

1P094

OH 基の振動に伴って生じる酸とアルコールの分子内電荷分布の変化に関する理論研究 (慶大院理工) ○保坂遼、露木雅文、佐々木貴雅、藪下聡

Theoretical study on the intramolecular charge density migration caused by the OH stretching vibrations of some acids and alcohols

(Keio Univ.) ○Ryo Hosaka, Masafumi Tsuyuki, Takamasa Sasaki, Satoshi Yabushita

【序】 分子物性を議論する上で不可欠な物理量の一つに分子内電荷分布が挙げられる。特に原子ごとの電荷を評価する量子化学的手法として、Mulliken の密度解析法^[1]や Bader の Atoms in Molecules(AIM)法^[2]など多くの方法が知られている。しかし、これらの方法を用いて得られる電荷は観測可能量と直接関係する訳ではない^[3]。赤外吸収強度 $A(\nu)$ は観測可能量の一つであり、分子振動に伴って生じる分子内電荷分布の変化をその双極子モーメント関数(DMF) $\mu(\Delta R)$ の変化を通して表現する。特に酸やアルコール (ROH と記す) の OH 基の吸収強度には、基音 ($\Delta\nu = 1$) の場合は置換基 R の電気的性質に顕著に依存する一方、倍音 ($\Delta\nu \geq 2$) の場合は R の性質にほとんど依存しない(Universal Intensity Concept^[4](UIC))という性質があり興味深い^[5]。本研究では理論計算により、最適構造の ROH において OH 間結合距離を、 R_e から ΔR だけ変化させた際に生じる電荷の偏り $q(\Delta R)$ や $\mu(\Delta R)$ の変化の ΔR 依存性を local mode 描像で調べ、それらの置換基依存性を議論する。特に以前の研究^[6]で評価が不十分であった低級/高級アルコール間、酢酸(AcOH)/トリフルオロ酢酸 (TFA) 間の酸性度の差に対する置換基効果なども Morse 関数近似ではなく、数値的振動波動関数を用いて議論する。さらにその結果に対し、電荷平衡法や概念的密度汎関数(CDFT)法を用いた解釈を与える。

【計算・議論】

Gaussian09で B3LYP/6-311++G(3df,3pd)による一点計算を行い、12種類の ROH における $\mu(\Delta R)$ の3成分を求めた。特に高次の赤外吸収強度 $A(\nu)$ には O-H 軸(z)方向 ($\mu_z(\Delta R)$ と記す) 以外に、それに直交する $\mu_x(\Delta R)$ も寄与することが分かっている^[7]。そこで $\mu(\Delta R)$ の3成分を含む低次倍音吸収強度を忠実に再現する DMF の有効方向 ($\theta_{\text{eff}}, \phi_{\text{eff}}$)^[7] を sum-rule^[7] から決定し、1成分の DMF $\mu_{\text{eff}}(\Delta R)$ とした (図1)。

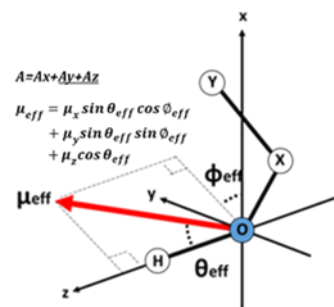


図1 ROHの座標

Local Mode 描像に基づき Grid 法を用い、 ΔR 毎の $\mu_{\text{eff}}(\Delta R)$ とエネルギーの計算値から振動波動関数 ψ_ν と遷移振動数 $\tilde{\nu}_{0\nu}$ を決定した。

分子 A の DMF を $\mu_{\text{eff}}^A(\Delta R) = \sum_{n=0} M_n^A \Delta R^n$ と、 ΔR の6次の多項式で展開し、その $0 \rightarrow \nu$ 遷移の遷移モーメント $d_{0\nu}^A$ に対する置換基依存性を評価した。 ψ_ν とその ΔR^n の行列要素の置換基依存性は非常に弱いため、それを無視して、 $\vec{T}_\nu = (\langle \psi_0 | \Delta R | \psi_\nu \rangle, \langle \psi_0 | \Delta R^2 | \psi_\nu \rangle, \langle \psi_0 | \Delta R^3 | \psi_\nu \rangle, \dots)$ と表記し、さらに $\vec{M}^A = (M_1^A, M_2^A, M_3^A, \dots)$ と定義すると $d_{0\nu}^A$ は、 $d_{0\nu}^A = \langle \psi_0 | \mu_{\text{eff}}^A(\Delta R) | \psi_\nu \rangle = \sum_{n=1} M_n^A \langle \psi_0 | \Delta R^n | \psi_\nu \rangle = \vec{M}^A \cdot \vec{T}_\nu = |\vec{M}^A| |\vec{T}_\nu| \cos \theta$ と前記 2 つのベクトルの内積として表現できる。 $n = 2$ までの2次元空間において分子 A の \vec{M}^A を位置ベクト

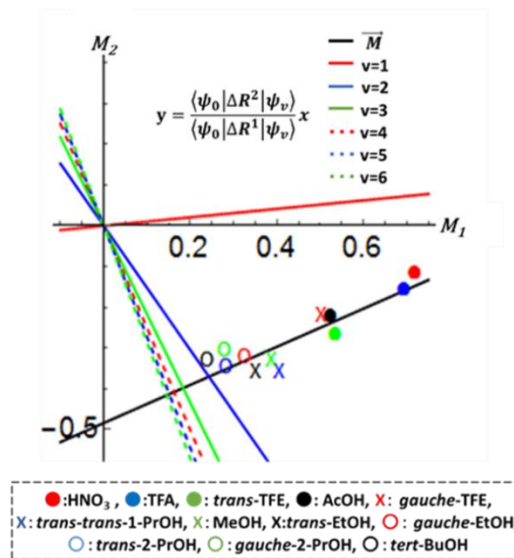


図2 $\vec{M} - \vec{T}_\nu$ の相関

ルとし、それらを補間する近似直線を M_n 直線、また $y = \frac{\langle \psi_0 | \Delta R^2 | \psi_v \rangle}{\langle \psi_0 | \Delta R^1 | \psi_v \rangle} x$ を \vec{I}_v 直線とよぶ。分子依存性がほとんど

見られない \vec{I}_v 直線は MeOH の値を用いてプロットした。 M_n 直線と \vec{I}_v 直線を図2に示すが、今回の 12 種類の ROH のデータが以前のデータを補間するように、黒実線にそって分布した。また、 \vec{I}_v 直線も、以前の Morse ポテンシャルを用いたときと同様の振舞いを示した。つまり v 毎に比較すると、 $v=1$ の \vec{I}_1 直線は、基音励起の特徴を示してほぼ M_1 軸に平行で M_n 直線となす角度は小さいため置換基依存性は強い。一方、 $v = 2$ 以上の \vec{I}_v 直線の $n = 1, 2$ の成分は互いに逆符号で、後者は前者の 3 倍近い値を持つ。このため、倍音吸収遷移の \vec{I}_v 直線は M_n 直線と 90° に近い交差角度 θ で交わり、 $(\vec{M}^A - \vec{M}^B) \cdot \vec{I}_v \approx 0$ となるため、強度の置換基依存性は弱い。この M_n 直線と \vec{I}_v 直線の関係は、CH 結合でも SH 結合でも見られた。つまりある分子群が UIC の振舞いを示すときには、それらの DMF の展開係数である M_1 と M_2 の間に、線形の関係が期待できる。以下この線形性について考察を加えた。

議論の単純化のために点電荷モデルを用い $\mu_{\text{eff}}(R) = q(R)R$ とおき、両辺を R で微分し、 $d\mu_{\text{eff}}/dR = q + q'R$, $d^2\mu_{\text{eff}}/dR^2 = 2q' + q''R$ を得る。これら2式で $R=R_e$ と置いたものが M_1 と $2M_2$ である。さらに q' を消去することで、 M_1 と M_2 の間の線形関係式 $M_2 = M_1/R_e + \{q''(R_e)R_e/2 - q(R_e)/R_e\}$ を得る。この傾きは $1/R_e$ であり、OH 結合距離を原子単位系で表現して得る約 0.5 の傾きは、図2の直線の傾きとよく対応する。この説明における $M_1 = q(R_e) + q'(R_e)R_e$ を用いると、 M_1 は原子上の電荷 q と電荷易動度 q' の寄与を含み、また $q'' \approx 0$ の近似範囲内において $M_2 = q'(R_e)$ と解釈できる。OH 軸の極性は O と H の電気陰性度差および置換基 R の電氣的性質に依存し、通常は $O^{\delta-} \dots H^{\delta+}$ のような電荷の偏り q を持つ。また $\Delta R \rightarrow \infty$ の解離極限で水素原子は中性になるため、一般に $q' < 0$ であるが、 q が ΔR の変化に依らず一定、即ち $q' \approx 0$ であれば H 上の電荷は正に分極したままであるため、 $\mu_{\text{eff}}(\Delta R)$ は ΔR に対し正の大きな傾きを持ち直線的に振る舞う。高い酸性度を有する硝酸や TFA などの ROH 群にこの傾向が見られた。一方、酸性度の弱いアルコールなどの ROH 群では、 ΔR が大きくなるにつれ O 上の負電荷が H 上に流れ込むため $q' < 0$ となり、酸性度の高い ROH 群に比べ $\mu_{\text{eff}}(\Delta R)$ の正の傾きが小さくなった。以上の議論から、 M_1 は酸・塩基性度、 M_2 は電荷易動度を表現し、後者は硬さ・軟らかさに関係した化合物特性を反映すると解釈できる。

次に M_1 、 M_2 と置換基 R の関係を考察する。電子求引基 R を有する ROH 群の場合、O 上の電子が隣接する R に求引されるため R_e における O-H 間の電荷の偏り q は大きく、さらにRを伸ばしても O から H への電子移動は起こりにくい。従って M_1 の値が大きく、 $|M_2|$ の値は小さくなる。一方、電子供与性 R を有する ROH 群の場合、O 上に隣接する R から電子が供与されるため R_e における O-H 間の電荷の偏り q は小さく、さらにRを伸ばした際に O から H への電子移動は起こりやすい。従って、 M_1 の値は小さく、 $|M_2|$ の値は大きくなる。つまり上で述べた M_1 と M_2 の間の線形関係式に結びついた UIC の化学的理由の本質は、置換基 R が OH 基の伸縮に伴って DMF に及ぼす変化の様子によることが分かった。以上の内容は、原子核の位置の変化(外部ポテンシャルの変化)が電子密度の変化に及ぼす影響を、分子軌道法の枠内では Coupled-Perturbed Hartree-Fock 法を用いて、あるいは摂動論的には Bader の理論⁸⁾を使って、さらには化学ポテンシャルや Hardness の概念に基づく Parr と Pearson の CDFT 法をつかって精密化できる。このように OH 基をはじめとする XH 基の基音・倍音吸収強度はその分子の様々な化学的性質を反映することが理解できる。

【参考文献】[1] R.S.Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833. [2] R.F.W.Bader, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893. [3] G.Zerbi *et.al.* *J. Mol. Struct.* **2010**, *976*, 342. [4] M.S.Burbery *et.al.* *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 4768. [5] H.Takahashi *et.al.* *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 5491. [6] K.Takahashi *et.al.* *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 11092. [7] K. Takahashi *et.al.* *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 4242. [8] R.F.W.Bader. *Can. J. Chem.* **1962**, *40*, 1164.