

2P12 C-H...O 型水素結合における同位体効果の理論的研究

○ 宇田川太郎¹ 石元孝佳² 常盤広明¹ 長嶋雲兵² 立川仁典³

¹立教大学理学部化学科 (〒171-8501 東京都豊島区西池袋 3-34-1)

²産業技術総合研究所グリッド研究センター (〒305-8561 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第二)

³横浜市立大学大学院総合理化学研究科 (〒236-0027 神奈川県横浜市金沢区瀬戸 22-2)

【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 混成状態を取っている場合の多くで、O-H...O, N-H...O 型水素結合とは逆に、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されている。¹⁾

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事が知られている。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...O 型水素結合に関する幾何学的同位体効果の研究はなされていない。本研究では、中心炭素原子の混成状態の違いによる、C-H...O 型水素結合の幾何学的同位体効果について研究を行った。

従来の理論計算においては、核を点電荷として取り扱っているため、幾何学的同位体効果を理論計算で表現する事は困難であった。そこで本研究では、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法を用いて、同位体効果の面から、C-H...O 型水素結合について解析を行った。

【計算方法】計算には Hartree-Fock レベルの多成分分子軌道法を用い、電子の基底関数には 6-31++G**を使用した。水素結合している H⁺/D⁺のみを波動的に取り扱い、それらの波動関数には 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。

【結果】Table 1 にアセチレン、エチレンおよびメタン分子と、水とのクラスターモデル系(AcW, EW, and MW)における水素結合形成による構造変化を示した。表中の r は、水素結合している C-H(D) 結合長を示している。AcW 型では、水素結合形成による C-H(D)結合長の伸張を再現し、 Δr が 6.0(5.4)mÅ となった。また、この系における幾何学的同位体効果は O-H...O, N-H...O 型水素結合と同じ傾向を示した。EW 型については、 Δr が 0.2(0.0)mÅ となり、水素結合形成によって構造からは C-H 結合長が伸張していたが、電荷解析の結果からは C-H(D)結合長の収縮が示唆された。MW 型に関しては、水素結合形成による C-H 結合長の収縮(-0.5mÅ)を再現した。さらに、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(-0.6mÅ)する事を理論的に予測した。²⁾ これらの系における、より詳細な解析は当日発表する。

Table 1. The optimized parameters of the each cluster model.

	AcW		EW		MW	
	H	D	H	D	H	D
r_{mono} [Å]	1.0785	1.0722	1.0979	1.0915	1.1059	1.0993
r [Å]	1.0845	1.0776	1.0981	1.0915	1.1055	1.0988
$\Delta r^{\text{a)}$ [mÅ]	6.0	5.4	0.2	0.0	-0.4	-0.5

^{a)} $\Delta r = r_{\text{mono}} - r$

1) X. Li, L. Liu, and H. B. Schlegel, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 9639

2) T. Udagawa, T. Ishimoto, H. Tokiwa, U. Nagashima, and M. Tachikawa, *Chem. Phys. Lett.* (2004) in press