

## 多成分分子軌道法によるアセトンの メチル基回転に伴う H/D 同位体効果の解析

石原康行<sup>1</sup>、寺前裕之<sup>\*1</sup>、石元孝佳<sup>2,3</sup>、長嶋雲兵<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>城西大学理学部(〒350-0295 埼玉県坂戸市けやき台 1-1)

<sup>2</sup>産業技術総合研究所計算科学研究部門(〒305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1)

<sup>3</sup>科学技術振興機構(〒332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8)

### 【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Gaussian03などの非経験的分子軌道計算プログラムではプロトン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出来ない。近年Tachikawa等は、MO法の概念をプロトンなどの多成分系に拡張した多成分分子軌道(MC\_MO: Multi-Component Molecular Orbital)法〔1〕を忠実に現した計算プログラムFVOPT(Fully Variational OPTimization)を開発した。プロトン、デュートロンの量子性の違いを直接考慮することができるMC\_MO法を用いることで、我々はすでに、acetaldehydeのメチル基回転に伴うH/D同位体効果の詳細な解析に成功した〔2〕。そこで本研究では、acetone〔3〕(CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>)に対するポテンシャルエネルギー曲面の計算を行った。今回は主に、acetoneに存在する二つのメチル基(-CH<sub>3</sub>)に着目し、互いのメチル基(-CH<sub>3</sub>)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。

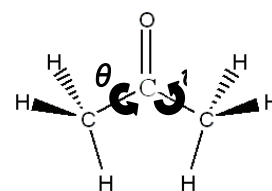


Fig. 1 Acetone の構造

### 【方法】

厳密にプロトン(H<sup>+</sup>)、デューترون(D<sup>+</sup>)の差を出すためにMC\_MO法を組み込んだGaussian03を使用し、構造最適化計算を行った構造をFVOPTに用いた初期構造とした。このときacetoneのメチル基のプロトン、デューترونに対する二面角はそれぞれ120°間隔に固定した。その状態を維持しC-Cの単結合を0°~120°まで擬回転させた。ここでacetoneは二つのメチル基が存在するため角度をそれぞれFig. 1のように $\theta$ ,  $\psi$ と置いた。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の最適化を行った。また、デューترونについても同様の計算を行った。

### 【結果】

まず、acetoneのポテンシャルエネルギー曲面の結果を記す。Fig. 2に示すグラフはCH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>における相対エネルギー及び対応する構造を示した。このように二つのメチル基の回転を伴う結果から三次元的なグラフになる。もちろん、CH<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>においても形状的に同様な結果を示す。Fig. 2のグラフは相対エネルギーの目盛間隔が0.5kcal/molであり詳細な結果が分かりにくいいため、目盛間隔を0.1kcal/molにしたものを上から見たグラフをFig. 3に示した。同様な操作を行ったCH<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>のグラフもFig. 3に示した。

Fig. 2の結果において、安定構造( $\theta, \psi = 0^\circ, 0^\circ$ )から互いのメチル基の回転によってポテンシャル曲面が変化していく様子がわかる。互いのメチル基が回転し、Fig. 1のように互いのメチル基のH同士が最も近い時( $\theta, \psi = 60^\circ, 60^\circ$ )、相対エネルギーが最大になる。また、現実的にメチル基が回転を行うとき通るポテンシャルの変化も得る事ができる。例えばFig. 2に示した太い黒線のようなポテンシャルの変化の様子である。そのときにおけるポテンシャル変化の最大における構造は例えばFig. 2で示した( $\theta, \psi = 60^\circ, 0^\circ$ )の構造である。

また上から見たFig. 3のグラフにおいて、Fig. 2では分からなかったがポテンシャルの頂点が、円ではなく楕円になっている事がわかる。形状から $\theta$ と $\psi$ における回転の方向によってポテンシャルの形が異なっていくことが確認できる。メチル基のHとDに置換していくと、 $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{COCD}_3$ 、 $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ の順に中央の黒の楕円が小さくなっていく様子が見て取れる。その各々のポテンシャルの頂点における相対エネルギーの結果をTable. 1に示す。原子核の量子効果を直接取り込むことで、ポテンシャル障壁の高さは、プロトンに比べ、デュートロンの方が小さい事がわかる。これは、通常のMO法とは異なる結果である。

Table. 2においては(エネルギーの最大部分において)メチル基におけるプロトンとデュートロンの軌道指数の結果を示した値である。 $\text{CH}_3\text{COCD}_3$ においてはH置換とD置換のメチル基が存在するため、各々における軌道指数の結果を示した。結果から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。

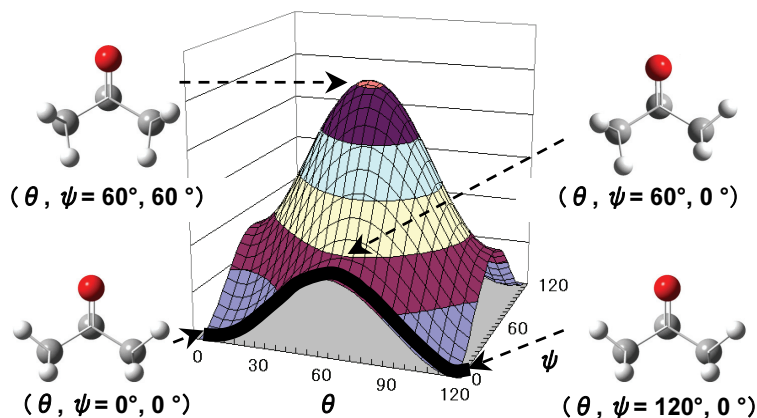


Fig. 2  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ の相対エネルギー

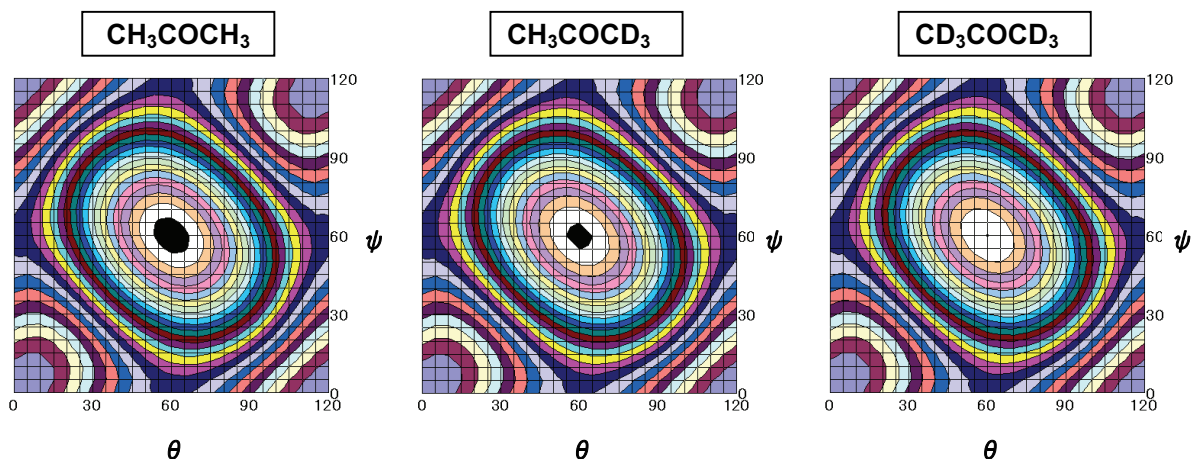


Fig. 3 上から見た Acetone の相対エネルギー

Table. 1 相対エネルギー

	[ $\text{cm}^{-1}$ ]
$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	892.3
$\text{CH}_3\text{COCD}_3$	883.8
$\text{CD}_3\text{COCD}_3$	875.4

Table. 2 軌道指数

	H	D
$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	24.8383	
$\text{CH}_3\text{COCD}_3$	24.8071	36.4812
$\text{CD}_3\text{COCD}_3$		36.5346

#### 参考文献

- 1) M. Tachikawa, Chem. Phys. Lett. 360, 494 (2002).
- 2) T. Ishimoto, Y. Ishihara, H. Teramae, M. Baba, and U. Nagashima, J. Chem. Phys. 128, 184309 (2008).
- 3) Y. G. Smeyers, M. L. Senent, V. Botella, D. C. Moule, J. Chem. Phys. 98, 2754 (1993).