

# エチレングリコールの構造異性化と 振動スペクトルについての ab initio MO 法および direct ab initio MD 法による理論化学的研究

(広島大院理・広島大 QuLiS)

○坂宗和明・相田美砂子

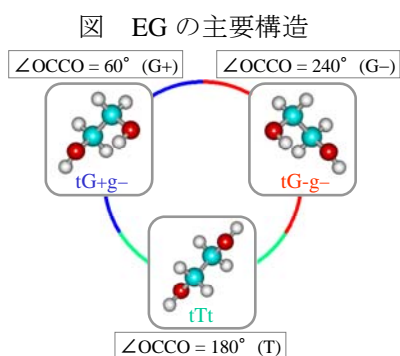
## 1. 序

エタン誘導体のひとつであるエチレングリコール(EG:  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ )は分子内水素結合が可能であるため多様な構造をとりうる。また、Arマトリックス中の実験において、赤外光による振動励起によって  $\angle\text{OCCO}$  の配座が  $\text{G} \rightleftharpoons \text{T}$  と変化し、構造異性化が起こることが知られている<sup>1)</sup>。本研究は、この構造異性化の経路と異性化に必要な条件を特定することを目的としている。

そこで、まず ab initio MO 法計算による EG の安定構造・遷移状態構造の計算、ポテンシャルエネルギーマップと IRC により構造異性化の経路を確認した。次に、代表的な 2 つの構造を初期構造として、MD 法計算の 1 ステップごとに ab initio MO 法計算を行う direct ab initio MD 法計算を行い、EG の赤外光による構造異性化についてのシミュレーションを行い、さらに、MD の結果を用いて振動スペクトル解析を行った。

## 2. 計算方法

ab initio MO 法計算は Gaussian03, HONDO, GAMESS, HyperChem, SPARTAN を、direct ab initio MD 法計算では HONDO を用いた。計算レベルは HF/6-31G\* と MP2/6-31G\*、初期構造には最安定構造である  $\text{tG}+\text{g}-$  と、 $\angle\text{OCCO}$  の配座が trans のもので最安定な構造である  $\text{tTt}$  を用いた(下図)。24 個ある各基準振動の方向に初期速度を与え、全エネルギー一定、0.1fs/step, 160,000steps の計算を各初期構造について行った。



## 3. 結果

これまでの direct ab initio MD 法計算によって、 $\angle\text{OCCO} = 0^\circ$  の障壁を越える際( $\text{G}+\rightleftharpoons\text{G}-$ )には、ab initio MO 法計算で予測された分子内水素結合を持った IRC 的な経路を通ること、 $\angle\text{OCCO} = 120^\circ, 240^\circ$  の障壁を越える際( $\text{G}+\rightleftharpoons\text{T}\rightleftharpoons\text{G}-$ )は、IRC 的な経路を通ることが多いが、分子内水素結合を持たない非 IRC 的な経路を通ることもあることが分かっている。また、熱エネルギーを各原子にランダムに与えた場合、 $\angle\text{OCCO}$  の配座の変化を伴う異性化は起こりにくい。

今回の MD の結果、24 個すべての基準振動について振動方向に零点振動に相当するエネルギーを与えた場合(+58kcal/mol)では、 $\angle\text{OCCO}$  の配座の変化を伴う異性化は起こらなかった。しかし、零点振動に加えて、実験で用いられた赤外光の範囲である  $4000 \sim 600\text{cm}^{-1}$  に該当する 19 個の基準振動についてそれらの振動方向に過剰のエネルギーを与えた場合(+280kcal/mol)、異性化は  $\text{G}+\rightleftharpoons\text{G}-$ ,  $\text{G}+\rightleftharpoons\text{T}\rightleftharpoons\text{G}-$  共に頻繁に観測された。

また、 $4000 \sim 2800\text{cm}^{-1}$  の 6 個の基準振動(O-H, C-H 伸縮振動)について過剰なエネルギーを与えた場合(+180kcal/mol)では、激しい O-H 伸縮振動が見られ、 $\text{G}+\rightleftharpoons\text{T}\rightleftharpoons\text{G}-$  の異性化が多く観測された。同様に  $2800 \sim 600\text{cm}^{-1}$  の 13 個の基準振動(C-O, C-C 伸縮振動、各種変角振動)について過剰なエネルギーを与えた場合(+160kcal/mol)では、揺れの大きい  $\angle\text{OCCO}$  のねじれ振動が見られ、 $\text{G}+\rightleftharpoons\text{G}-$  の異性化が多く観測された上、与えたエネルギーは比較的少ないにもかかわらず異性化の回数が多かった。

(参考文献)

1) Park C G, Tasumi M, J. Phys. Chem. **1991**, 95, 2757-2762.