

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の理論的研究

宇田川太郎¹ 石元孝佳^{2,3} 常盤広明⁴ 長嶋雲兵^{2,3} 立川仁典^{1,5}

(¹横浜市大院理 ²産総研 RICS ³CREST ⁴立教大理 ⁵JST PRESTO)

【序論】水素結合は、多種多様な化合物間および化合物中に存在し、その分子構造や物性を決定する重要な因子の一つである。近年、生体内分子や結晶内などに幅広く存在する C-H \cdots O 型水素結合について盛んに研究が進められている。C-H \cdots O 型水素結合は、O-H \cdots O, N-H \cdots O 型水素結合と比べると相互作用力は弱いものの、その数の多さから系の安定性を支配する一因となっている。特に C-H \cdots O 型水素結合において、中心炭素原子が sp³ 混成状態を取っている場合の多くで、O-H \cdots O, N-H \cdots O 型水素結合とは逆に C-H 結合長が水素結合形成によって収縮することが近年発見された。¹ この特異的結合長の収縮については、現在も実験・理論両面から様々な研究がなされているが、^{2,3} 未解明な部分が数多く存在する。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、理論的に解析を行ってきた。⁴ 今回、C-H \cdots O 型水素結合における同位体効果を統一的に解析するため、分子内 C-H \cdots O 型水素結合についても解析を行った。分子間水素結合においては、その相互作用は空間のみを通ず(Through-space interaction: TS)のに対して、分子内水素結合においては、TS 相互作用だけでなく、分子内結合を通しての相互作用(Through-bond interaction: TB)もその安定化に寄与するものと考えられる。そこで本研究では、TS/TB 相互作用の面から、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ついて考察を行った。

【計算方法】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、核の量子効果を直接反映することは不可能であり、幾何学的同位体効果を表現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⁵は、核の量子効果を直接考慮することが可能であり、幾何学的同位体効果を容易に表現することが可能である。計算は、Figure 1 に示した各分子に対して MP2/6-31G**, および Hartree-Fock レベルの MC_MO 法を用いて行った。電子の基底関数には 6-31G**を、波動的に取り扱った H⁺, D⁺の基底関数には 1s Gauss 型関数を用いた。

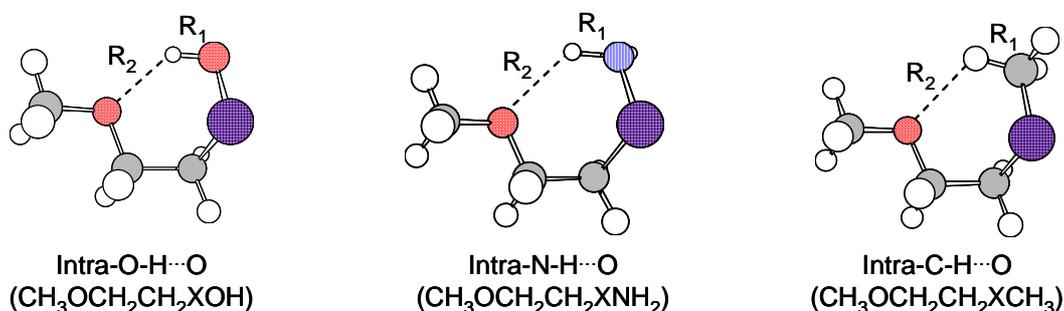


Figure 1. Intramolecular hydrogen-bonded molecules. ● X = S or O

Figure 1 に示した各分子は、TS/TB 相互作用の両相互作用が含まれている。そこで、各分子について、Figure 2 に示した各構造、分子について同レベルの計算を行った。ここで、Structure

4はStructure 3を構成する両分子を無限遠まで遠ざけたものである。含んでいる相互作用が違うこれら4つの構造、分子について比較することにより、分子内水素結合系におけるTS, TB相互作用の効果を解析することが可能となる。

【結果】Table 1に各分子におけるMP2/6-31G**レベルでの水素結合形成による構造変化を示した。Intra-O-H \cdots O (X = O or S)、およびIntra-N-H \cdots O (X = S)では水

素結合を形成することによって、それぞれO-H, N-H結合長が伸張した。これらの変化は、それぞれの最も簡単な分子間水素結合であるH₂O \cdots H₂O (Inter-O-H \cdots O)、NH₃ \cdots H₂O (Inter-N-H \cdots O)における水素結合形成時の構造変化と同じ傾向を示している。また、Intra-N-H \cdots O (X = O)およびIntra-C-H \cdots O (X = O or S)では、水素結合形成によってそれぞれN-H, C-H結合長が収縮した。Intra-C-H \cdots Oにおける構造変化は、簡単な分子間C-H \cdots O型水素結合であるCH₄ \cdots H₂O (Inter-C-H \cdots O)における構造変化と同じ傾向を示した。Inter-N-H \cdots O (X = O)における構造変化は、Inter-N-H \cdots OにおけるN-H結合長の変化と異なる傾向を示しており、さらなる解析を現在進めている。幾何学的同位体効果、水素結合形成時の電荷変化については当日報告する。

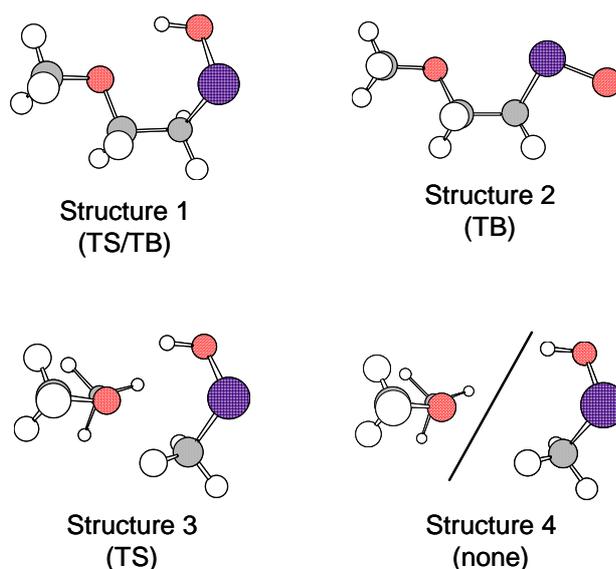


Figure 2. The four structures for analysis TS/TB interactions.

TABLE 1: Optimized geometrical parameters in Intra-O-H \cdots O, Intra-N-H \cdots O, and Intra-C-H \cdots O.

	X = S			X = O		
	Intra-O-H \cdots O	Intra-N-H \cdots O	Intra-C-H \cdots O	Intra-O-H \cdots O	Intra-N-H \cdots O	Intra-C-H \cdots O
r_1^a [Å]	0.9678	1.0123	1.0884	0.9702	1.0217	1.0947
R_1^b [Å]	0.9727	1.0138	1.0840	0.9758	1.0198	1.0887
ΔR_1^c [mÅ]	4.9	1.5	-4.4	5.6	-1.9	-6.0
R_2^b [Å]	2.059	2.237	2.432	1.962	2.319	2.440

^aO-H, N-H, and C-H length in structure 2. ^bO-H, N-H, and C-H length in structure 1. ^c $\Delta R_1 = R_1 - r_1$.

• 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] M. Tachikawa, K. Mori, K. Suzuki, K. Iguchi, *Int. J. Quantum. Chem.*, **70**, 491 (1998).