

アセトアルデヒドのメチル基ねじれ振動と 面外変角振動のカップリング

(東農工大農) 松野裕子, 高柳正夫

<序> 超音速分子線中のアセトアルデヒドとその3種類の重水素置換体のLIF励起スペクトルを測定し, 以前報告した[1]。アセトアルデヒドはメチル基ねじれ振動とホルミル基面外変角振動の2つの大振幅振動を持ち両者が相互作用するために, 低波数に複雑なプログレッションが観測される。これまでも, 様々な量子化学計算を用いて, この複雑なプログレッションを解析する研究がなされている。最近では, この2つの振動モードの相互作用を考慮した2次元での量子化学計算[2]や, さらにCCOの変角振動を含めた3次元での解析[3]もなされている。ここでは, これら2つの振動モードに関する2次元のポテンシャルをDFT(S_0)およびTD-DFT(S_1)計算で求めた。DFT, TD-DFTは他のab initio計算に比べ簡便であるが, *m*-トリニトリルのねじれ振動のポテンシャルを良く再現できていることがわかっていたので, アセトアルデヒドにも適用できるかを試みた。文献値との比較によってDFT, TD-DFT計算の有用性を確かめた。得られたポテンシャルから, (1) 両振動モードの相互作用の大きさの考察, (2) 振動数の計算方法の検討, の2点を行なった。

<計算方法> 計算には, Gaussian 98を用いた。 S_0 は, B3LYP/6-311++G**法を用いてメチル基のねじれ角とホルミル基Hの面外変角振動方向への角度を固定して構造最適化を行ない, 各構造におけるエネルギーを求めた。前者は, メチル基の水素原子のうちの1つがCCO平面上にあり, CO結合と同じ方向を向いているときを 0° として 60° まで 10° おきに固定し, 後者は, ホルミル基の水素原子がCCO平面上にある時を 180° として $135^\circ \sim 225^\circ$ の範囲で最小 1° おきに固定して計算した。一方 S_1 のポテンシャルは, S_0 で得られたそれぞれの角度での最適化構造についてTD-B3LYP/6-311++G**で励起エネルギーを計算することにより求めた。

<結果と考察> はじめに, B3LYP/6-311++G**法で計算したIRスペクトルを実測のIRスペクトル[4]と比較した。結果をFig. 1に示した。計算結果は実測結果をよく再現しており, この計算方法がアセトアルデヒドに適用可能であることがわかった。

計算によって求められた2次元ポテンシャルを, Fig. 2(S_0)およびFig. 3(S_1)に示した。 S_0 は, メチル基の水素原子を除く各原子が平面上にある構造が最も安定であるが, メチル基のねじれ運動にともなって, ホルミル基の水素原子が最大で 2° 面外に曲がることを見出された。一方, S_1 でも同様に最も安定な面外角は一定ではなくメチル基のねじれ角によって最大で 2° 変化している。このようにして求めたポテンシャルから, アセトアルデヒドのメチル基ねじれ振動と骨格の面外変角振動は, S_0 と S_1 のいずれにおいても完全には独立でないことが明らかになった。しかしながら, メチル基が回転したときのホルミル基の水素原子の動きは最大 2° 程度と小さく, その点からは, メチル基は近似的には面外変角の運動とは独立にねじれ運動をしていると考えることができる。

そこで, ホルミル基の水素の面外角を最もエネルギーが低い構造におけ

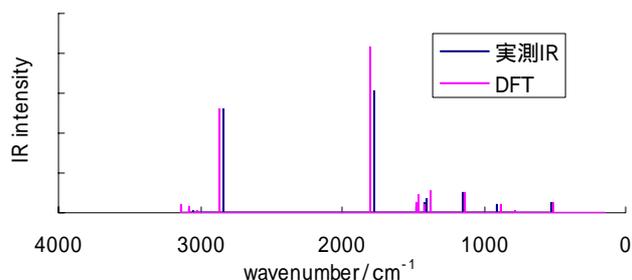


Fig.1 実測 IR スペクトルとの比較

2840 cm^{-1} 付近のバンド強度で規格化している

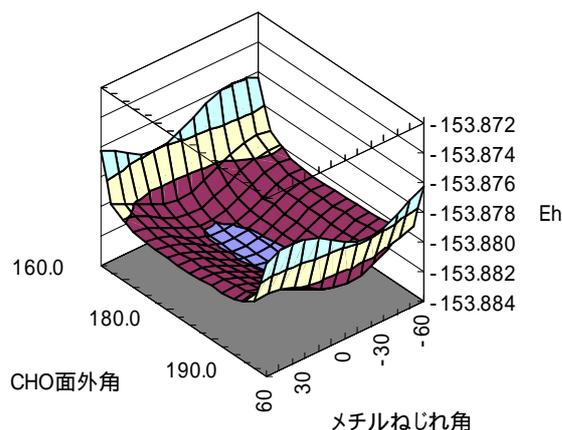


Fig.2 DFT(S₀)

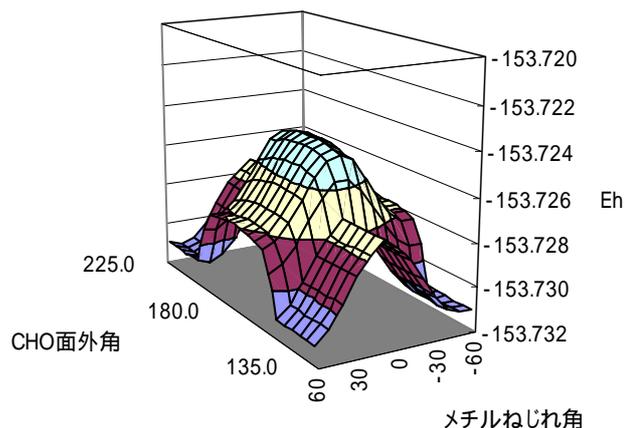


Fig.3 TD-DFT(S₁)

Table 1 計算で求めたねじれポテンシャルのパラメーター値 (/cm⁻¹) の比較

方法	S ₀			S ₁		
	DFT	MP2/6-311G[5]	MCSCF[6]	TD-DFT	高分解 LIF[7]	MCSCF[6]
V ₃	385.3	412.5	481	-701.4	721.4	732
V ₆	12.6	3.2		-182.0		

る角度 (S₀ で 0°, S₁ では 43°) に固定してメチル基を回転させたときにどのようなポテンシャルになるのかを調べ、同様のポテンシャルの文献値と比較した。計算で求めたポテンシャルは近似的に、三回および六回対称の障壁の和 (それぞれの高さがそれぞれ V₃ と V₆)、すなわち $(1/2)\{V_3[1 - \cos(3\phi)] + V_6[1 - \cos(6\phi)]\}$ 、(φ はねじれ角) で表わすことができることがわかった。結果を Table 1 に示す。

Table 1 からわかるように、今回 DFT および TD-DFT で求めたねじれポテンシャルは、他の方法で求めたポテンシャルとほぼ同じものとなることがわかった。(S₁ の結果で、TD-DFT の結果が他の計算結果と符号を異にしているのは、ねじれ角 0° のとり方が異なるためである。) このことは、アセトアルデヒドのねじれ振動と面外変角振動のポテンシャルの計算に DFT および TD-DFT 計算も有効であることを示唆している。

Table 1 のパラメーターを用い、最適化構造における内部回転の回転定数 B を用いて S₁ でのメチル基ねじれ振動の振動数を計算すると、計算結果と実測結果の合いはよくない。振動数の計算には、面外変角振動の効果も考慮しなくてはならないものと考えられる。現在、計算法の改善を検討中である。

<謝辞> 本研究の量子化学計算を行うに当たって、東農工大院 BASE の中田宗隆教授、工藤 聡助手、赤井伸行氏、二見能資氏にいろいろとご教示いただきました。感謝いたします。

<参考文献>

- [1] T. Kono, M. Takayanagi, and I. Hanazaki, *Laser Chem.*, 15, 249 (1995).
- [2] A. Niño, C. Munoz-Caro, and D. C. Moule, *J. Phys. Chem.*, 98, 1519 (1994).
- [3] A. Niño, C. Munoz-Caro, and D. C. Moule, *J. Phys. Chem.*, 99, 8510 (1995).
- [4] K. B. Wiberg and C. Y. Thiel, *J. Phys. Chem.*, 99, 1385 (1995).
- [5] L. Goodman, J. Leszczynski, and T. Kundu, *J. Chem. Phys.*, 100, 1274 (1994).
- [6] M. Baba, U. Nagashima, and I. Hanazaki, *J. Chem. Phys.*, 83, 3514 (1985).
- [7] H. Liu, E. C. Lim, C. Muñoz-Caro, A. Niño, R. H. Judge, and D. C. Moule, *J. Mol. Spectrosc.*, 175, 172 (1996).