

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 , CD_3COCD_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。

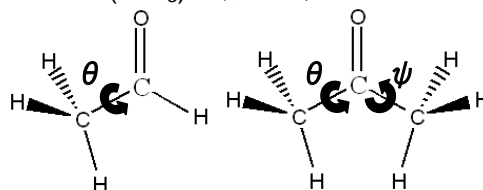


Fig.1 Acetaldehyde 及び Acetone の構造

【方法】

厳密にプロトン(H^+)、デュートロン(D^+)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 プログラムを使用し、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° 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、 $0^\circ \sim 120^\circ$ まで擬回転させた。ここで acetone はその回転を θ と置き、acetaldehyde で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 θ , ψ 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させつつ、計算を行った。また、デュートロンについても同様の計算を行った。

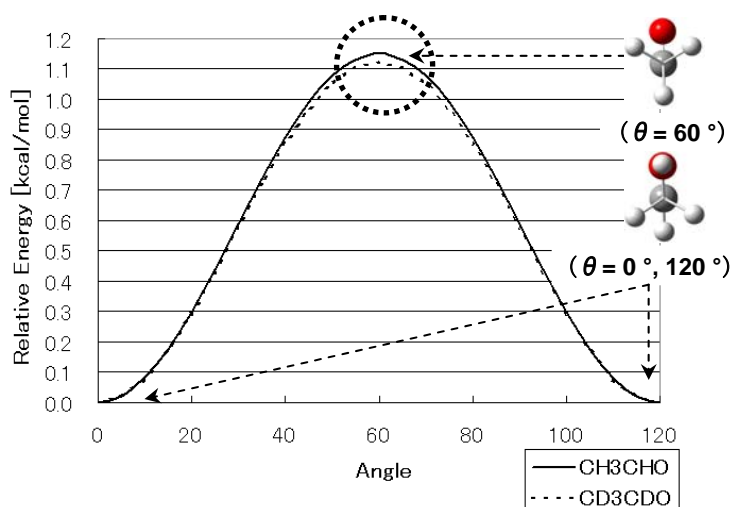


Fig.2 Acetaldehyde の相対エネルギー

【結果】

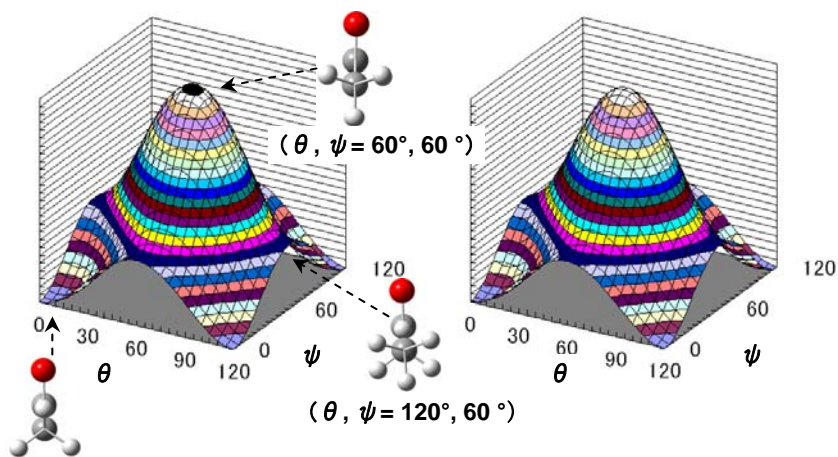
まず、acetaldehydeとacetoneのポテンシャルエネルギー曲面の結果を記す。Fig.2 には CH_3CHO と CD_3CDO の相対エネルギーと対応する構造を示し、同様にFig.3は左から CH_3COCH_3 , CD_3COCD_3 の相対エネルギー及び対応する構造を示した。また、Fig.3のacetoneの結果からでは比較し難いため、Fig.3のようなグラフを上から

見たグラフをFig.4に示した。

Fig.2の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($\theta = 60^\circ$)、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丸の点線で囲まれた差が示す通り、わずかではあるが差がある事がわかる。これは、MO法では見られない結果である。その差は、プロトンに比べ、デュートロンの方が小さい事がわかる。

Fig.3のacetoneの結果において、acetaldehydeと同じように二面角において互いのメチル基のH同士が最も近い時($\theta, \psi = 60^\circ, 60^\circ$)、一番相対エネルギーが大きい事がわかる。またFig.4

において、Fig.3では分からなかったがポテンシャルの山が、円ではなく楕円になっている事がわかる。そして、HがDに置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。これも同じくMO法では見られない結果である。



($\theta, \psi = 0^\circ, 0^\circ$) Fig.3 Acetoneの相対エネルギー

Table.1 においては

(エネルギーの最大部分において)acetaldehyde, acetoneの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。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。この事はacetaldehyde及びacetone共に言える事である。また、互いの比較においては、acetaldehydeの方がH, D共にacetoneよりも大きく、空間的広がりが大きい事がわかる。

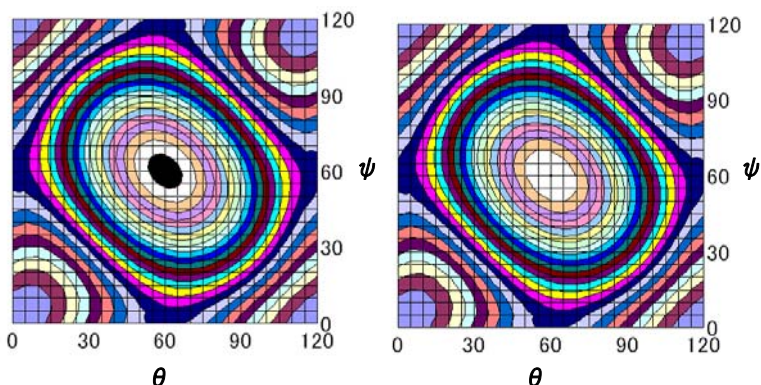


Fig.4 上から見たAcetoneの相対エネルギー

Table.1 軌道指数

	H	D
acetaldehyde	24.7645	36.4188
acetone	24.8383	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