

3P-072

van der Waals 錯体 希ガス-シクロブタンの構造の量子化学計算
(城西大理) 宮川 肅, 紺野 東一, 尾崎 裕

Quantum chemical calculations on the structures of rare gas-cyclobutane
van der Waals complexes

(Josai University) Kiyoshi Miyagawa, Toichi Konno, Yasushi Ozaki

【序】

van der Waals 錯体 希ガス(Rg = Ne, Ar, Kr)-シクロプロパン(C₃H₆)の FTMW 分光¹⁾, ab initio 計算^{2,3)} は行われているが、希ガスとシクロブタン(C₄H₈)の van der Waals 錯体 Rg-C₄H₈ の分光学的研究は未だ報告されていない。シクロブタンの4個のC原子は平面内になく、二面角が 29.7° の折れ曲がった構造であり、puckering 運動のエネルギー障壁は 510 cm⁻¹であることが報告されている。⁴⁾ 本研究では希ガスとの錯体形成と puckering の関係に興味を持ち、量子化学計算ソフト Gaussian03W、09W を用いて計算方法 MP2、基底系 6-311 系、aug-cc-pvdz で、Rg-C₄H₈(Rg = Ne, Ar, Kr)の構造を計算した。

【最安定構造の計算】

計算方法 MP2/ aug-cc-pvdz を用いて Rg-C₄H₈ の構造最適化を行ったところ、初期配置に依存したため、典型的な geometry について Counterpoise 補正を加えたシングルポイントエネルギー計算を行った。C₄H₈ の重心と Rg との分子間距離を r 、C₄H₈ の分子軸(x 軸)と C₄H₈ の重心と希ガスを通る軸との成す角を θ とし(図 1)、 $r=3\sim 10$ Å、 $\theta=0\sim 90^\circ$ の範囲で変化させて Rg-C₄H₈ のエネルギーを計算し、最安定構造を探した。例として得られた Ar-C₄H₈ 錯体の最安定構造を図 1 に示す。 $\theta=90^\circ$ を中心として対称になっており、 $\theta=65^\circ$ 、反対側 $\theta=115^\circ$ に最安定構造が存在し、double minimum のポテンシャルであることが分かった。

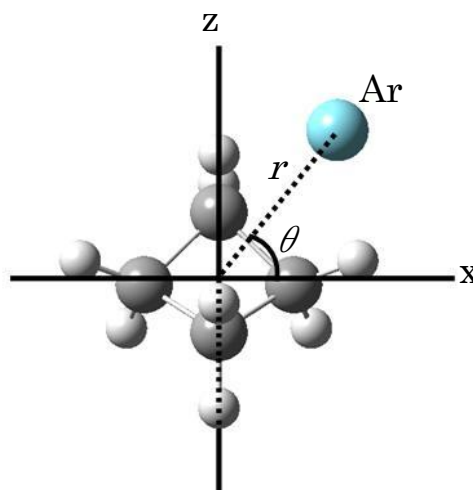


図 1 Ar-C₄H₈ の最安定構造

【最安定構造の比較】

Rg-C₄H₈ の最安定構造の計算結果を表 1 に示す。希ガス原子が大きくなると分子間距離は長

表 1 各 Rg-C₄H₈ の最安定構造の r 、 θ 、エネルギー E

錯体	Ne-C ₄ H ₈	Ar-C ₄ H ₈	Kr-C ₄ H ₈
$r/\text{Å}$	3.90	4.05	4.17
$\theta/^\circ$	65	65	66
E/cm^{-1} (E/kJmol^{-1})	-65 (-0.78)	-233 (-2.79)	-285 (-3.41)

計算方法 MP2/aug-cc-pvdz Counterpoise 補正あり

くなり、Rg-C₄H₈のエネルギー $E(-E$ がRg-C₄H₈の結合エネルギー)は低くなることが分かった。最安定構造の θ はKrのみ少し大きくなったが、すべてのRg-C₄H₈において、 $\theta=65^\circ$ に近く、希ガスによらずほぼ一定であることが分かった。Rg-C₄H₈の θ に対するポテンシャルはdouble minimumであることから、各Rg-C₄H₈の最安定構造 $\theta=65^\circ$ 、 115° のエネルギーと $\theta=90^\circ$ の峠の位置のエネルギー差を求めると、Ne-C₄H₈では 15cm^{-1} 、Ar-C₄H₈では 42cm^{-1} 、Kr-C₄H₈では 48cm^{-1} となり、double minimumの峠は希ガス原子が大きくなると高くなることが分かった。

【二次元振動波動関数】

錯体の構造の概略を知るために、計算方法MP2/6-311G(d, p)を用いて r と θ に対する二次元ポテンシャルエネルギー面を計算し、2次元振動波動方程式を解くことにより⁸⁴Kr-C₄H₈及び⁸⁴Kr-C₄D₈の波動関数を求めた。⁸⁴Kr-C₄H₈の波動関数を図2に示す。安定点間の峠の高さが低いため、 $\theta=90^\circ$ での波動関数の値も大きい。

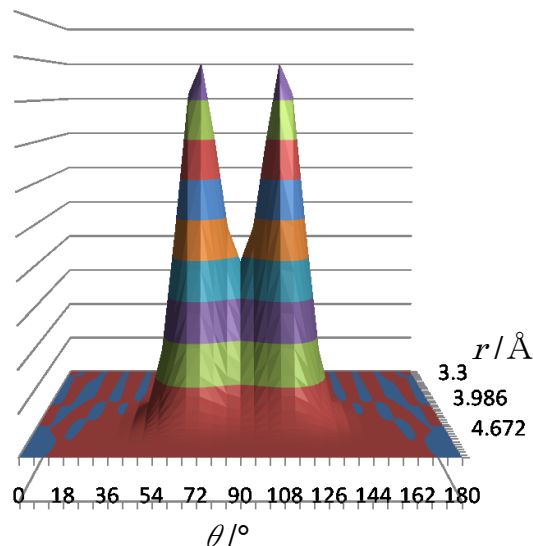


図2 ⁸⁴Kr-C₄H₈の波動関数

表2 ⁸⁴Kr-C₄H₈と⁸⁴Kr-C₄D₈の振動平均構造

錯体	⁸⁴ Kr-C ₄ H ₈	⁸⁴ Kr-C ₄ D ₈
$R/\text{Å}$	4.288	4.283
$\theta/^\circ$	72.8	71.8

【振動平均構造の同位体効果】

波動関数から振動平均構造における分子間距離(R)と角度(θ)を求めた。⁸⁴Kr-C₄H₈と⁸⁴Kr-C₄D₈の振動平均構造の計算結果を表2に示す。⁸⁴Kr-C₄H₈、⁸⁴Kr-C₄D₈の振動平均構造の比較をすると、振動平均構造における分子間距離 R はD置換することで短くなり、角度 θ は小さくなることが分かった。

【錯体形成と puckering 運動】

希ガス-シクロブタンで puckering が起きると、最安定位置は図1のx軸上方の $\theta=65^\circ$ と 115° の位置から、図の手前と奥のy軸の上方の2点が最安定位置になる。希ガスもシクロブタンの形に合わせてx軸の上方からy軸の上方に動くことが予想される。しかし、puckeringの障壁 510cm^{-1} に対して今回の希ガスの最安定位置間の障壁は15から 48cm^{-1} と1桁以上小さい。現在錯体中でのpuckeringの障壁を計算している。

【謝辞】希ガス-シクロブタンの量子化学計算において、秋田一哉氏、大熊斗真氏に協力いただいたことを感謝します。

【文献】1) Y. Xu and W. Jäger, J. Chem. Phys. **106**, 7968 (1997).

2) T.B. Pedersen et al., J. Chem. Phys. **115**, 8431 (2001).

3) O. Roncero et al., J. Chem. Phys. **109**, 9288 (1998).

4) T. Egawa et al., J. Chem. Phys. **86**, 6018 (1987).