

CH₃O 分子の分光定数と H/D 同位体効果

(九大稲盛セ)

○石元 孝佳・刘 世学・古山 通久

【序論】

水素を重水素に置換することにより生じる同位体効果は、結晶構造や水素結合強度、構造相転移温度の変化を引き起こすことが多くの実験から報告されている[1]。我々は H/D 同位体効果を記述するために原子核(プロトン)の量子効果を露に考慮した多成分分子軌道(MC_MO: multi-component molecular orbital)法を開発している[2]。この MC_MO 法を用いてアセトアルデヒド、アセトンのメチル基回転障壁、回転定数を解析した結果、原子核の量子揺らぎに起因する C-H/C-D 結合長の違い、すなわち幾何学的同位体効果(GIE: geometrical isotope effect)が分光定数に影響を及ぼすことを明らかにした[3]。ところが芳香族化合物であるベンゼンやアントラセンでは、超高分解能レーザー分光により算出された回転定数から H/D 体に構造の差異は見出されていない[4]。つまり、H/D 同位体効果による GIE と分光定数の関連性を明らかにすることが分子の基礎物性を理解する上で極めて重要な課題といえる。そこで本研究では、MC_MO 法を用いて、いくつかの二原子分子の H/D 体における構造変化の詳細な解析と、CH₃O/CD₃O 分子の分光定数の算出を試みた。

【方法】

二原子分子として HF、OH、CH、HCl とそれらの重水素置換体を取り上げた。電子の基底関数には 6-311G**, プロトン・デューテロンには [1s1p1d]GTF を適用し、MP2 レベルの MC_MO 計算を実行した。CH₃O/CD₃O の構造決定および分光定数の算出も同様な計算手法を適用した。

【結果】

H/D 同位体効果による構造変化の詳細を解析するために、HF、OH、CH とそれらの重水素置換体を MC_MO 法による構造最適化計算を実行した (Table 1)。ここでは比較のため、実験により算出された結合距離も示した。括弧内の数字は H/D 体の結合長変化を表している。計算・実験結果共に全ての二原子分子で D 体よりも H 体の結合距離が長く、MC_MO 法により非調和

Table 1 Bond lengths (Å) of diatomic molecules.

Molecule	MC_MO	Experiment ^[5]
HF	0.9196	0.9326
DF	0.9152 (0.0044)	0.9284 (0.0042)
OH	0.9763	0.9873
OD	0.9723 (0.0040)	0.9825 (0.0048)
CH	1.1360	1.1388
CD	1.1298 (0.0062)	1.1327 (0.0061)
HCl	1.2870	1.2904
DCl	1.2815 (0.0055)	1.2858 (0.0046)

性が柔軟に記述出来ていることがわかる。MC_MO 法で得られた重水素置換による構造変化は実験値を 0.001 Å 以下の精度で再現しており、MC_MO 法は高い計算精度で分子構造を記述できることがわかった。

続いてCH₃OおよびCD₃O分子の分子構造を決定した。得られた構造を Fig. 1 に示す。二原子分子の場合同様に、C-D 距離はC-Hより0.005Å収縮している。原子核の量子性の違いによる電子状態の変化はC-O 結合距離へも影響していることが分かる。MC_MO 計算によって得られた構造に基づき回転定数の算出を行った(Table 2)。

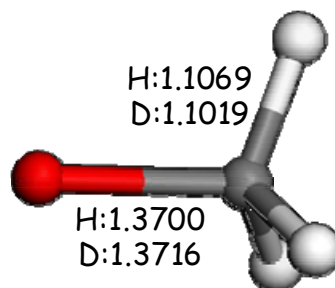


Figure 1 Optimized structure of CH₃O/CD₃O.

通常のMO計算で得られた結果よりもMC_MO法の方が実験値に近い回転定数を示している。つまりCH₃O/CD₃O分子においては、H/D同位体効果による構造変化が回転定数に影響を及ぼしていることが分かる。その他詳細な解析については当日報告する。

Table 2 Rotational constants of CH₃O/CD₃O.

	Exptl ^[6]	Conventional	MC_MO
CH ₃ O			
A	154.67	159.3410	155.5537
B	27.93038	27.6832	27.6996
CD ₃ O			
A	78.338	79.7318	78.4691
B	22.19407	22.0719	22.0413

謝辞

本研究の一部は京セラ(株)の助成により行われた。関係各位に感謝する。

【参考文献】

- [1] Z. Shi, C. A. Olson, N. R. Kallenbach, and T. R. Sosnick, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 13994 (2002).
- [2] T. Ishimoto, M. Tachikawa, and U. Nagashima, *Int. J. Quantum Chem.*, **109**, 2677 (2009).
- [3] T. Ishimoto, Y. Ishihara, H. Teramae, M. Baba, and U. Nagashima, *J. Chem. Phys.*, **128**, 148309 (2008).
- [4] M. Baba, M. Saito, K. Taguma, K. Shinohara, K. yoshida, Y. Semba, S. Kasahara, N. Nakayama, T. Ishimoto, H. Goto, and U. Nagashima, *J. Chem. Phys.*, **130**, 134315 (2009).
- [5] V. W. Laurie and D. R. Herschbach, *J. Chem. Phys.*, **37**, 1687 (1962).
- [6] J. Liu, M.-W. Chen, D. Melnik, T. A. Miller, Y. Endo, and H. Hirota, *J. Chem. Phys.*, **130**, 074303 (2009).