

メチルマロンアルデヒドにおける 分子内水素移動反応と内部回転の相互作用 II ～内部回転の高励起状態

(名工大工¹、名工大院・おもひ領域²) ○山本隆史¹、志田典弘²

【序】

5 メチル-トロポロン(MTP)、5 メチル-ヒドロキシフェナレノン(MPHO)等の有機環状化合物の分子内水素移動反応は、置換基であるメチル基の内部回転と強く相互作用していることが知られている。特に5 メチル-トロポロンの電子励起状態(S_1)では、メチル基の内部回転励起に伴い分子内水素移動反応が促進されることが実験により詳細に調べられている^[1]。これはプロトン移動反応の一つの指標となるトンネリング・スプリッティング (TS) が、内部回転の励起と共に増大することを解析した実験結果だが、そのメカニズムについての理論的な研究は、ごく簡単なモデル系での研究を除くと現在までほとんど行われていない。我々はこの問題について数年前から検討を続け、昨年の本討論会において5 メチル-マロンアルデヒド (MMA) (図1) の分子内水素移動反応と内部回転の理論解析の結果について報告した。MMA は MTP や MPH O と同様、分子内水素移動反応とメチル基の内部回転とが相互作用している分子として知られている^[2]。特に MMA は、このような相互作用を持つ分子としては最小のサイズであり、プロトンとメチル基との間の相対距離も比較的短く今問題にしている運動以外の自由度の数も少ない。そのため水素移動反応とメチル基との相互作用が他の分子よりも強調されることが期待される。昨年度の報告において我々は；(1) MMA の TS が MTP 等と同様に内部回転の励起と共に確かに増大すること、(2) この増大はある程度の励起状態で飽和することをモデル系の計算を含めた理論解析によって示した。更に我々はこの研究において、実験では測定されていない高励起状態では内部回転の励起と共に TS が逆に減少することをつきとめた。そこで今回の報告では、この TS の減少についての詳細な解析とそのメカニズムについて謎解きを試みる。

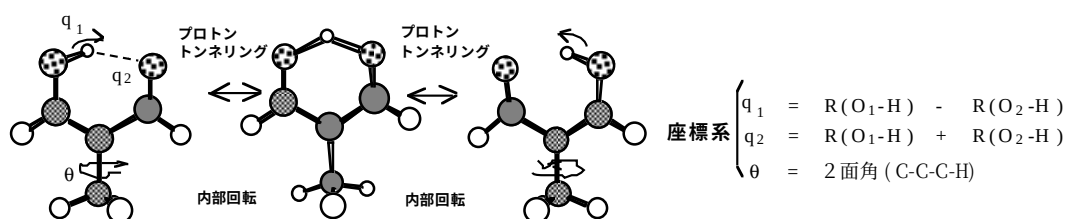


図1: 5 メチル-マロンアルデヒドの分子内水素移動反応

^[1] K. Nishi et al., J. Chem. Phys. 111, 3961(1999)

^[2] N. D. Sanders, J. Mol. Spectrosc. 86, 27 (1981)

【計算方法】

計算の手続きは昨年報告したものとほぼ同様であるがその概要を記す。まず計算の枠組みには反応曲面法を用いた。これは水素移動反応とメチル基の内部回転とを同時に記述する反応曲面を定義し、その量子力学的ハミルトニアン固有解を求める方法である。反応曲面の定義には図1に示した3個の内部座標を反応座標として用い、それ以外の自由度は逐次全エネルギーが最小になる様に変化させるという規範を用いた。ポテンシャル曲面の計算には ab initio HF レベルでの制限付き構造最適化を行い、反応曲面を定義すると共に離散点としてポテンシャル曲面を求めた。更にこのそれぞれの点において CCSD レベルでのエネルギー補正を行い、電子相関の寄与を足し込んだ。最後にこれらのポテンシャルエネルギー値を解析関数に関数フィットした。

【結果】

図2は、今回の解析で得られた TS の値を内部回転量子数に対してプロットしたものである。内部回転の比較的低い励起状態、内部回転量子数 1~30 付近においては、まず TS が増加し、次にそれが飽和する振舞いが確認され、昨年度の報告において我々はその詳細を示した。今回の報告では主に内部回転量子数 30 以降の、TS の減少のメカニズムについて言及する。この TS の減少の兆しは、内部回転量子数 30~40 付近から現れる。さらに高い励起状態の TS と共に表1にその結果をまとめた。この表より、TS の値は 3.4 cm^{-1} から最終的には 0.4 cm^{-1} まで、内部回転量子数の増加に伴って減少する一方であることが確認できる。つまり、内部回転の高励起状態では内部回転励起が TS を減少させる因子となっている。この原因に関しては現在解析中であるが、回転励起に伴う分子フレームの動的構造変化が TS に影響を及ぼしていると現在我々は考えている。当日の講演ではこれらの詳細について報告する。

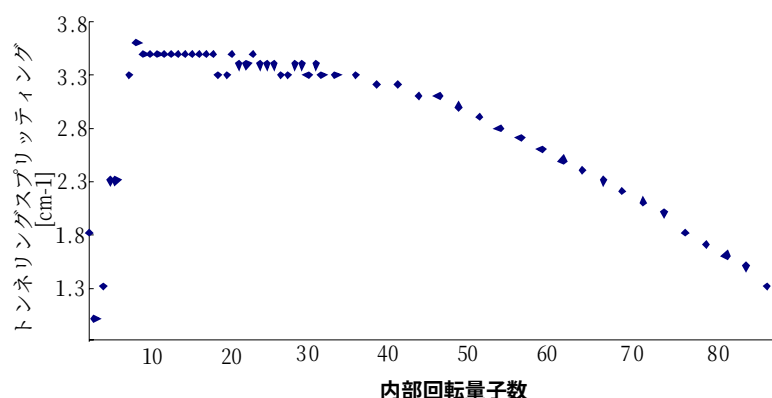


図2：内部回転励起による、TS の変化

表1:内部回転高励起状態での TS の変化

内部回転量子数	TS [cm-1]
33	3.4
34	3.3
36	3.3
39	3.3
42	3.2
45	3.2
:	:
84	2.0
87	1.8
90	1.7
:	:
132	0.4