cdots$ O においては X から O に電子が流れていることに対応し、Through-space 相互作用による電荷の変化を示していると考えられる。Intra-C-H $\cdots$ O においては、水素結合形成による X の  $\Delta\rho$  が、Intra-O-H $\cdots$ O および Intra-N-H $\cdots$ O とは異なり、水素結合形成によって負の値を示している。これは X から O への電子の流れがほとんどなく、電子は X 付近に溜まっていることを示している。つまり、Through-space 相互作用が支配的要因である分子内 O-H $\cdots$ O 型、N-H $\cdots$ O 型水素結合に対し、分子内 C-H $\cdots$ O 型水素結合においては Through-space 相互作用は非常に弱く、支配的要因ではないと考えられる。一方、分子内 C-H $\cdots$ O 型水素結合においては、Through-bond 相互作用が相対的に大きく寄与すると考えられ、現在その詳細を解析中である。

より詳細な結果や、MC\_MO 法を用いた同位体効果の解析は当日報告する。

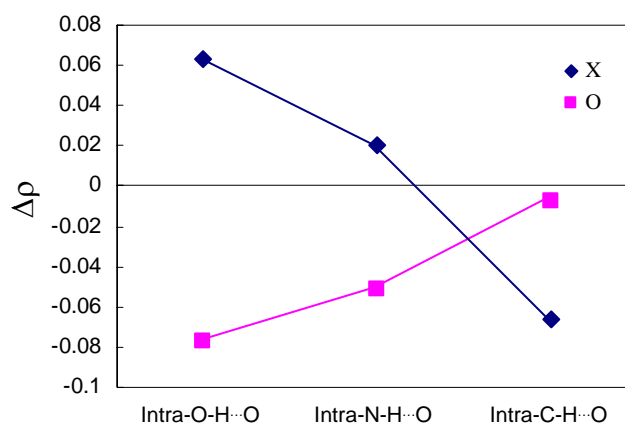


Figure 2.  $\Delta\rho$  on proton acceptor (O) and donor (X).

## References

- [1] H. Yoshida, T. Harada, T. Murase, K. Ohno, H. Matsuura, *J. Phys. Chem. A*, **101**, 1731 (1997).
- [2] I. V. Alabugin, M. Manoharan, S. Peabody, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 5973 (2003).
- [3] X. Li, L. Liu, H. B. Schlegel, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 9639 (2002).
- [4] T. Udagawa, T. Ishimoto, H. Tokiwa, M. Tachikawa, U. Nagashima, *Chem. Phys. Lett.*, **389**, 236 (2004).
- [5] T. Udagawa, T. Ishimoto, H. Tokiwa, M. Tachikawa, U. Nagashima, *to be submitted*.
- [6] M. Tachikawa, K. Mori, K. Suzuki, K. Iguchi, *Int. J. Quantum. Chem.*, **70**, 491 (1998).