

演 題	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 ²⁾	
発 表 者 (所 属)	(立教大理, *産総研グリッド研究センター) ○宇田川太郎、石元孝佳、常盤広明、*長嶋雲兵	
連 絡 先	〒171-8501 東京都豊島区西池袋 3-34-1 立教大学理学部化学科 Tel:03-3985-2394 Fax:03-5992-3434 udagawa@chem.rikkyo.ac.jp	
キーワード	C-H...O、水素結合、同位体効果、MC_MO 法、結合長収縮、核の量子効果	
開発意図 適用分野 期待効果 特徴など	C-H...O 型水素結合における、C-H 結合長の特異的収縮の起源を、核の量子効果を取り込むことのできる MC_MO 法を用いて幾何学的同位体効果の面から解析した。	
環 境	適応機種名	
	OS 名	
	ソース言語	
	周辺機器	
流通形態 (右のいずれかに○をつけてください)	<ul style="list-style-type: none"> ・日本コンピュータ化学会の無償利用ソフトとする ・独自に頒布する ・ソフトハウス、出版社等から市販 ・ソフトの頒布は行なわない ・その他 	<p style="text-align: center;">具 体 的 方 法</p>

【序論】

水素結合は我々の生活に必要な水や、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...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...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...O、N-H...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...O、N-H...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...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...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, NW, および W_2)、さらに、C-H...O 型水素結合について、より詳細な解析を行うため、メタン、およびフルオロメタンとジメチルエーテルとのクラスター系を取り上げ、こ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。

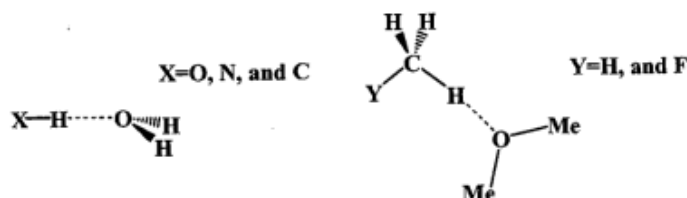


Fig.1 Hydrogen-bonded cluster systems

【計算方法】

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】

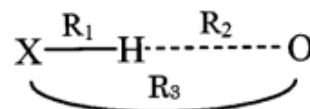
Table1 にメタン、アンモニアおよび水の各々の分子と水とのクラスターモデル系における、水素結合形成による構造変化を示した。 W_2 , NW 系については Δr がそれぞれ 6.4(5.8), 2.7(2.4) mÅ となり、水素結合形成による X-H(D) (X=O and N) の伸張を再現している。また、重水素置換体モデルの Δr の方が小さく、幾何学的同位体効果を再現している。C-H...O 型については、水素結合形成による C-H の収縮を再現している。C-D...O 型に関しては水素結合形成により、C-D 結合長が収縮する事を予測した。以上より、MW 系においては重水素置換モデルの Δr の変化の方が大きくなっており、幾何学的同位体効果は W_2 , NW 系と逆の傾向を示している。

Table1 The optimized parameters of the X-H(D)...O type hydrogen bonds. The values of X-D...O type hydrogen bonds are shown in the parenthesis.

	X=O	X=N	X=C
$R_{1(\text{mono})}$	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)
Δr^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)

^a Δr defined as $R_1 - R_{1(\text{mono})}$

^b $\Delta \alpha$ defined as $\alpha - \alpha_{(\text{mono})}$



これらの結果から、C-H...O 型

水素結合は、幾何学的同位体効果に関して、O-H...O, N-H...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。Table1 に示したモデルの詳細な結果、および他のモデルの結果に関しては当日発表する。

- 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.