

トリフルオロ酢酸メチルの CF_3 基大振幅振動における
分子振動の非調和性の影響

(上智大院・理工¹、北大院・理²) ○石川敦士¹, 久世信彦¹, 河野麻帆¹, 小林孝行¹, 辻武正²,
竹内浩², 小中重弘²

Anharmonicity of the molecular vibration in the large amplitude motion
for the CF_3 group in methyl trifluoroacetate

(Graduate School of Science and Technology, Sophia Univ.¹, Graduate School of Science, Hokkaido Univ.²) ○Atsushi Ishikawa¹, Nobuhiko Kuze¹, Maho Kohno¹, Takayuki Kobayashi¹, Takemasa Tsuji², Hiroshi Takeuchi², Shigehiro Konaka²

【序】トリフルオロメチル(CF_3)基はその強力な電子吸引力によってマテリアルサイエンスや薬学、農薬などの分野で重要な置換基である。 CF_3 基とメチル(CH_3)基を持つトリフルオロ酢酸メチルの気相での構造はこれまでマイクロ波分光(MW) [1]および気体電子回折(GED) [2]より, Fig. 1 に示す *anti* 型のみが報告されている。我々はこの分子について GED データを観測し回転定数との併用解析を試みたが[3], 以前の結果との再現性が見られなかった。これはデータ解析にあたって用いた分子振動の平均二乗振幅と短縮補正項の値に問題があると考えられた。また解析結果から CF_3 基の大振幅振動を考慮した解析を試みる必要があることが示唆された。そこで本研究では分子振動の非調和性を考慮した振動補正項の計算を行い, CF_3 基の内部回転を考慮したデータ解析を行うことで, 分子振動の取り扱いの違いが GED データ解析の結果にどのような影響をもたらすかを比較検討することを目的とした。また回転定数との併用解析についても再検討を行った。

【実験】GED の実験は加速電圧 39 kV, カメラ距離 244.7 mm, ビーム電流 1.7 μA , ノズル温度 294 K のもとで市販の試料を用い, 回折像を測定した。電子線の波長は同時に測定した CS_2 の回折像から決定した。回転スペクトルの測定は 100 kHz 矩形波 Stark 変調型マイクロ波分光器を使用し, 測定周波数領域 28-40 GHz, 試料圧 20 Pa, 試料温度 298 K で吸収線を観測した。

【結果と考察】GED データ解析に先立ち *ab initio* 及び DFT 計算を行った。MP2/6-311++G(*d,p*), MP2/cc-PVTZ, B3LYP/6-311++G(*d,p*)レベルで構造最適化および CF_3 基と CH_3 基の内部回転が

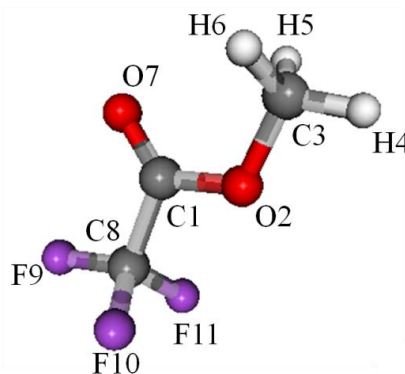


Fig. 1 トリフルオロ酢酸メチル

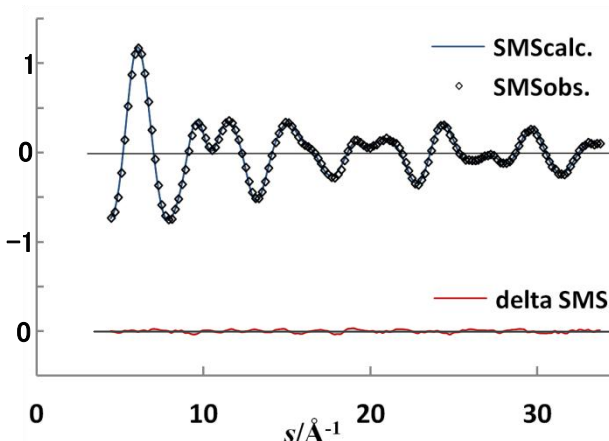


Fig. 2 分子散乱強度曲線

テンシャルエネルギー曲線の計算を行った。また MP2/6-31G(*d,p*)レベルで振動計算を行い、2次と3次の力の定数を求めた。これらの値をもとに V. A. Sipachev による SHRINK プログラム[4]を使って、分子内の原子対に対応する分子振動の平均二乗振幅と短縮補正項を計算した。この計算からは1次近似(調和振動近似： r_0 構造への変換)、2次近似(r_{hi} 構造[4]への変換)、

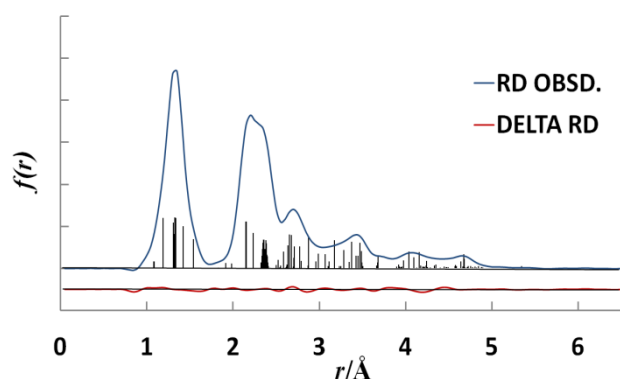


Fig. 3 動径分布曲線

非調和補正(r_0 構造への変換)の振動補正項を求めた。GEDデータ解析では分子散乱強度($sM(s)$, Fig. 2)に対する最小二乗解析を行い、構造パラメーターの値を得た。実験データからはすべての構造パラメーターの値を決定できないので、量子化学計算の結果を参考にして構造パラメーター間の従属関係を規定した。解析にあたっては(i) 3通りの量子化学計算、(ii) SHRINK で計算した3通りの補正項、(iii) 小振幅振動の仮定またはCF₃基の大振幅振動、(iv) 回転定数との併用解析の4点を考慮し、どの解析モデルが最も実験値を満足し、妥当な構造パラメーターが得られるかを比較検討した。なお大振幅振動を扱った解析ではCF₃基の内部回転ポテンシャルを $V = \frac{V_3}{2}(1 - \cos 3\phi)$ と仮定し、ポテンシャルパラメーター V_3 も最小二乗パラメーターに加えた。

その結果、B3LYP/6-311++G(*d,p*)レベルに基づく構造パラメーターの束縛条件と2次近似の振動補正項を用い、GEDデータのみの解析で大振幅振動を考慮したモデルが现阶段で最も実験データを再現していることがわかった。その時の動径分布曲線をFig. 3に、また解析で得られた主要な構造パラメーターの値をTable 1に示す。ポテンシャルパラメーター V_3 は5.0(5) kJ/molと求められた。これは量子化学計算によって計算された値よりも2倍以上大きい、それでも小振幅振動の解析結果よりも妥当な結果を与えていると考えられる。しかし以前のGEDデータ[2]と値が異なる構造パラメーターも一部あるため、解析プログラムのコードを一部書き換え、以前の研究で採用されていた独立パラメーターの定義で解析を行い、構造パラメーター間の相関について検討する予定である。

Table 1 構造パラメーター

Bond length/Å	This work	Ref. 2
C 1 - O 2	1.310 (2)	1.328 (2)
O 2 - C 3	1.422	1.444 (3)
C 3 - H 4	1.089 (6)	1.089 (4)
C 3 - H 5	1.092	1.089
C 1 - O 7	1.188 (1)	1.208 (2)
C 1 - C 8	1.540 (2)	1.544 (2)
C 8 - F 9	1.336	1.341 (2)
C 8 - F 11	1.323 (1)	1.329 (3)
Bond angles/°		
C 1 - O 2 - C 3	118.2 (4)	112.6
O 2 - C 3 - H 4	99.2 (12)	106.6 (8)
O 2 - C 3 - H 5,6	104.0	111.2 (6)
O 2 - C 1 - O 7	127.0 (3)	126.5
O 7 - C 1 - C 8	121.9	122.1 (4)
O 2 - C 1 - C 8	111.1 (3)	111.4 (10)
C 1 - C 8 - F 9,10	110.9	111.0 (2)
C 1 - C 8 - F 11	110.7 (1)	106.6 (8)

The figures in parentheses are the estimated standard deviations of the last digits.

【参考文献】 [1] G. I. L. Jones et al., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **70**, 100-112 (1974). [2] M. E. D. Lestard et al., *J. Raman Spectrosc.*, **40**, 2053-2062(2009). [3] N. Kuze et al., 15th European Symposium on Gas Electron Diffraction, Frauenchiemsee, Germany, June 2013, p. 58. [4] V. A. Sipachev, *Struct. Chem.*, **11**, 167 (2000).