

多成分分子軌道法によるメチル基回転に伴う

H/D 同位体効果に関する研究

○石原康行¹、寺前裕之^{*1}、石元孝佳²、長嶋雲兵²¹城西大学理学部(〒350-0295 埼玉県坂戸市けやき台 1-1)²産業技術総合研究所、JST-Crest

(〒305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第二)

【緒言】

分子軌道(MO: Molecular Orbital)法に基づく電子状態計算は分子構造や反応経路など様々な研究に有効である。一方、最近では実験精度の向上などから核の量子的振る舞いが重要視されている。汎用性が高く一般的に使用されるGaussianなどの非経験的分子軌道計算プログラムではプロトン等など質量の軽い粒子を含んだ多成分系を量子的に扱う事が困難である。近年Tachikawa等は、MO法の概念を多成分系に拡張した多成分分子軌道(MC_MO: Multi-Component Molecular Orbital)法を忠実に現した計算プログラムFVOPT(Fully Variational OPTimization)を開発した。MC_MO法とは上記に記した通常のMO法の問題点を改善した方法である。そこで本研究ではFVOPTの利点を生かし、水素(H)、重水素(D)の同位体効果を考慮しacetaldehyde [1] (CH_3CHO , CD_3CDO)及びacetone [2] (CH_3COCH_3 , $\text{CD}_3\text{COCOD}_3$)に対するポテンシャルエネルギー曲線面の計算を行った。今回は主に、acetaldehyde及びacetoneに存在するメチル基(CH_3)に着目し、互いのメチル基(CH_3)に対する(Fig.1)擬回転(pseudorotation)による立体反発、その相互作用に及ぼすプロトンの量子的効果、さらには重水素置換による同位体効果について解析した。また、acetaldehydeとacetoneの計算結果と比較検討を行った。

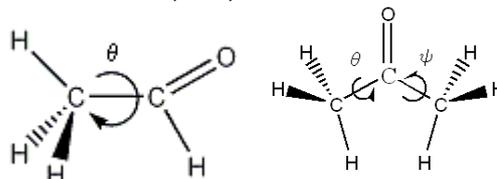


Fig.1 Acetaldehyde 及び Acetone の構造

【方法】

厳密にプロトン、デュートロンの差を出すためにFVOPTに用いた初期構造はMC_MO法を組み込んだGaussianを使用し、構造最適化計算を行った。このときZ-Matrixとしてacetaldehyde、acetoneのメチル基のプロトン、デュートロンに対して二面角はそれぞれ120度間隔に固定した。その状態を維持しC-Cの単結合に注目し、 $0^\circ \sim 120^\circ$ までpseudorotationさせた。ここでacetoneはその回転を θ と置き、acetaldehydeでは二つの CH_3 が存在するため角度をそれぞれFig.1のように θ と ψ に置いた。その各々の出力から得られたZ-Matrix Orientationに基づき、FVOPT計算ではプロトンの軌道指数を α_{ave} に固定また軌道指数の最適化計算を行った。デュートロンについても同様の計算を行った。

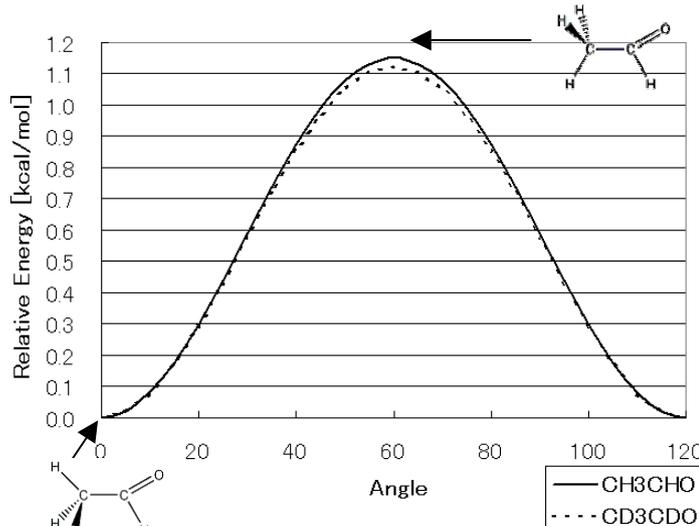


Fig.2 Acetaldehyde の相対エネルギー

【結果】

Acetaldehydeとacetoneの軌道指数固定時のポテンシャルエネルギー曲面の結果を記す。まず、Fig.2には

CH₃CHOとCD₃CDOの相対エネルギーと対応する構造を示し、同様にFig.3 は左からCH₃COCH₃, CD₃COCD₃の相対エネルギー及び対応する構造を示した。また、Fig.3 からのacetoneの結果からは比較し難いため、Fig.4 はFig.3 のようなグラフを相対エネルギーの間隔を 0.5kcal/molから 0.1kcal/molに変更し上から見たグラフである。

Acetaldehyde の結果では二面角においてHがアルデヒド基のHと重なる時、一番相対エネルギーが大きい事がわかる。またプロトンとデュートロンの比較においては差があまり見られないが、デュートロンの方が小さい事がわかる。Acetone についてはHがDに交換されると中央の黒の楕円が小さくなっていく様子が見て取れ、形状からθとψつまり回転の方向によってポテンシャルの形が異なってくる。

また、(エネルギーの高い部分で)プロトンとデュートロンの軌道指数は Table.1 で示した値となった。つまりプロトンの空間的広がりやデュートロンよりも大きく、その結果、立体反発が増大し、障壁が大きくなっていると考えられる。この事は acetaldehyde 及び acetone 共に言える事である。

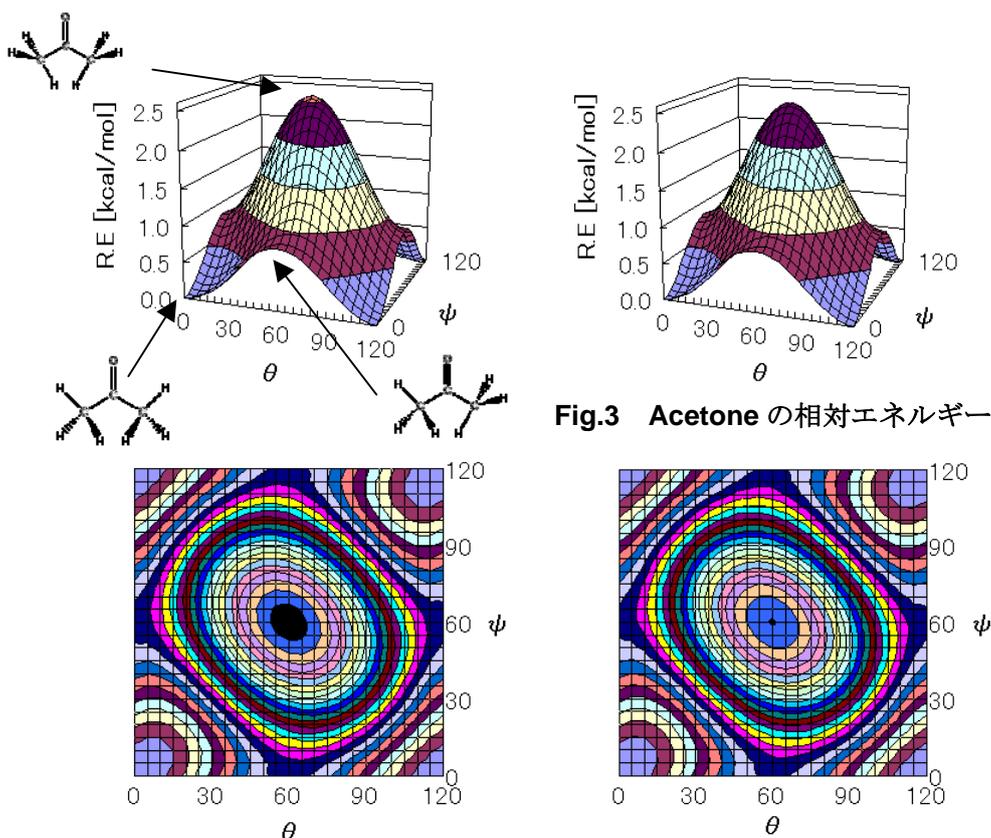


Fig.3 Acetone の相対エネルギー

Fig.4 上から見た Acetone の相対エネルギー

Table.1 軌道指数

	H-固定	H-最適化	D-固定	D-最適化
acetaldehyde の軌道指数	24.1825	24.7645	36.6214	36.4188
acetone の軌道指数	24.1825	24.8383	36.6214	36.5346

参考文献

- 1) Ding Guo, Lionel Goodman, "Nature of Barrier Forces in Acetaldehyde", J. Phys. Chem. 1996, 100, 12540-12545
- 2) Y.G.Smeyers, M.L.Senent, V.Botella, D.C.Moule, "An ab initio structural and spectroscopic study of acetone-An analysis of the far infrared torsional spectra of acetone-h6 and -d6", J.Chem.Phys.98(4),15 February 1993