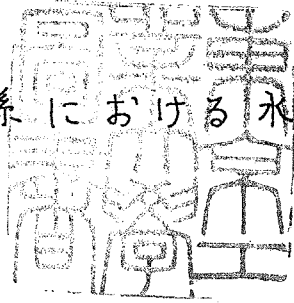


論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ギ酸並びに酢酸系における水素同位体効果に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	垣花真人
Author(English)	MASATO KAKIHANA
出典(和文)	学位:理学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第1500号, 授与年月日:1983年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Science, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第1500号, Conferred date:1983/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

439

α-酸並びに酢酸系における水素同位体効果
に関する研究

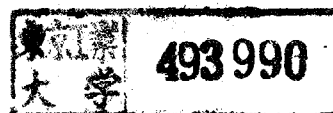


東京工業大学

大学院 総合理工学研究科

エネルギー科学専攻

垣花真人



目次		頁
第1章 序論		1
1.1	緒言	2
1.2	分子振動スペクトル解析による同位体効果の算定方法	4
1.3	核磁気緩和法による分子相関時間の決定方法	15
	文献	25
第2章 酢酸ナトリウムおよび酢酸単量体の分子振動解析ならびに 換算分配関数比の計算		27
2.1	緒言	28
2.2	酢酸ナトリウムおよびその重水素化合物の赤外線吸収 スペクトルの測定	30
	a) 試薬ならびに試料調整方法	
	b) 測定器機ならびに測定条件	
	c) 結果	
2.3	酢酸イオンの分子振動解析ならびに分子内ポテンシャル 関数の決定	32
	a) 分子内座標	
	b) カの定数	
	c) 結果	
2.4	酢酸イオンの水素同位体交換に関する換算分配関数比の 計算	34
2.5	酢酸単量体の基準振動解析ならびに水素同位体交換に関する 換算分配関数比の計算	35
	a) 分子内座標およびカの定数	

b) トリチウム化した有機単量体の基準振動計算および	
水素同位体交換に関する換算分配関数比の計算	
2.6 結論	36
文献	37
表なすびに図	39
第3章 酢酸ナトリウムの赤外線吸収スペクトルの測定なすびに	
分子振動解析によるポテンシャル場の決定	52
3.1 緒言	53
3.2 酢酸ナトリウムおよびその同位体(D, ^{13}C)置換化合物の	
赤外線吸収スペクトルの測定	55
a) 試薬なすびに調整方法	
b) 測定器機なすびに測定条件	
c) 結果なすびに考察	
3.3 酢酸イオンの基準振動解析なすびに分子内ポテンシャル場	
の決定	65
a) 分子内座標	
b) カの定数	
c) 結果と考察	
3.4 Ab initio 法による酢酸イオンの分子構造なすびに	
基準振動数の量子化学計算	75
3.5 結論	76
文献	77
表なすびに図	78

第4章	核磁気緩和法による酢酸イオンのメチル基の	
	分子内回転障壁の決定	93
4.1	緒言	94
4.2	実験	97
	a) 試薬ならびに試料調製方法	
	b) 測定器機ならびに測定方法	
4.3	結果と考察	98
	a) カルボキシル炭素核のスピン格子緩和時間の測定	
	ならびに解析	
	b) メチル炭素核のスピン格子緩和時間の測定ならびに解析	
4.4	結論	105
	文献	106
	表ならびに図	108
第5章	ギ酸・酢酸系における水素同位体交換反応の平衡定数	113
5.1	緒言	114
5.2	酢酸イオンの水素同位体交換に関する換算分配関数比	
	の計算	115
5.3	酢酸単量体の分子振動解析ならびに水素同位体交換に	
	関する換算分配関数比の計算	115
	a) 分子内座標	
	b) 力の定数	
	c) 基準振動解析ならびに換算分配関数比の計算	
5.4	水素同位体交換反応の平衡定数の計算	119
5.5	結論	120
	文献	121
	表ならびに図	122

第6章 分子の動力学的同位体効果に関する一知見——核磁気緩和法

によるアロ-4——	143
6.1 緒言	144
6.2 実験	147
a) 試薬存じびに試料調整方法	
b) 測定器換存じびに測定方法	
6.3 重水中における酢酸イオンの分子相関時間における 水素同位体効果	148
6.4 酢酸イオンの重水素核をアロ-7とした溶媒の水素 同位体効果	152
6.5 重水素核をアロ-7とした水の分子相関時間における 水素同位体効果	154
6.6 結論	157
文献	159
表存じびに図	161

第7章 結語 170

謝辞

第1章 序論

1.1 緒言

1.2 分子振動スペクトル解析による同位体効果の算定方法

1.3 核磁気緩和法による分子相関時間の決定方法

1.1 緒言

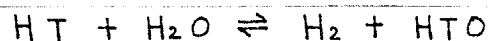
水素の同位体には、安定同位体として ^1H 、 ^2H （以下Dと略記）、放射性同位体として ^3H （以下Tと略記）、 ^4H 、および ^5H の存在が知られている。放射性同位体のうちでトリチウム（T）は最も重要なもので、その放射能は1939年 Alvarez および Cornog¹⁾⁻³⁾ によって発見された。トリチウムは半減期約12.3年、18 keVの弱い β 線を放出して崩壊し、 $\text{T} \rightarrow ^3\text{He} + \beta + \nu$ の様に ^3He を生成する。トリチウムは、これまで主に、適当な標識化合物の形で生物学・医学等多くの分野においてトレーサーとして実験室レベルで幅広く利用されてきた。しかしながら、近年の原子力発電の急速な進捗に伴い、原子炉内で生産放出されるトリチウムおよび使用済み燃料の再処理に伴って放出されるトリチウムの量が多くなってきていることから、とりわけ環境・生物体におよぼす影響という観点に立ち、トリチウムそのものの性質と挙動とがトリチウム問題として次第に注目されるようになってきた。加えて、近年のD-T核融合炉開発の進展に伴い、燃料の一つであるトリチウムの理工学および生物影響に関する研究の必要性がさらに認識され、組織的な研究も推進されつつある。特に、従来経路の少かった種々の物質中でのトリチウムの挙動を知るという課題がトリチウムの関わる核融合炉工学において、きわめて重要になってきている。ところで、環境中のトリチウムは、ほとんどすべてがトリチウム水（HTO）の形で存在しているので、生体は環境から容易にトリチウムを摂取しうる。生体内にとりこまれたトリチウムは体液として体内にほとんど一様に分布すると予想されるが、トリチウムは水素と交換可能なので、生化学的化合物に水素同位体交換反応を通じてとりこまれていく。この際、移動水素を持つ基（たとえばヒドロキシル基-OH、カルボキシル基- $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{OH}$ 、アミノ基- NH_2 など）との交換はもちろんのこと、水素非交換部位にも代謝の過程を通じてトリチウムは取り込まれていく。このように体内にとりこまれたトリチウムは、その水

素との性質の差に基づいて、生体に多様な影響をおよぼすと予想されるので、とりわけ生体に関連の深い化合物の水素が重水素あるいはトリチウムに置き変わったことによって生じる同位体効果を理論的あるいは実験的に評価することは非常に重要な課題である。

トリチウムの特有の挙動としては次のようなものが考えられる。すなわち、

- 1) 同位体交換反応
- 2) 同位体効果 (質量効果)
- 3) 放射性崩壊 (β線放出)
- 4) トリチウムの壊変に伴う反応
- 5) 反跳トリチウムの反応

などである。このうち、3) - 5) の効果は、もちろんトリチウムが放射性同位体であることに基づいているので、水素 (H) および重水素 (D) においては、観測されない現象である。しかしながら、トリチウムの壊変に起因する数々の効果も別にしても、水素の同位体はその質量差が大きいために、反応速度・熱力学的性質・分光学的性質等に顕著な変化が認められることが少なくない。このような質量差に基づいた同位体効果に関する研究は、H-D系については非常に広範囲にわたって数多くなされているが、水素あるいは重水素をトリチウムで置き換えたことによって生じる質量効果に関する研究、とりわけ同位体交換反応における同位体効果を扱った研究は、ごく少数の単純な水素化合物を除いて、理論的にも実験的にもほとんど行われていない。たとえば、Bigeleisen等は、水素ガス^{4), 5)}、メタンガス⁶⁾を対象にして蒸気圧における重水素およびトリチウムの同位体効果を実験的・理論的に評価し、Libby^{7), 8)}は、いろいろな同位体組成の水素ガスと水とを含む系における同位体交換反応の平衡定数を計算し、またBlackとTaylor⁹⁾は、次に示す同位体交換反応の平衡定数を実験的に決定した。



一方、より複雑な有機化合物を対象としたH(D)-T同位体交換反応に関する研究では、主として交換反応によるトリチウム標識化合物の合成という面からの報告が多い。^{10),11)} たとえば、1957年Wilzbach¹²⁾によって確立されたリコイル反応を利用したトリチウム標識有機化合物の合成法などはその代表的な例である。こうした標識化合物の合成あるいはトレーサー研究におけるトリチウムの利用の進展とは対照的に、基本的な有機化合物を対象としたH-D, H-T, あるいはD-T同位体交換反応における同位体効果に着目した系統的な研究は、ほとんど行われていないのが現状である。

そこで本研究は、カルボキシル基を持つ代表的な有機化合物であるギ酸・酢酸ならびにそれらのナトリウム塩を研究対象とし、分光学的手法により、これらの化合物の水素同位体交換反応における同位体効果ならびに溶液中における分子の動力学的同位体効果を理論的・実験的に評価することを目的として行われた。同位体交換反応における同位体効果の評価は、分子の振動スペクトルのデータを利用し、量子統計力学に基づいて振動の分配関数を算出することによってなされる。トリチウム化した化合物の基準振動数を直接実験から求めることは現段階では非常に困難であるので、この場合は問題としている分子のポテンシャル場を決定し、この場を用いて基準振動数を予測しなければならない。したがって、計算によって得られるトリチウム化合物の振動に関する分配関数の信頼性は用いたポテンシャル関数に強く依存することになる。そこで、本研究では、酢酸イオンを中心に種々の同位体置換化合物について赤外線吸収スペクトルの測定を常温ならびに低温(液体窒素温度)において行い、基準振動数を精確に決定し、これらの分光学的データを用いて分子内ポテンシャル関数を精度よく決定すべく検討を加えた。このように、ポテンシャル関数の内容を十分に吟味した後、種々のトリチウム化合物について基準振動数ならびに振動の分配関数を計算した。これらの分配関数の計算結果を用いて、ギ酸-酢

酸系における水素同位体交換反応の平衡定数の計算値が与えられる。一方、溶液中における動力学的同位体効果の評価は、核磁気共鳴における緩和時間の測定から得られる分子相関時間 τ_c と比較することによってなされる。核スピンの緩和時間から決定される分子相関時間は、それぞれの系に固有の値であり、分子運動の具体的様相に強く依存する物理量であるので、 τ_c は一般に凝縮相における分子の動力学的研究に強力な手法を提供する。しかしながら、 τ_c における同位体効果に着目した研究は少数の例¹³⁾⁻¹⁶⁾を除いて、ほとんど行われていない。本研究では、酢酸イオンおよび氷を対象物質として、炭素-13および重水素核の磁気緩和速度を測定し、これらの化合物の水素を重水素に置き換えたことによって生じる τ_c における同位体効果を実験的に評価した。

本研究で理論的あるいは実験的に得られた水素同位体効果に関する知見は質量効果に基づくものであり、トリチウムにおける環変効果は考慮されていない。しかしながら、本研究で得られる結果は、トリチウムの環変効果を質量効果からのずれという形で評価する上で重要な基準となりうるものと考えられる。以下1.2節で、分子振動スペクトル解析による同位体効果の算定方法、1.3節で核磁気緩和法による分子相関時間の決定方法の概要が述べられる。

1.2 分子振動スペクトル解析による同位体効果の算定方法

同位体置換による化合物の化学的性質の違い、あるいは安定度の違い(同位体効果)を理論的に解明し、予測するためには、量子統計論的な取り扱いが必要である。本節で述べられる同位体効果の算定法は気相における同位体効果の計算に対応するものであり、問題としている分子のポテンシャルエネルギーは同位体置換に依存しないものとしている。これは、Born-Oppenheimer 近似内での同位体効果の計算では、よい近似で成立する。これに対して、凝縮相における問題では、束縛された分子外自由度の座標に対する質量依存性を考慮した取り扱いが必要となってくる。したがって、凝縮相では問題としている分子のポテンシャルエネルギーは、一般に同位体置換に依存する。しかしながら、凝縮相における分子構造、分子運動あるいは分子間力に関する知識がいまだに不足しているので、固相・液相・気相を包括する統一的な理論に基づいて、このような同位体効果を評価することは現段階では不可能に近い。したがって、本節では、こうした統一的な理論に至る第一近似として、分子内振動の寄与のみを考慮した同位体効果の算定法を述べることにする。一般に、凝縮相における分子外(格子)振動の寄与は分子内振動の寄与に比べて小さいので、本節で述べる取り扱いにより、ある種の同位体交換反応の場合には、凝縮相においてもなおかなりよい近似で、その系の同位体効果を予測できるものと考えられる。

一般に、次のように表示される同位体交換反応



の平衡定数 K は、分子分配関数 Q を用いて次のように表わされる。

$$K = (Q_{AY} / Q_{A'Y}) / (Q_{AX} / Q_{A'X}) \quad (1.2)$$

ここで、 A 、 A' は注目している同位体、 X 、 Y はそれぞれと結合している化学種を示す。ある化合物の同位体に関する分配関数の比は 1) 分子の並進および回転に関する分配関数が古典的に扱える、2) 核スピンおよび電子の分配関数は考慮

しなるとすれば

$$\frac{S}{S'} \left(\frac{Q}{Q'} \right) = \left(\frac{M}{M'} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{I_a I_b I_c}{I'_a I'_b I'_c} \right)^{\frac{1}{2}} \prod_{i=1}^{3N-6} \sum_{v=0}^{\infty} \frac{\exp(-E_i^v/kT)}{\exp(-E_i^{v'}/kT)} \quad (1.3)$$

で与えられる。ここで P の記号は軽い同位体を含む化合物に対して行われ、 S は対称数、 Q は分子分配関数、 M は分子量、 I_a, I_b , および I_c は各々の回転主軸のまわりの慣性モーメント、 N は化合物を構成する原子の数、 E_i^v は振動に関するエネルギー固有値、 v は振動の量子数 $v = 0, 1, \dots$ 、 k は Boltzmann の定数、そして T は温度である。同位体交換反応の平衡定数を求める場合、同位体分配関数比を古典的定数で割った換算分配関数比を用いた方がよい。^{(17), (18)}

同位体分配関数比の古典的表現は

$$\left(\frac{Q}{Q'} \right)_{cl} = \left(\frac{M}{M'} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{I_a I_b I_c}{I'_a I'_b I'_c} \right)^{\frac{1}{2}} \prod_{i=1}^{3N-6} \frac{\nu_i^P}{\nu_i} \quad (1.4)$$

で与えられるので、換算分配関数比 (S/S') は次の形をとる。

$$\frac{S}{S'} f = \left[\frac{S}{S'} \left(\frac{Q}{Q'} \right) \right] / \left(\frac{Q}{Q'} \right)_{cl} = \prod_{i=1}^{3N-6} \frac{\nu_i}{\nu_i^P} \sum_{v=0}^{\infty} \frac{\exp(-E_i^v/kT)}{\exp(-E_i^{v'}/kT)} \quad (1.5)$$

ここで、エネルギー固有値は厳密には Schrödinger の波動方程式から決定されるが、これは、以下に述べるように、近似的に分子振動の問題を解く方法により得ることが出来る。

調和微小振動を仮定し、分子の運動を振動-回転の相互作用のない孤立した運動として考えると、分子振動問題は Wilson の GF 行列法によって完全に記述できる。⁽¹⁹⁾ すなわち、 N 原子分子の分子内ポテンシャルエネルギー V 、ならびに運動エネルギー T は $3N-6$ 個の分子内変位座標 R_i とそれらの共役運動量 P_i によって、次のように与えられる。

$$2V = \sum_{i,j}^{3N-6} f_{ij} R_i R_j \quad (1.6)$$

$$2T = \sum_{i,j}^{3N-6} g_{ij} P_i P_j \quad (1.7)$$

ここで、 f_{ij} は力の定数であり \mathbf{F} 行列の要素である。一方、 g_{ij} は Wilson の \mathbf{G} 行列の要素であり、原子の質量と分子の幾何学的考察とから求めることができる。このとき Hamiltonian は

$$H = T + V = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{3N-6} (g_{ij} P_i P_j + f_{ij} R_i R_j) \quad (1.8)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} (P_i^2 + 4\pi^2 \nu_i^2 Q_i^2) \quad (1.9)$$

ここで、 Q_i は基準座標、 P_i は基準座標に共役な運動量、そして ν_i は振動数である。Schrödinger の方程式は、ここで P_i の代りに $\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial Q_i}$ をおき

$$(T + V) \psi = E \psi \quad (1.10)$$

の形の微分方程式として得られる。ここで h は Planck の定数、 E は求める固有値、 ψ は求める固有関数である。(1.10) 式に (1.9) 式を代入すれば次のようになる。

$$\sum_{i=1}^{3N-6} \frac{\partial^2 \psi}{\partial Q_i^2} + \frac{8\pi^2}{h^2} \left(E - \sum_{i=1}^{3N-6} 2\pi \nu_i^2 Q_i^2 \right) \psi = 0 \quad (1.11)$$

$\psi = \psi_1(Q_1) \cdot \psi_2(Q_2) \cdot \dots \cdot \psi_{3N-6}(Q_{3N-6})$ によって変数分離すれば、おのおのの基準座標について、次の $3N-6$ 個の微分方程式が得られる。

$$\frac{\partial^2 \psi_i}{\partial Q_i^2} + \frac{8\pi^2}{h^2} (E_i - 2\pi \nu_i^2 Q_i^2) \psi_i = 0 \quad (1.12)$$

固有関数 ψ_i に対し物理的に考えられる条件として、有限、1価、連続という条件をとれば、振動に関するエネルギー固有値 E_i^v は

$$E_i^v = h \nu_i \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (1.13)$$

$$v = 0, 1, 2, \dots$$

で与えられる。ここで分子の基準振動数 ν_i は、(1.8)式から(1.9)式への交差項のない形に変換する際に必要十分条件として得られる次のような永年方程式から決定される。

$$|\mathbf{GF} - \lambda \mathbf{E}| = 0 \quad (1.14)$$

$$\lambda_i = 4\pi^2 \nu_i^2 \quad (i = 1, 2, \dots, 3N-6)$$

Born-Oppenheimer 近似内での同位体効果の計算では、分子内振動のポテンシャルエネルギー-表面が同位体置換によって変化しないという仮定を設けることができるので、 \mathbf{F} 行列は同位体に依存しない。したがって、(1.14)式から明らかのように、基準振動の同位体依存性は \mathbf{G} 行列の同位体依存性に帰することができる。すなわち同位体置換分子の基準振動数 ν_i' は同じ \mathbf{F} 行列を持つ次の永年方程式

$$|\mathbf{G}'\mathbf{F} - \lambda' \mathbf{E}| = 0 \quad (1.15)$$

$$\lambda'_i = 4\pi^2 \nu_i'^2 \quad (i = 1, 2, \dots, 3N-6)$$

から決定することができる。このようにして(1.14)、(1.15)式から得られる基準振動数を(1.13)式に代入し、さらに(1.5)式に代入すれば、換算分配関数比 (S/S') f は、

$$\frac{S}{S'} f = \prod_{i=1}^{3N-6} \frac{\nu_i}{\nu_i'} \sum_{v=0}^{\infty} \frac{\exp[-(v+\frac{1}{2})h\nu_i/kT]}{\exp[-(v+\frac{1}{2})h\nu_i'/kT]} \quad (1.16)$$

となる。ここで、 $0 < \exp[-h\nu_i/kT] < 1$ であるので、結局 (S/S') f は、次のように与えられる。

$$\frac{S}{S'} f = \prod_{i=1}^{3N-6} \frac{\nu_i}{\nu_i'} \cdot \frac{\exp(-h\nu_i/2kT)}{\exp(-h\nu_i'/2kT)} \cdot \frac{1 - \exp(-h\nu_i'/kT)}{1 - \exp(-h\nu_i/kT)} \quad (1.17)$$

したがって、(1.1) 式と同位体交換反応の平衡定数 K は、(1.17) 式を (1.2) 式に代入して、

$$K = (Q_{AY}/Q_{A'Y}) / (Q_{AX}/Q_{A'X}) \\ = (f_{AY}/f_{AX}) \times [(Q_{AY}/Q_{A'Y})_{cl} / (Q_{AX}/Q_{A'X})_{cl}] \quad (1.18)$$

となる。(1.4) 式および Teller - Redlich の種の法則²⁰⁾

$$\left(\frac{I_a I_b I_c}{I'_a I'_b I'_c} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{M}{M'} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{m'}{m} \right)^{\frac{3n}{2}} \cdot \prod_{i=1}^{3N-6} \frac{\nu_i}{\nu'_i} = 1 \quad (1.19)$$

を用いれば、

$$[(Q_{AY}/Q_{A'Y})_{cl} / (Q_{AX}/Q_{A'X})_{cl}] = 1 \quad (1.20)$$

となる。ここで、 m は問題としている同位体の質量、 n は交換する同位体の数である。したがって、(1.18) 式は次のようになる。

$$K = f_{AY} / f_{AX} \quad (1.21)$$

以上から、化学種 AX 、 $A'X$ の対称数の比 (S/S') が、 AY 、 $A'Y$ のそれに等しければ、同位体交換反応の平衡定数は (1.17) 式および (1.21) 式を用いて、基準振動数の知見のみから算出できることが明らかである。

ところで、水素同位体交換反応に対しては、回転の量子効果が無視できない場合がある。慣性能率の小さい分子の場合に、特にその効果は著しい。この場合には、(1.17) 式は次のようになる。

$$\frac{S}{S'} f = X(\sigma) \prod_{i=1}^{3N-6} \frac{\nu_i}{\nu'_i} \cdot \frac{\exp(-h\nu_i/2kT)}{\exp(-h\nu'_i/2kT)} \cdot \frac{1 - \exp(-h\nu_i/kT)}{1 - \exp(-h\nu'_i/kT)} \quad (1.22)$$

ここで $X(\sigma)$ は回転の補正項であり、次式で与えられる。

$$X(\sigma) = (Q_{\text{rot}} / Q_{\text{rot}, \sigma}) / (Q'_{\text{rot}} / Q'_{\text{rot}, \sigma}) \quad (1.23)$$

回転の分配関数を古典的な値で割った比, $Q_{\text{rot}} / Q_{\text{rot}, \sigma}$, の表現は種々のタイプの分子について Herzberg によって整理された。²¹⁾ たとえば, 非対称こま分子の場合, この比は近似的に次のように与えられる。²²⁾

$$\frac{Q_{\text{rot}}}{Q_{\text{rot}, \sigma}} = \exp(\sqrt{JAB} hc / 4RT) \left[1 + \frac{1}{12} \left(1 - \frac{\sqrt{JAB}}{C} \right) \frac{\sqrt{JAB} hc}{RT} + \frac{7}{480} \left(1 - \frac{\sqrt{JAB}}{C} \right)^2 \left(\frac{\sqrt{JAB} hc}{RT} \right)^2 + \dots \right] \quad (1.24)$$

ここで, A, B, C はそれぞれ回転主軸 a, b, c のまわりの回転定数, c は光速である。1例として, 本研究の対象物質の1つである酢酸イオンについて (1.24) 式を用いて回転の量子効果などの程度を調べるかを調べてみる。

回転定数 A, B , および C は

$$A = h / 8 \pi^2 c I_a \quad (1.25)$$

$$B = h / 8 \pi^2 c I_b \quad (1.26)$$

$$C = h / 8 \pi^2 c I_c \quad (1.27)$$

で与えられる。ここで, I_a, I_b , および I_c は, 分子の重心を原点とする適当な x, y, z 座標系で慣性テンソル (inertia tensor) \mathbf{I}_{xyz} を分子の幾何学的考察に基づいて求め, それを主軸 (a, b , および c 軸) 変換マトリックス \mathbf{T} を用いて $\mathbf{I}_{abc} = \tilde{\mathbf{T}} \mathbf{I}_{xyz} \mathbf{T}$ の形に対角化すれば容易に求めることができる。以上より, 酢酸イオンの分子構造パラメータとして, Wei 等²³⁾ および Chen 等²⁴⁾ のデータを引用し,

$$\text{CH}_3\text{COO}^- \text{ について, } A' = 39.768 \text{ m}^{-1}, B' = 33.734 \text{ m}^{-1}, C' = 18.914 \text{ m}^{-1}$$

$$\text{CD}_3\text{COO}^- \text{ について, } A = 36.957 \text{ m}^{-1}, B = 27.833 \text{ m}^{-1}, C = 16.906 \text{ m}^{-1}$$

という計算結果を得た。これらの値を(1.24)式に代入し、 $T = 300 \text{ K}$ とし、さらに(1.23)式に代入すると、

$$X(0) = 0.99997$$

となった。以上のように、本研究で対象としているような層格に炭素や酸素原子を含む分子量の比較的大きい有機化合物の場合、その慣性モーメントは大きいので同位体置換による回転分配関数の差は無視することができると見られる。したがって、本研究で取り扱う水素同位体交換反応においては、回転の効果は古典的であると見做し、一組の同位体化学種の分配関数比は振動項の比だけで表わすことができるものとする。

さて、実際に(1.21)式を用いて平衡定数を計算するには、同位体交換反応に関与するすべての化学種の分光学的データが必要である。しかしながら、対象とする分子が特殊な化合物であったりあるいは注目している同位体がまれである場合などは、必ずしも実測の基準振動数が得られるとは限らない。たとえば、水素同位体の場合、重水素置換した化合物の基準振動数は現在では比較的容易に測定できるが、トリチウムで置換した化合物の場合、トリチウム固有の基準振動数を実験的に観測することは、多くの場合困難である(基準振動数を観測するためには高濃縮の化合物が必要であること、トリチウムは放射性同位体であり仮に高濃縮化したとしても放射線自己分解を起しやすくなり精製等が困難になるなど)。このような場合には、基準分子の分光学的データから、力の定数 F を(1.14)式の根として計算し、得られた F を用いて、(1.15)式から同位体置換化合物の基準振動数を求める。しかしながら、代数的に力の定数を決定することは、たとえ決めようとする力の定数が振動数の数と等しい場合でも非常に複雑である。さらに分子が複雑な大きなものになると F 行列の非対角要素の数が増大になり、振動数から一義的に力の定数を求めることは不可能になる。そこで、 F 行列の要素を求めるには、振動数に何

か他のデータを含め用いるか、あるいは分子内ポテンシャル関数の表わし方に何らかの仮定を設けて \mathbf{F} 行列の要素の数を減らすことになる。利用しうるデータとしては、1) 同位体置換した分子の振動数 (\mathbf{F} 行列の要素は同位体置換した分子の場合も同じであるとする)、2) 遠心力歪定数、3) コリオリ定数等が考えられる。現在、最も広く用いられている方法は、できるだけ多くの同位体置換化合物について基準振動数を幅広く測定し、それらを最もよく再現する力の定数の組を最小自乗法によって決定する方法である。以下に、最小自乗法による力の定数の決定法の概要を述べる。²⁵⁾

いま、ここに n 個の基準振動数の観測値 $\tilde{\nu}^0 (\nu_1^0, \nu_2^0, \dots, \nu_n^0)$ があつたとする。この観測値にできるだけ近い計算値を与える k 個 ($k \leq n$) の力の定数を求める場合を考える。まず、もっとも適当と考えられる力の定数の第 1 推定値 $\tilde{\mathbf{K}}^I (K_1^I, K_2^I, \dots, K_k^I)$ を用いて基準振動数の計算を行う。このときの計算値を $\tilde{\nu}^I (\nu_1^I, \nu_2^I, \dots, \nu_n^I)$ とし、観測値と計算値との差を次の記号で表わす。

$$\Delta \nu_1^I = \nu_1^0 - \nu_1^I, \Delta \nu_2^I = \nu_2^0 - \nu_2^I, \dots, \Delta \nu_n^I = \nu_n^0 - \nu_n^I \quad (1.28)$$

$$\Delta \tilde{\nu}^I = \tilde{\nu}^0 - \tilde{\nu}^I \quad (1.28')$$

この $\Delta \nu$ の組から、力の定数 \mathbf{K}^I に補正值として加えるべき値 $\Delta \tilde{\mathbf{K}}^I (\Delta K_1^I, \Delta K_2^I, \dots, \Delta K_k^I)$ を求めるには次のようにする。いま、仮に補正した力の定数を $\tilde{\mathbf{K}}^{II} (K_1^{II}, K_2^{II}, \dots, K_k^{II})$ とし、これから計算される基準振動数を $\tilde{\nu}^{II} (\nu_1^{II}, \nu_2^{II}, \dots, \nu_n^{II})$ とする。最小自乗法で目的とするところは、次式で示される S の値を最小にすることである。

$$S = \sum_{i=1}^n \omega_i \left(\frac{\nu_i^0 - \nu_i^{II}}{\nu_i^0} \right)^2 \quad (1.29)$$

ここで、 ω_i は ν_i^0 の重みである。(1.29) 式をベクトル形式で表わすと、

$$S = (\tilde{\nu}^0 - \tilde{\nu}^{II}) \mathbf{W} (\nu^0 - \nu^{II}) \quad (1.30)$$

となる。ここで、 \mathbf{W} は $\omega_i / (U_i^0)^2$ を対角要素とする対角行列である。ここで、もし力の定数が \mathbf{K}^I の近くで少し変わったときに、振動数の計算値が直線的に変わるものとするれば、

$$\nu^{\text{II}} - \nu^I = \mathbf{J}^I (\mathbf{K}^{\text{II}} - \mathbf{K}^I) \quad (1.31)$$

となる。ただし、 \mathbf{J}^I はヤコビアン (Jacobian) 行列であり次式で定義される。

$$\mathbf{J}^I = \begin{bmatrix} \frac{\partial \nu_1^I}{\partial K_1^I} & \frac{\partial \nu_1^I}{\partial K_2^I} & \cdots & \frac{\partial \nu_1^I}{\partial K_R^I} \\ \frac{\partial \nu_2^I}{\partial K_1^I} & \frac{\partial \nu_2^I}{\partial K_2^I} & \cdots & \frac{\partial \nu_2^I}{\partial K_R^I} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \frac{\partial \nu_n^I}{\partial K_1^I} & \frac{\partial \nu_n^I}{\partial K_2^I} & \cdots & \frac{\partial \nu_n^I}{\partial K_R^I} \end{bmatrix} \quad (1.32)$$

したがって、

$$\nu^0 - \nu^{\text{II}} = \nu^0 - \nu^I + \nu^I - \nu^{\text{II}} = \Delta \nu^I - \mathbf{J}^I \Delta \mathbf{K}^I \quad (1.33)$$

となるから、(1.30)式は次のようになる。

$$S = (\Delta \tilde{\nu}^I - \Delta \tilde{\mathbf{K}}^I \tilde{\mathbf{J}}^I) \mathbf{W} (\Delta \nu^I - \mathbf{J}^I \Delta \mathbf{K}^I) \quad (1.34)$$

$\Delta \mathbf{K}^I$ をいろいろと変えて S の値を最小にするには、 S を $\Delta \mathbf{K}^I$ で微分して 0 とおけばよいか

$$\tilde{\mathbf{J}}^I \mathbf{W} \mathbf{J}^I \Delta \mathbf{K}^I = \tilde{\mathbf{J}}^I \mathbf{W} \Delta \nu^I \quad (1.35)$$

となる。(1.35)式は $\Delta \mathbf{K}^I$ の要素について連立常元一次方程式であるから、これを解いて $\Delta \mathbf{K}^I$ を求めれば、力の定数の第 2 推定値は

$$\mathbf{K}^{\text{II}} = \mathbf{K}^I + \Delta \mathbf{K}^I \quad (1.36)$$

から求められる。以上の操作を繰り返して、 S の値を最小にするような力の定数の組を決定する。

1.3 核磁気緩和法による分子相関時間の決定方法

溶液中における分子運動の具体的様相は多種多様であり、またその運動は広い周波数領域にわたっている。たとえば、分子は粘性のあまり高くない液体の中では、1つの運動状態に平均して約 10^{-12} s位の間止まっているものである。この程度の時間が経過すると分子衝突によって、分子はその運動状態を変えることになる。このような液体中のランダムな分子衝突は分子の回転運動と並進運動とを時間とともにランダムに変化させる要因となる。もし、分子が 10^{-12} sの間、ある運動状態に存続すれば、その分子の運動は $0 \sim 10^{12}$ Hzの間の周波数成分をもつものと考えてよい。このような溶液中での多様な分子の運動を定量的に記述するためには、周波数領域における対応するスペクトル密度を用いる必要がある。スペクトル密度は、スペクトル密度関数 $J(\omega)$ によって定量的に記述することができる。 $J(\omega)$ は、フーリエ変換によって時間領域の関数 $K(\tau)$ に関連づけられる。

$$J(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} K(\tau) \exp(-i\omega\tau) d\tau \quad (1.37)$$

$K(\tau)$ は、空間における分子の位置や配向あるいは分子の運動過程の時間依存性を記述する一群の $q(t)$ の自己相関関数である。 $K(\tau)$ は次式のように、時刻 t と $(t+\tau)$ における関数 $q(t)$ の値の間の相関を規定する。

$$K(\tau) \equiv \langle q(t) q^*(t+\tau) \rangle \quad (1.38)$$

ここで、 q^* は q の複素共役であり、 $\langle \rangle$ は分子の集団についての平均つまり集団平均を示している。相関関数 $K(\tau)$ は、分子運動の位相記憶時間または相関時間(τ_c)に関係しており、時間とともに減少し、次式のような関数形で表現することができる。²⁶⁾

$$K(\tau) = K(0) \exp(-|\tau|/\tau_c) \quad (1.39)$$

ここで、 $K(0)$ は $\tau=0$ における K の値であり、 τ_c は $K(\tau)$ の時間変化を性格づける相関時間である。いま、巨視的には非常に小さいが微視的な尺度では大きいある時間 τ^* を考えた場合——つまり $\tau^* \gg \tau_c$ の場合——(1.39)式が与えられるように $K(\tau) \approx 0$ となる。これは、言い換えれば、 τ^* 時間内に起こる分子衝突により、分子はその時間以前の記憶を失ったことを意味し、この場合には $g(t)$ と $g(t+\tau^*)$ との間には相関がないのである。もし、短時間に $K(\tau)$ が 0 に減少するとすれば、これは問題としている分子運動が短い相関時間 τ_c で特性づけられていること、換言すれば、その運動は早く、分子は短時間に過去の運動の記憶を失うことを意味するのである。このように、相関時間 τ_c はそれぞれの系に固有の値であり、溶液中における分子運動の具体的様相に強く依存する物理量であるので、これを精度よく測定することは、液体における分子運動の研究において極めて重要となる。

本節では、核磁気緩和法による分子相関時間 (τ_c) の決定方法について述べる。以下 a) 項で、磁場中における核スピンの挙動について、b) 項で、スピナー-格子緩和時間 (T_1) の測定方法についての概略を述べ、そして、最後に c) 項で、スピナー-格子緩和時間と分子相関時間とを結びつける式の紹介がなされる。

a) 磁場中における核スピンの歳差運動

静磁場 (H_0) 中に核スピン $\frac{1}{2}$ を含む試料をおくと、核のもつ磁気モーメントには、 H_0 によるトルクが働くので、核は Larmor 周波数として知られる一定の周波数 ω_0 で磁場の方向のまわりに歳差運動を行う：

$$\omega_0 = \gamma H_0 \quad (1.40)$$

ここで、 γ は問題としている核の磁気回転比である。

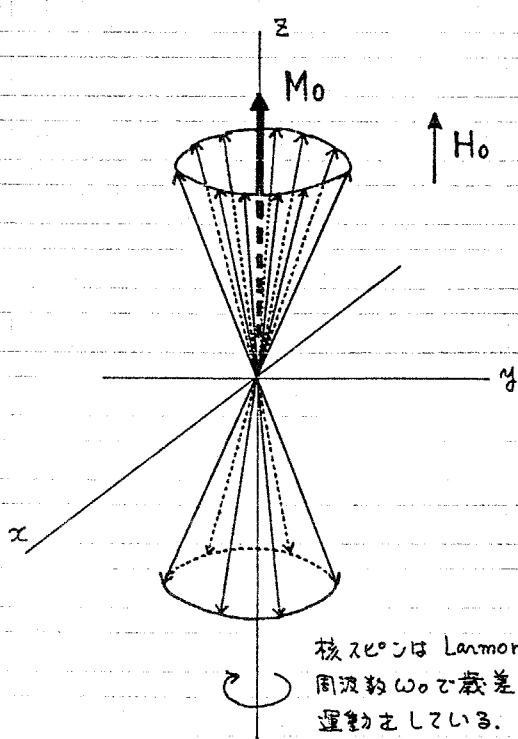


図 1.1 静磁場 H_0 中におけるスピンの核の動き。

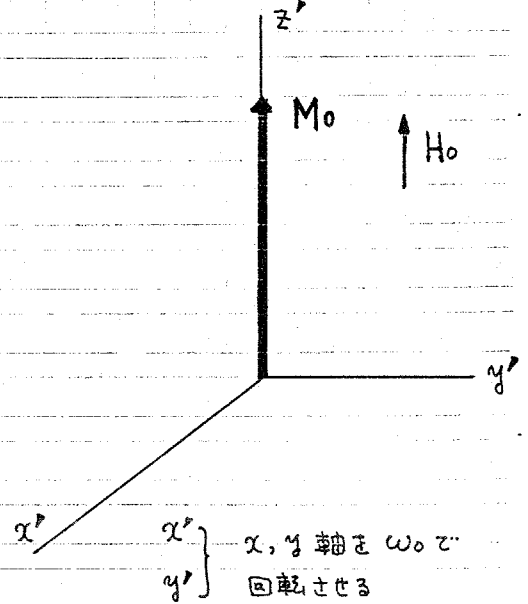


図 1.2 回転座標系での静磁場 H_0 中におけるスピンの核の動き。

図 1.1 は、静磁場 H_0 中における核スピンの核のモーメントの集団歳差運動を示している。 Boltzmann 分布では低い方のエネルギー状態に分布がたよるから、熱平衡においては、磁場方向を向いた核の方がわずかに Boltzmann 過剰となっており、その結果、 z 方向に正味の巨視的磁化 M_0 を生じる。多くの NMR (nuclear magnetic resonance) 現象を簡単に視覚化するためには、図 1.1 に示したような静止座標系 (実験室系) を用いるよりは、磁気モーメントの歳差運動と同じ方向で H_0 のまわりに ω_0 で回転する座標系を基準にする方がはるかに便利である。静磁場 H_0 中の核の運動をこのような回転座標系を用い

て表わすと、核は見かけ上歳差運動をせず、図1.2に示すように、 H_0 と同一方向に磁化ベクトル M_0 を生じる。NMRの対象となるのは、検出コイル内にある、この巨視的磁化ベクトル M_0 である。 H_0 の方向(z軸方向)に生じる磁化ベクトルの成分を縦方向の成分、 H_0 と垂直な面(x-y平面)に生じる成分を横方向の成分とよぶ。NMR信号は、磁化ベクトルの横成分によってx-y面において検出コイルに誘起される電流である。熱平衡の状態、つまり図1.2に示される状態では、磁化ベクトルの横成分は0であるので、NMR信号は観測されない。いま静止座標系(図1.1)のx軸にそって、共鳴周波数 ω_0 でラジオ波パルスを照射すると、回転座標系では x' 軸にそって静磁場 H_1 を加えたことになる(図1.3)。この時、 M_0 は H_1 によって、周波数 ω で x' 軸のまわりを歳差運動をする：

$$\omega = \gamma H_1 \quad (1.41)$$

ラジオ波パルスの照射時間を t_p とすれば、 M_0 は θ だけ回転する：

$$\theta = \gamma H_1 t_p \quad (1.42)$$

したがって、パルス持続時間を調節することにより、図1.4に示すように M_0 を y' 軸方向に、あるいは $-z'$ 軸方向に向けることができる。それぞれに対応する

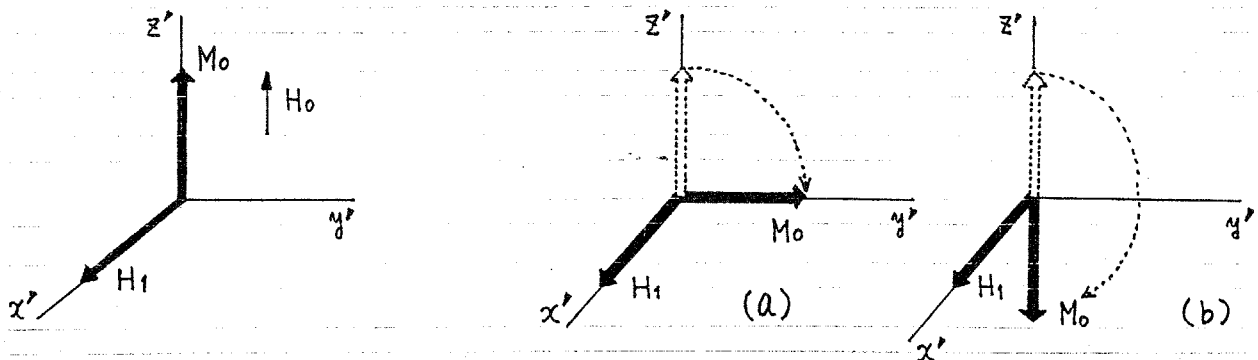


図1.3 回転座標系での平衡

磁化ベクトル M_0 .

H_1 : ラジオ波磁場

H_0 : 静磁場

図1.4 (a) 90° パルス, (b) 180° パルス後の

磁化ベクトル M_0 の向き.

パルスは 90° パルス, 180° パルスと呼ぶ。

b) スピン-格子緩和時間 (T_1) の測定方法

前項で述べたように, x' 軸方向からラジオ波パルスを照射すると, 熱平衡にあった M_0 は x' 軸のまわりを歳差運動するので, 磁化ベクトルの横成分が生じ, NMR 信号が観測される。ここで 90° パルスを使用した場合, 信号強度は最大, 180° パルスを使用した場合には信号強度は 0 になるはずである。いずれにしても, このような状態は熱平衡状態ではないので, ラジオ波パルスの照射が取り除かれた後, 磁化ベクトル M_0 は時間とともに変化するはずである。このとき, 縦成分が熱平衡に復帰する過程を縦緩和, その時定数を縦緩和時間またはスピン-格子緩和時間 T_1 とよぶ。縦成分の熱平衡への復帰の過程は多くの場合, 次の Bloch の方程式に従うことが知られている。^{27), 28)}

$$\frac{dM_z(t)}{dt} = -\frac{M_z(t) - M_0}{T_1} \quad (1.43)$$

ここで, $M_z(t)$ は時刻 t における z 軸方向の磁化ベクトルの成分である。

T_1 の測定として, 最もよく用いられるのは, inversion-recovery 法^{29), 30)} である。これは, 180° - t - 90° パルス系列を用いる方法である。まず, 180° パルスを用い, 図 1.5-(a) に示すように熱平衡にあった M_0 を正の位置から負の位置に逆転させる。次にある時間 t をおき, その間に部分的に緩和を起こさせた後 90° パルスをかけると (図 1.5-(b)), 磁化は y' 軸に沿って向く (図 1.5-(c), 磁化が y' の正・負のどちらの方向に向くかは t の長さに依存する。)。この時, 観測される信号は時刻 t における z 軸方向の磁化ベ

クトルの成分 $M_z(t)$ に相当するとみなせる ((b) および (c) を参照, H_1 の照射時間はごく短いため, (b) から (c) に移る間に起きる核スピンの緩和は無視できる.).

この実験を種々の t の値について繰り返す, 各 t について $M_z(t)$ を測定する. $M_z(t)$ の熱平衡への回復の過程は (1.43) 式で表わすことができるので, $t=0$ の時の磁化ベクトルの縦成分を M_0' , $t=\infty$ の時のそれを M_0 (熱平衡時の磁化ベクトル) として, (1.43) 式を解けば,

$$M_z(t) = M_0 + (M_0' - M_0) \exp(-t/T_1) \quad (1.44)$$

となる. (1.44) 式から明らかのように, $M_z(t)$ の熱平衡への回復の過程は単一指数関数曲線で表わすことができる. 通常, 実測の $M_z(t)$ をもとめてよく再現するように, (1.44) 式に含まれる M_0 , $(M_0' - M_0)$, および T_1 を最小自乗法により決定する.

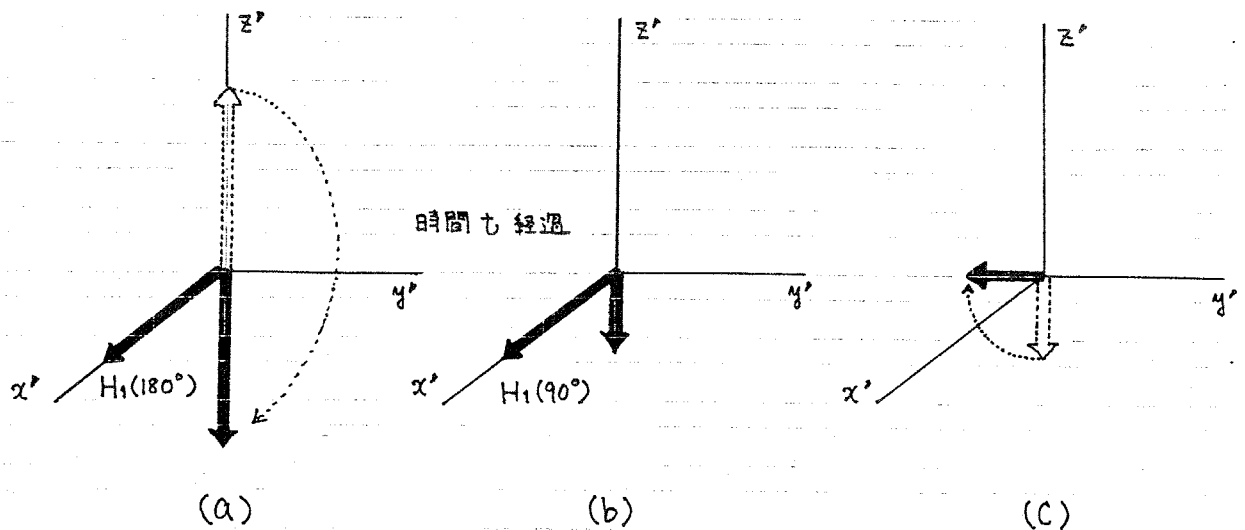


図 1.5 inversion-recovery 法で各パルスをかいた後の磁化ベクトルに対する影響.

C) スピン-格子緩和時間と分子相関時間との関係

スピン-格子緩和時間 T_1 は、ラジオ波照射を取り除いた後に磁化ベクトルの縦成分が熱平衡に復帰する過程の時定数である。縦成分の変化は、スピン系全体としてのエネルギー変化に対応しているので、磁化ベクトルが緩和し、エネルギー移動を起こすためには、核スピンと直接相互作用する何らかの自由度（格子系と呼ばれる）が必要である。さらに、この格子系は、分子のランダムな運動によって、励起した核の近傍に微視的な揺動磁場を作るものでなければならぬ。したがって、もし、分子の相関時間 τ_c が適当な値をとると、分子運動が共鳴周波数 ω_0 のところに大きなフーリエ成分をもつことになり、その結果、緩和はもっとも効果的に起ると期待できる。しかしながら、もし、 τ_c が長すぎたりあるいは短すぎたりすれば、 ω_0 でのフーリエ成分はずっと小さくなるので、緩和速度は小さくなるであろう。以上のことを念頭におけば、緩和速度 $1/T_1$ は次のように書くことができる。³¹⁾

$$\frac{1}{T_1} = E^2 \times J(\omega_0) \quad (1.45)$$

ここで、 E はスピン系と格子系との間のエネルギー移動を起こすための相互作用の大きさである。一方、 $J(\omega_0)$ は周波数領域におけるスペクトル密度関数であり、注目している分子運動に共鳴周波数 ω_0 に相当する周波数成分がどれ位含まれているかを示す量である。 $J(\omega_0)$ は時間領域の相関関数 $K(\tau)$ と (1.37) 式のように、フーリエ変換で結びつけられ、分子の相関時間 τ_c と密接な関係にある物理量である。このように、スピン系は格子系との間で ω_0 の大きさのエネルギーのやりとりを行い、これによって緩和して行く。さて、核スピン系における緩和機構として有効に働く相互作用としては、どのようなものが考えられるのであろうか。原理的には、共鳴核の近傍に微視的な揺動磁場を作り出

すようなものであれば、どのような相互作用であっても、緩和機構となる可能性はあるが、一般には、次に示す5種類の相互作用(機構)を考慮すれば充分である。³²⁾ すなわち、

(i) 双極子-双極子相互作用 (DD)

(ii) 核四極子相互作用 (Q)

(iii) スピン-回転相互作用 (SR)

(iv) 化学シフトの異方性に基づく相互作用 (CSA)

(v) スカラ-結合相互作用 (SC)

である。一般に、スピン系において観測される緩和時間は、異なる緩和機構の寄与の和から成り立っており、次のように表現できる。

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_1(DD)} + \frac{1}{T_1(Q)} + \frac{1}{T_1(SR)} + \frac{1}{T_1(CSA)} + \frac{1}{T_1(SC)} \quad (1.46)$$

実測される緩和時間を分子の動的性質と関連づけるためには、(1.46)式の右辺の各項を分離し、おのおのの項の相対的寄与を正確に見積もらなければならぬ。したがって、緩和時間から、分子相関時間 τ_c を精度よく求めるためには、緩和の機構が、できるだけ単純な核を研究対象として選ぶのがよい。このような目的に適した代表的な核として、炭素-13、重水素、酸素-17などが上げられる。プロトン化した炭素-13核の場合、その緩和の機構は、 $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ 双極子-双極子相互作用(DD)に基づく項が支配的である。一方、重水素や酸素-17核などのようにスピンの絶対値が1より大きい核は核四極子を有し、核の位置における電場こう配と相互作用する。この場合、緩和の機構は、核四極子相互作用(Q)に基づく項が支配的に存る。ここで、これらの緩和機構が、いずれも分子内相互作用に基づくものであることには注目しなければならない。これに対して、たとえば、プロトンの場合、その磁気回転比が大きいので、分子内のみならず分子間での双極子-双極子相互作用に基づく項も、その緩和の機構に寄与する。

この分子間相互作用に基づく項を正確に見積もることは、多くの場合、容易ではないので、プロトンの緩和時間から τ_c を精度よく決定するには限界があると考えられる。本項では、分子の動力学的性質を研究する上で実用的であると考えられる核 (^{13}C , ^2H , ^{17}O など) を想定し、双極子-双極子相互作用および核四極子相互作用による緩和の表式を以下に与える。

いま、2つのスピン $\frac{1}{2}$ の核 (I, S) を考え、これらの核の間の相互作用を E_{DD} とすれば、 $T_1(DD)$ は、よく知られた次のような表式で与えられる。³²⁾

$$\frac{1}{T_1(DD)} = E_{DD}^2 \times J(\omega_0) \quad (1.47)$$

$$E_{DD}^2 = \frac{\mu_0^2}{80\pi^2} \cdot \frac{\hbar^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2}{r_{IS}^6} \quad (1.48)$$

$$J(\omega_0) = \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \quad (1.49)$$

ここで、 μ_0 は真空の透磁率、 \hbar はプランクの定数 (h) を 2π で割ったもの、 γ_I, γ_S は、それぞれ I 核、S 核の磁気回転比、 r_{IS} は2つのスピン間の距離、 ω_0 は共鳴周波数、 τ_c は分子相関時間である。通常の溶液では、 τ_c は 10^{-12} s のオーダーであり、また ω_0 は MHz のオーダーであるので、多くの場合、

$$\omega_0 \tau_c \ll 1 \quad (1.50)$$

が成立する。このような場合を、*extremely narrowing case* と呼ぶ。この場合、(1.47) 式は簡単に次のようになる。

$$\frac{1}{T_1(DD)} = \frac{\mu_0^2}{16\pi^2} \cdot \frac{\hbar^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2}{r_{IS}^6} \cdot \tau_c \quad (1.51)$$

ここで、注目したいのは、緩和速度は r_{IS}^{-6} に比例することである。いま I を ^{13}C

S を 1H とし、 ^{13}C の緩和を考えた場合、その緩和速度は相互作用しうるスピンの距離のマイナス6乗に比例するから、事実上問題となる相互作用は直接 ^{13}C と結合している 1H との相互作用だけである。一般に、炭素は分子の骨格を構成する元素の一つであるので、分子間相互作用による影響は、プロトンの場合と比較すれば、かなり小さくなるものと考えられる。これは、注目している炭素核と他分子中のスピンを持つ核との距離が、一般的に言って、長いからである。さらに ^{13}C の γ は、プロトンのそれの約 $1/4$ 程度の大きさであるので、同じ核間距離を仮定したとしても、分子間相互作用の影響は、 ^{13}C では 1H の場合に比べて $1/16$ 程度に減じられる(1.51)式参照)。したがって、プロトン化した ^{13}C の緩和時間を測定することにより、(1.51)式を用いて、分子相関時間 τ_c を精度よく決定することができる。

同様に、核四極子を有するスピン I の核の場合、 $\omega_0 \tau_c \ll 1$ の条件下で、 $T_1(Q)$ は次式で与えられる。³²⁾

$$\frac{1}{T_1(Q)} = \frac{3(2I+3)}{40I^2(2I-1)} \cdot \left(1 + \frac{\delta^2}{3}\right) \cdot \left(\frac{e^2 Q \eta}{h}\right)^2 \cdot \tau_c \quad (1.52)$$

ここで、 e は電荷、 Q は核四極子モーメント、 η は電場こう配、そして δ は非対称パラメータである。なお $(e^2 Q \eta / h)$ は核四極子結合定数と呼ばれる。一般に、核四極子緩和は、極めて有効な緩和機構であるため、四極子核の緩和時間を測定することにより、もし δ 、 $(e^2 Q \eta / h)$ を独立に決定することができれば、分子相関時間 τ_c を間違いなく求めることが可能となる。

第1章の文献

- 1) Alvarez, L. W.; Cornog, R. Phys. Rev. 1939, 56, 613.
- 2) Alvarez, L. W.; Cornog, R. Phys. Rev. 1940, 57, 248.
- 3) Alvarez, L. W.; Cornog, R. Phys. Rev. 1940, 58, 197.
- 4) Bigeleisen, J. J. Chem. Phys. 1963, 35, 60.
- 5) Bigeleisen, J. J. Chem. Phys. 1963, 39, 769.
- 6) Bigeleisen, J.; Cragg, C. B.; Jeevanandam, M. J. Chem. Phys. 1967, 47, 4335.
- 7) Libby, W. F. J. Chem. Phys. 1943, 11, 101.
- 8) Libby, W. F. J. Chem. Phys. 1949, 15, 339.
- 9) Black, J. F.; Taylor, H. S. J. Chem. Phys. 1943, 11, 395.
- 10) Buncl, E.; Lee, C. C. (Ed.): "Isotopes in Organic Chemistry", Vol. 4, Chap. 1, P. 6~13. (1978),
Elsevier Sci. Publ. Co., Amsterdam, Oxford, New York.
- 11) Evans, E. A.: "Tritium and its Compounds", (2nd Ed.), Chap. 4, P. 239~318 (1974),
Butterworths, London.
- 12) Witzbach, K. E. J. Amer. Chem. Soc. 1957, 79, 1013.
- 13) Bjorholm, T.; Jacobsen, J. P. J. Magn. Reson. 1980, 39, 237.
- 14) Spiess, H. W.; Schweitzer, D.; Idaeberlen, U. J. Magn. Reson. 1973, 9, 444.
- 15) Leipert, T. K.; Noggle, J. H.; Grillen, K. T. J. Magn. Reson. 1974, 13, 158.
- 16) Jacobsen, J. P.; Schaumburg, K. J. Magn. Reson. 1977, 28, 191.
- 17) Urey, H. C. J. Chem. Soc. 1947, 562.
- 18) Bigeleisen, J.; Mayer, M. G. J. Chem. Phys. 1947, 15, 261.
- 19) Wilson Jr, E. B.; Decius, J. C.; Cross, P. C. "Molecular Vibrations", McGraw-Hill:
New York, 1955.
- 20) Redlich, O. Z. Physik. Chem. 1935, B28, 371.
- 21) Herzberg, G. "Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", Van Nostrand:
New York, 1955; Chapter 5.
- 22) Gordon, A. R. J. Chem. Phys. 1934, 2, 65.

- 23) Wei, K.T.; Ward, D.L. *Acta Crystallogr., Sect. B*, 1977, 33, 522.
- 24) Chen, D.M.; Reeves, L.W.; Tracey, A.S.; Tracey, M.M. *J. Amer. Chem. Soc.* 1974, 96, 5349.
- 25) Mann, D.E.; Shimanouchi, T.; Meal, J.H.; Faro, L. *J. Chem. Phys.* 1957, 27, 43.
- 26) Doob, J.L. *Ann. Math. Statistics* 1944, 15, 229.
- 27) Bloch, F. *Phys. Rev.* 1946, 70, 460.
- 28) Bloch, F.; Hansen, W.W.; Packard, N. *Phys. Rev.* 1946, 70, 474.
- 29) Vold, R.L.; Waugh, J.S.; Klein, M.P.; Phelps, D.E. *J. Chem. Phys.* 1968, 48, 3831.
- 30) Freeman, R.; Hill, H.D.W.; Kaptein, R. *J. Magn. Reson.* (1972), 2, 82.
- 31) Farrar, T.C.; Becker, E.D. "Pulse and Fourier Transform NMR." Academic Press: New York, 1991.
- 32) Abragam, A. "The Principles of Nuclear Magnetism", Oxford University Press: London 1961;
Chapter 8.

第2章 甘酸ナトリウムおよび甘酸単量体の分子振動解析ならびに換算分配関数比の計算

2.1 緒言

2.2 甘酸ナトリウムおよびその重水素化合物の赤外線吸収スペクトルの測定

2.3 甘酸イオンの分子振動解析ならびに分子内ポテンシャル関数の決定

2.4 甘酸イオンの水素同位体交換に関する換算分配関数比の計算

2.5 甘酸単量体の基準振動解析ならびに水素同位体交換に関する換算分配関数比の計算

2.6 結論

2.1 緒言

ギ酸およびギ酸イオンは、もともと単純なカルボン酸とそのイオンである。それらの振動スペクトルに関する研究は、これまでに幅広く行われてきた。

ギ酸ナトリウムの赤外線吸収スペクトルの測定は1960年代までに多くの研究者¹⁾⁻⁸⁾によってなされてきたが、報告されたスペクトル線の帰属、測定値は互いに一致しなかった。一方、ギ酸イオンの基準振動解析は、Thomas⁹⁾、Miyazawa¹⁰⁾、およびJohansen¹¹⁾によって行われたが、いずれも、当時得られた測定値の信頼性が低いこと、実測データの数が不足していること等のために、信頼できる力の定数の決定にまでは至らなかった。最近、SpinnerとRowe¹²⁾は10種類のD、¹³C、および¹⁸Oで置換した同位体的に異なるギ酸ナトリウムの赤外線吸収スペクトルの測定を行ない、38の基準振動数を報告した。KiddとMantsch¹³⁾は、4種類のDおよび¹³Cで置換したギ酸ナトリウムの赤外線吸収スペクトルおよびラマンスペクトルの測定を行い、実測の基準振動数をもっともよく再現する力の定数の組を決定した。本研究では、HCOONaおよびDCOONaの赤外線吸収スペクトルの測定をKBr錠剤法により行い、Spinner等¹²⁾およびKidd等¹³⁾によって報告された¹³Cおよび¹⁸O同位体置換化合物の基準振動数の実測のデータを、できるだけ多く加え、最小自乗法によりギ酸イオンの分子内ポテンシャル関数を決定した。本研究で用いた座標系は、Kidd等の用いた座標系とは異なり、余分の座標(redundant coordinate)を予め取り除いたものを用いたので、個々の分子内座標それぞれに対応する物理的に意味のはっきりした力の定数の組を決定できた。これに対して、Kidd等の決定した力の定数のうち、余分の座標(redundant coordinate)の関係する力の定数は個々に決定することができないので、これらの線型結合の形でのみ報告された。さらに本研究では、以前の研究であいまいにされていたHCOO⁻の

1360 cm^{-1} 付近に接近して現われる2つの基準振動の振動数を正確に決定するために、同位体希釈によるスペクトルの測定も行った。すなわち、 HCOONa を DCOONa で同位体的に色々な割合で希釈することにより、重なり合っていたこの2つの吸収帯を分離することに成功した。本研究で決定された力の定数の組を用い、基準振動解析により、トリチウム化したギ酸イオン (TCOO^-) の基準振動数の予測を行った。この計算値と、 HCOONa および DCOONa の基準振動数の実測値とを用い、水素同位体交換に関する換算分配関数比の計算を行った。

一方、ギ酸単量体の気相における赤外線吸収スペクトルの測定は、Milliken 等¹⁴⁾、Miyazawa 等¹⁵⁾、および Hisatsune 等¹⁶⁾ によって行われた。ギ酸単量体の基準振動解析は、Nakamoto 等¹⁷⁾、Brooks 等¹⁸⁾、Susi 等¹⁹⁾、および Fukushima 等²⁰⁾ によってなされた。これら気相での赤外線吸収スペクトルでは、吸収帯の線幅が広がり、それらが互いに重なり合う場合があること、さらに少量の二量体の吸収線が同時に観測されることなどの理由から、信頼性の高い基準振動数を決定することが困難であった。さらに、実測データの不足のために、報告されているギ酸単量体のポテンシャル場の妥当性が十分に議論されていない。これらの理由により、ギ酸単量体の基準振動の帰属には、あいまいな点が多く残されていた。Redington²¹⁾ は、この問題を解決するために、Williams²²⁾ による窒素マトリックス法による低温測定に代り、Ne マトリックス内で単量体として孤立した24種類のD, ^{13}C , および ^{18}O で置換した同位体的に異なるギ酸の赤外線吸収スペクトルの測定を行った。さらに、観測した163の基準振動数を用いて、最小自乗法により、これらの振動数をもっともよく再現する力の定数の組を決定した。Redington によって報告されたギ酸単量体の力の定数の妥当性は、Ha 等²³⁾ および Bock 等²⁴⁾ の量子化学計算による結果との比較によっても十分に受け入れられるようになった。そこで、本研究では、Redington によって報告されたこの力の定数の組を用いて、基準振動解析により、トリチ

う4化したギ酸単量体 (TCOOH , HCOOT , TCOOD , DCOOT , および TCOOT) の基準振動数の予測を行い, 水素同位体交換に関する換算分配関数比の計算を行った。

2.2 ギ酸ナトリウムおよびその重水素化合物の赤外線吸収スペクトルの測定

1) 試薬ならびに試料調製方法

ギ酸ナトリウム HCOONa (試薬特級, 小宗化学薬品), DCOONa (99 atom% D, Merck Sharp and Dohme Canada), および粒径を 250メッシュ以下に整えた KBr (Spurapur 試薬, E. Merck Darmstadt) の粉末を真空下 110℃で 120時間乾燥した。同位体希釈実験には, HCOONa および DCOONa を適当量秤量し, それを水に一度溶解した後, 上記と同じ条件下で十分に乾燥させたものを試料として用いた。試料は通常約 1mg を正確にメノウ乳鉢上に秤量し, これを乾燥 Ar 雰囲気下でよく粉砕し, 次いで試料 1mg に対して KBr が 100mg になるように少量ずつ KBr 粉末を加えよく混合した。試料の混合が不十分であると状態のよいスペクトルが測定できないので, 混合には少なくとも 60分間の時間を要させた。試料の濃度は必要に応じて増減させた。このようにして調製された試料 100mg を正確に秤量し, 錠剤成形器 (日本分光社製) を用いて真空下で $500 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ の圧力を 15分間かけて, 直径 10mm のペレットを製作した。

b) 測定器換おびに測定条件

赤外線吸収スペクトルの測定は、すべて日本分光社製モデル DS 701 G を用いて 4000 cm^{-1} から 300 cm^{-1} の波数範囲にわたって、スリットプログラム 5 (分解能 $1.0 - 2.4\text{ cm}^{-1}$) の条件で行った。吸収波数を正確に決定するために、波数のスケール、吸光度のスケールを必要に応じて拡大した。同一の記録紙上に、波数領域に応じて H_2O (気体)、 NH_3 、 CO_2 、 HCl 、および DCl の振動-回転スペクトルの記録を行い、それらの吸収帯の標準波数²⁵⁾を用い、波数の校正を行った。波数の校正は測定のためごとに少なくとも4回行い、その平均値を基準振動数として採用した。

c) 結果

HCOONa および DCOONa の赤外線吸収スペクトルをそれぞれ図 2.1、2.2 に示す。図中で、 ν は基準振動に相当する吸収帯を示す。基音の倍音あるいは結合音等による吸収帯も高波数領域で観測されている。 3600 cm^{-1} 付近の吸収帯は少量の水による吸収である。図 2.1 から明らかなように、 ν_2 と ν_6 とは互いに重なり合い、この条件下では、それらの振動数を正確に決定することはできなかった。そこで、同位体希釈による測定を行った。 HCOONa の少量を、 DCOONa の中に混合することにより、 ν_2 と ν_6 とが分離観測できることは、すでに図 2.2 で予期されている。図 2.2 のスペクトルは DCOONa 99% + HCOONa 1% の試料について得られたものであるが、この図で ν_2 の吸収帯の少し高波数側に現われている 2 本の小さな吸収帯は、1% 含まれている HCOONa の ν_2 および ν_6 による吸収であると考えられる。このことを実証するために、

→ HCOONa が DCOONa の中に 3%, 6%, 10%, および 20% 含まれる試料を用
 意し, それらの吸収スペクトルの測定を行った。その結果を図 2.3 に示す。

DCOONa 99% + HCOONa 1% および HCOONa 100% の試料のスペクトルも比較
 のために合わせて図 2.3-(a), (f) にそれぞれ示す。図 2.3 から明らかによ
 うに, HCOONa の ν_2 と ν_6 は HCOONa の組成比が増大するにつれて強度を増し
 さらには分解能が悪くなることがわかる。以上より, HCOONa の ν_2 および ν_6
 は DCOONa による同位体希釈により分離されることがわかり, その吸収波数を
 正確に決定することができた。なお, 1% HCOONa は, 入手した出発物質
 DCOONa の不純物としての HCOONa である。

2.3 ギ酸イオンの分子振動解析ならびに分子内ポテンシャル関数の決定

本節での振動解析はギ酸イオン分子が C_{2v} の対称性を有するものとして行
 われた。また, 同位体置換により分子構造パラメータ - および分子内ポテンシ
 ャル場が変わらないものと仮定した。なおギ酸ナトリウムのナトリウムはイオ
 ン結合性が強いので, ギ酸ナトリウムの赤外領域での振動の問題はギ酸イオン
 として取り扱うことができる。

a) 分子内座標

図 2.4 に, 使用した分子内座標および分子構造パラメータ - (26), (27) を示す。

分子内座標のうち、C-H結合の平面内での平衡位置からのずれの角度を $\Delta\gamma$ 、C-H結合の平面からのずれの角度を $\Delta\pi$ と定義した。これら2つの座標を含め合計6つの分子内座標は互いに独立で、ギ酸イオンの振動の自由度(6)と数が一致する。ギ酸イオンは C_{2v} の対称性を有するので、その振動の問題に対しては、 $3A_1 + B_1 + 2B_2$ のように各既約表現に簡約化された形で取り扱うことができる。ギ酸イオンの対称性を考慮した分子内対称座標を表2.1に示す。この座標系を用いることにより、ギ酸イオンの基準振動解析は3次元、1次元、そして2次元の簡約化された形で行うことが可能となる。

b) カの定数

使用したカの定数を定義するために、分子内ポテンシャル関数 V を(2.1)式に示す。(2.1)式は、もっとも一般的なポテンシャル関数であり、いわゆる一般原子価力場(G. V. F.)と呼ばれているものである。

$$\begin{aligned}
 2V = & K_r(\Delta r)^2 + K_d[(\Delta s)^2 + (\Delta d)^2] + H_\theta(\Delta\theta)^2 + H_r(\Delta r)^2 \\
 & + H_\pi(\Delta\pi)^2 + 2k_{rd}(\Delta r)(\Delta s + \Delta d) + 2k_{sd}(\Delta s)(\Delta d) \\
 & + 2f_{r\theta}(\Delta r)(\Delta\theta) + 2f_{d\theta}(\Delta\theta)(\Delta s + \Delta d) \\
 & + 2f_{dr}(\Delta r)(\Delta s - \Delta d) \quad (2.1)
 \end{aligned}$$

c) 結果

(2.1)式に含まれる10個のカの定数は、最小自乗法により、39個の真

測の基準振動数をもっともよく再現するように決定された。得られた力の定数の値を表 2.2 に示す。このフィッティング (fitting) に使用された基準振動数の観測値ならびに表 2.2 の力の定数を用いて得た計算値を表 2.3 - 2.9 に示す。これらの表には、合わせて、位置エネルギー分布への主な分子内対称座標の寄与が示されている。これらの分布は、帰属をする上で重要な手がかりを与える。表から明らかかなように、実測値と計算値とは非常によい一致を示した。ギ酸イオンの場合、各基準振動に対してグループ振動の概念がよく成立することかわかる。たとえば、 HCOO^- の場合、 ν_1 および ν_5 の基準振動は、その位置エネルギー分布から、それぞれ CH 伸縮、 COO 逆対称伸縮振動に帰属することができる (表 2.3 参照)。

2.4 ギ酸イオンの水素同位体交換に関する換算分配関数比の計算

表 2.2 の力の定数を用いて、トリチウム化したギ酸イオン (TCOO^-) の基準振動数を計算した。その結果を表 2.10 に示す。この結果と、 HCOO^- および DCOO^- の基準振動数の実測値 (表 2.3 および 2.4 の結果) とを用いて、ギ酸イオンの水素同位体交換に関する換算分配関数比を第 1 章 (1.17) 式を用いて、300 K から 500 K まで 50 K おきに計算した。結果を表 2.11 に示す。図 2.5 に、 H(D)COONa の観測した基準振動数 (表 2.3, 4 参照) および TCOONa の基準振動の予測値をプロットし、それらの同位体シフトを明示する。図から明らかかなように、D あるいは T 置換することにより、 CH 基の関与する ν_1, ν_4, ν_6 のモードは非常に大きな同位体シフトを示したが、 COO 基の関与する ν_2, ν_3, ν_5 のモードはそれ程大きくシフトしなかった。従って、 ν_1, ν_4 および ν_6 が、換算分配関数比にもっとも効いている基準振動モードであることがわかる。

2.5 酢酸単量体の基準振動解析および水素同位体交換に関する換算分配関数比の計算

a) 分子内座標および力の定数

図 2.6 に使用した分子内座標および分子構造パラメータ²⁸⁾を示す。分子内座標のうち C-H 結合の平面外での平面からのずれの角度を $\Delta\alpha$ と定義し、O-H 結合の C-O 結合のまわりのねじれ角の平衡位置からのずれを $\Delta\phi$ と定義した。これら 2 つの座標を含め合計 10 個の分子内座標のうち、 ϕ , θ , そして α は互いに独立でない。酢酸単量体の振動の自由度は 9 であるので、これら 5 の座標には 1 つ余分な座標 (redundant coordinate) が含まれている。この余分な座標が含まれていること、酢酸単量体が C_s の対称性を有することとを考慮した上で、分子内対称座標を表 2.12 のように組み立てた。したがって、この座標系を用いれば、酢酸単量体の振動の問題は、 $7A' + 2A''$ のように、各既約表現に簡約化された形で取り扱うことができる。この座標系を用いて、Redington²¹⁾ が決定した酢酸単量体の力の定数を表 2.13 に示す。また表 2.14-17 には、それぞれ HCOOH , HCOOD , DCOOH , および DCOOD の Redington²¹⁾ によって観測された基準振動数と表 2.13 の力の定数を用いて得られた計算値を示す。

b) トリテウム化した酢酸単量体の基準振動計算および水素同位体交換に関する換算分配関数比の計算

表 2.13 の力の定数を用いて、 HCOOT , TCOOH , DCOOT , TCOOD ,

およびTCOOTの基準振動数ならびに位置エネルギー分布を計算した。結果をそれぞれ表2.18-22に示す。これらの計算値と、Redington²¹⁾によって報告されたHCOOH, HCOOD, DCOOH, およびDCOODの基準振動数の実測値(表2.14-17)とを用いて、酢酸単量体の水素同位体交換に関する換算分配関数比を(1.17)式を用いて300Kから500Kまで50Kおきに計算した。H-D, H-T, およびD-T交換について得られた結果を、それぞれ表2.23-25に示す。

2.6 結論

本章においては、主として酢酸ナトリウムの赤外線吸収スペクトルの測定ならびに振動解析の詳細を述べた。常温において、酢酸ナトリウムおよびその重水素化合物の赤外線吸収スペクトルを測定し、これらの基準振動数を正確に決定した。HCOONaをDCOONaで同位体的に希釈することにより、通常の測定では分離できないHCOO⁻の ν_2 および ν_6 の基準振動を独立して観測できることが明らかにされた。本研究によって実測された基準振動数のデータならびにSpinner等¹²⁾, Kidd等¹³⁾の実測データに基づき、酢酸イオンの一般原子価力場を決定した。この力場およびRedington²¹⁾によって報告された中酢酸単量体(HCOOH)の力場を用い、これらのトリチウム化した化学種の基準振動数の予測値ならびに水素同位体交換(H-D, H-T, およびD-T)に関する換算分配関数比の計算値を与えた。

第二章 a 文献

- 1) Fonteyne, R. *Naturwiss.* 1943, 31, 441.
- 2) Ito, K.; Bernstein, H. J. *Can. J. Chem.* 1956, 34, 170.
- 3) Newman, R. *J. Chem. Phys.* 1952, 20, 1663.
- 4) Harvey, K. B.; Morrow, B. A.; Schurvell, H. F. *Can. J. Chem.* 1963, 41, 1181.
- 5) Donaldson, J. D.; Knifton, J. F.; Ross, S. D. *Spectrochim. Acta*, 1964, 20, 847.
- 6) Hammaker, R. M.; Walters, J. P. *Spectrochim. Acta*, 1964, 20, 1311.
- 7) Graham, G. C.; Jones, W. D. *J. Mol. Spectrosc.* 1965, 18, 202.
- 8) Spinners, E. *J. Chem. Soc.* 1967, 879.
- 9) Thomas, O. *Disc. Far. Soc.* 1950, 339.
- 10) Miyazawa, T. *J. Chem. Soc. Japan* 1956, 72, 381.
- 11) Johansen, H. *Z. Phys. Chem.* 1964, 222, 306.
- 12) Spinner, E.; Rowe, E. *Aust. J. Chem.* 1979, 32, 481.
- 13) Kidd, K. G.; Mantsch, H. H. *J. Mol. Spectrosc.* 1981, 85, 375.
- 14) Milliken, R. C.; Pitzer, K. S. *J. Chem. Phys.* 1959, 27, 1305.
- 15) Miyazawa, T.; Pitzer, K. S. *J. Chem. Phys.* 1959, 30, 1076.
- 16) Hisatsune, J. C.; Heicklen, J. *Can. J. Spectrosc.* 1973, 18, 135.
- 17) Nakamoto, K.; Kishida, S. *J. Chem. Phys.* 1964, 41, 1554.
- 18) Brooks, W. V. F.; Haas, C. M. *J. Phys. Chem.* 1967, 71, 650.
- 19) Susi, H.; Scherer, J. R.; *Spectrochim. Acta A*, 1969, 25, 1243.
- 20) Fukushima, J.; Chao, J.; Zwolinski, B. J. *J. Chem. Thermodyn.* 1971, 3, 553.
- 21) Redington, R. L. *J. Mol. Spectrosc.* 1977, 65, 171.
- 22) Williams, V. Z. *J. Chem. Phys.* 1947, 15, 232.
- 23) Ha, T. K.; Meyer, R.; Grünthard, H. H. *Chem. Phys. Lett.* 1978, 59, 17.
- 24) Bock, C. W.; Trachtman, M.; George, P. *J. Mol. Spectrosc.* 1980, 80, 131.
- 25) International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), "Tables of Wavenumbers for the Calibration of Spectrometers", Pergamon Press, Elmsford; New York, 1977.

- 26) Markila, P.L.; Rettig, S.J.; Trotter, J. *Acta Cryst. Sect. B*, 1975, 31, 2927.
- 27) Thomas, J.O.; Tellgren, R.; Almlöf, J. *Acta Cryst. Sect. B*, 1975, 31, 1946.
- 28) Bellet, J.; Deldalle, A.; Samson, C.; Steenbeckeliers, G.; Wertheimer, R. *J. Mol. Struct.* 1971, 9, 65.

Table 2.1 Symmetry Coordinates for Formate Ion Molecule

Representation C_{2v}	Symmetry Coordinate	Notation	Description
A_1	Δr	$\nu(\text{CH})$	CH Stretch
	$(1/\sqrt{2})(\Delta s + \Delta d)$	$\nu_s(\text{CO})$	Sym. CO Stretch
	$\Delta \theta$	$\delta(\text{OCO})$	OCO Bend
B_1	$\Delta \pi$	$\pi(\text{CH})$	Out-of-Plane CH Rock
B_2	$(1/\sqrt{2})(\Delta s - \Delta d)$	$\nu_{as}(\text{CO})$	Asym. CO Stretch
	$\Delta \gamma$	$\gamma_{in}(\text{CH})$	In-Plane CH Rock

Table 2.2 Harmonic Force Constants for Formate Ion Molecule^{a)}

Notation	Diagonal Force Constants	Notation	Off Diagonal Force Constants
	Stretch 10^7 K/N nm^{-1}		Stret.-stret. interaction 10^7 K/N nm^{-1}
\underline{K}_r	4.283 ± 0.007	\underline{k}_{rs}	0.845 ± 0.059
\underline{K}_s	9.422 ± 0.066	\underline{k}_{sd}	1.592 ± 0.066
	Bend 10^9 H/N nm		Stret.-bend interaction 10^8 f/N
\underline{H}_θ	2.305 ± 0.035	$\underline{f}_{r\theta}$	0.671 ± 0.035
\underline{H}_π	0.437 ± 0.001	$\underline{f}_{s\theta}$	0.433 ± 0.030
\underline{H}_γ	1.266 ± 0.002	$\underline{f}_{s\gamma}$	-0.419 ± 0.004

a) The errors shown are standard deviations.

Table 2.3 Observed and Calculated Fundamental Frequencies for HCOONa

Representation C_{2v}	Assign- ment	Freq./ cm^{-1}		Potential Energy Distribution*
		Obsd.	Calcd.	
A_1	ν_1	2830.5	2833.0	97 $\nu(\text{CH})$
	ν_2	1363.1	1366.3	90 $\nu_s(\text{CO})$, 20 $\delta(\text{OCO})$
	ν_3	774.8	781.2	84 $\delta(\text{OCO})$, 14 $\nu_s(\text{CO})$, 11 $\nu(\text{CH})$
B_1	ν_4	1068.2	1070.8	100 $\pi(\text{CH})$
B_2	ν_5	1606	1608.1	91 $\nu_{as}(\text{CO})$, 28 $\gamma_{in}(\text{CH})$
	ν_6	1371.2	1371.0	76 $\gamma_{in}(\text{CH})$, 12 $\nu_{as}(\text{CO})$

* Contributions smaller than 5% are omitted.

Table 2.4 Observed and Calculated Fundamental Frequencies for DCOONa

Representation C_{2v}	Assign- ment	Freq./cm ⁻¹		Potential Energy Distribution *
		Obsd.	Calcd.	
A ₁	ν_1	2131.9	2131.9	90 ν (CD), 5 ν_s (CO)
	ν_2	1333.4	1332.1	89 ν_s (CO), 15 δ (OCO)
	ν_3	767.0	761.6	86 δ (OCO), 15 ν (CD), 11 ν_s (CO)
B ₁	ν_4	914.5	913.8	100 π (CD)
B ₂	ν_5	1595	1592.9	101 ν_{as} (CO), 12 γ_{in} (CD)
	ν_6	1013.4	1013.1	92 γ_{in} (CD)

* Contributions smaller than 5% are omitted.

Table 2.5 : Observed^{a,b)} and Calculated Fundamental Frequencies for H¹³C¹⁶O¹⁶ONa

Representation C_{2v}	Assign- ment	Freq./cm ⁻¹		Potential Energy Distribution *
		Obsd.	Calcd.	
A ₁	ν_1	2817.9 ^{a)}	2821.1	97 ν (CH)
	ν_2	1339.5 ^{b)}	1343.2	91 ν_s (CO), 19 δ (OCO)
	ν_3	767.6 ^{a)}	775.1	86 δ (OCO), 12 ν_s (CO), 10 ν (CH)
B ₁	ν_4	1053.3 ^{b)}	1054.4	100 π (CH)
B ₂	ν_5	1566 ^{a)}	1565.6	89 ν_{as} (CO), 30 γ_{in} (CH)
	ν_6	1367.6 ^{a)}	1369.9	73 γ_{in} (CH), 14 ν_{as} (CO)

* Contributions smaller than 5% are omitted.

a) Taken from ref. (12).

b) Taken from ref. (13).

Table 2.6 : Observed^{a)} and Calculated Fundamental Frequencies for H¹²C¹⁸O¹⁸ONa

Representation C_{2v}	Assign- ment	Freq./cm ⁻¹		Potential Energy Distribution *
		Obsd. ^{a)}	Calcd.	
A ₁	ν_1	not obsd.	2832.1	97 ν (CH)
	ν_2	1322.9	1326.4	87 ν_s (CO), 23 δ (OCO)
	ν_3	741.6	746.5	82 δ (OCO), 16 ν_s (CO), 10 ν (CH)
B ₁	ν_4	not obsd.	1066.9	100 π (CH)
B ₂	ν_5	1587	1587.4	87 ν_{as} (CO), 33 γ_{in} (CH)
	ν_6	not obsd.	1359.6	71 γ_{in} (CH), 17 ν_{as} (CO)

* Contributions smaller than 5% are omitted.

a) Taken from ref. (12).

Table 2.7 : Observed^{a,b)} and Calculated Fundamental Frequencies for D¹³C¹⁶O¹⁶ONa

Representation C _{2v}	Assign- ment	Freq./cm ⁻¹		Potential Energy Distribution*
		Obsd.	Calcd.	
A ₁	v ₁	2117.3 ^{b)}	2111.4	91 v(CD)
	v ₂	1318.0 ^{a)}	1315.4	91 v _s (CO), 14 δ(OCO)
	v ₃	760.7 ^{b)}	756.2	87 δ(OCO), 15 v(CD), 10 v _s (CO)
B ₁	v ₄	895.7 ^{b)}	894.6	100 π(CD)
B ₂	v ₅	1548 ^{a)}	1549.3	101 v _{as} (CO), 11 γ _{in} (CD)
	v ₆	1012.9 ^{b)}	1012.7	92 γ _{in} (CD)

* Contributions smaller than 5% are omitted.

a) Taken from ref. (12).

b) Taken from ref. (13).

Table 2.8 : Observed^{a)} and Calculated Fundamental Frequencies for D¹²C¹⁸O¹⁸ONa

Representation C _{2v}	Assign- ment	Freq./cm ⁻¹		Potential Energy Distribution*
		Obsd. ^{a)}	Calcd.	
A ₁	v ₁	2127.8	2130.6	90 v(CD)
	v ₂	1292.9	1289.5	87 v _s (CO), 17 δ(OCO)
	v ₃	734.7	729.4	83 δ(OCO), 14 v(CD), 14 v _s (CO)
B ₁	v ₄	910.8	909.4	100 π(CD)
B ₂	v ₅	1569	1567.1	101 v _{as} (CO), 13 γ _{in} (CD)
	v ₆	1006.4	1005.3	91 γ _{in} (CD)

* Contributions smaller than 5% are omitted.

a) Taken from ref. (12).

Table 2.9 : Observed^{a)} and Calculated Fundamental Frequencies for D¹³C¹⁸O¹⁸ONa

Representation C _{2v}	Assign- ment	Freq./cm ⁻¹		Potential Energy Distribution*
		Obsd. ^{a)}	Calcd.	
A ₁	v ₁	2114.6	2110.1	91 v(CD)
	v ₂	1275.3	1271.8	89 v _s (CO), 17 δ(OCO)
	v ₃	728.8	724.5	85 δ(OCO), 14 v(CD), 12 v _s (CO)
B ₁	v ₄	891.2	890.1	100 π(CD)
B ₂	v ₅	1522	1522.6	101 v _{as} (CO), 13 γ _{in} (CD)
	v ₆	1006.2	1005.1	91 γ _{in} (CD)

* Contributions smaller than 5% are omitted.

a) Taken from ref. (12).

Table 2.10 Calculated Fundamental Frequencies for TCOONa

Representation C_{2v}	Assign- ment	Calcd. Freq./ cm^{-1}	Potential Energy Distribution*
A_1	ν_1	1866.4	80 ν (CT), 10 δ (OCO), 10 ν_s (CO)
	ν_2	1291.3	85 ν_s (CO), 9 δ (OCO), 8 ν (CT)
	ν_3	741.2	86 δ (OCO), 20 ν (CT), 9 ν_s (CO)
B_1	ν_4	855.3	100 π (CT)
B_2	ν_5	1591.1	102 ν_{as} (CO), 10 γ_{in} (CT)
	ν_6	855.6	94 γ_{in} (CT)

* Contributions smaller than 5% are omitted.

Table 2.11 Calculated Reduced Partition Function Ratios of Formate Ion Molecules with respect to Hydrogen Isotopes

Pairs of Isotopic Species	Temperature/K				
	300	350	400	450	500
$DCOO^-/HCOO^-$	9.507	6.246	4.582	3.618	3.007
$TCOO^-/HCOO^-$	23.576	12.944	8.330	5.958	4.588
$TCOO^-/DCOO^-$	2.480	2.072	1.818	1.647	1.526

TABLE 2.12 Symmetry Coordinates for Formic Acid Molecule

Representation C_s	Symmetry Coordinate	Notation	Description
A'	$S_1 = \Delta h$	ν (OH)	OH Stretch
	$S_2 = \Delta r$	ν (CH)	CH Stretch
	$S_3 = \Delta d$	ν (C=O)	C=O Stretch
	$S_4 = \Delta s$	ν (C-O)	C-O Stretch
	$S_5 = \Delta \epsilon$	δ (COH)	COH Bend
	$S_6 = (1/\sqrt{6})(2\Delta\theta - \Delta\phi - \Delta\psi)$	δ (OCO)	OCO Bend
	$S_7 = (1/\sqrt{2})(\Delta\phi - \Delta\psi)$	γ_{in} (CH)	In-Plane CH Rock
	$S_7' = (1/\sqrt{3})(\Delta\theta + \Delta\phi + \Delta\psi)$		Redundant
A''	$S_8 = \Delta\pi$	π (CH)	Out-of-Plane CH Rock
	$S_9 = \Delta\tau$	τ (COH)	O=C-OH Torsion

Table 2.13 : Harmonic Symmetric Force Constants for Formic Acid Monomer Molecule Reported by Redington^{a)}

Notation	Diagonal Force Constants	Notation	Off-Diagonal Force Constants
	Stretch 10^7 F/N nm^{-1}		Stret.-stret. interaction 10^7 F/N nm^{-1}
$\underline{F}_{1,1}$	7.188 ± 0.017	$\underline{F}_{3,4}$	0.911 ± 0.511
$\underline{F}_{2,2}$	4.666 ± 0.014		Stret.-bend interaction 10^8 F/N
$\underline{F}_{3,3}$	13.345 ± 0.625	$\underline{F}_{3,5}$	0.471 ± 0.078
$\underline{F}_{4,4}$	6.004 ± 0.354	$\underline{F}_{3,6}$	1.003 ± 0.336
	Bend 10^9 F/N nm	$\underline{F}_{3,7}$	0.721 ± 0.082
$\underline{F}_{5,5}$	0.696 ± 0.011	$\underline{F}_{4,5}$	0.092 ± 0.065
$\underline{F}_{6,6}$	1.297 ± 0.080	$\underline{F}_{4,6}$	0.004 ± 0.111
$\underline{F}_{7,7}$	0.624 ± 0.008	$\underline{F}_{4,7}$	-0.404 ± 0.032
$\underline{F}_{8,8}$	0.470 ± 0.002		Bend-bend interaction 10^9 F/N nm
$\underline{F}_{9,9}$	0.168 ± 0.001	$\underline{F}_{5,6}$	-0.099 ± 0.025
		$\underline{F}_{5,7}$	-0.044 ± 0.013
		$\underline{F}_{6,7}$	-0.006 ± 0.028
		$\underline{F}_{8,9}$	0.092 ± 0.004

a) Taken from ref. (21).

* The errors shown are standard deviations.

Table 2.14 : Observed and Calculated Fundamental Frequencies for HCOOH^{a)}

Representation C_s	Assign- ment	Freq./cm ⁻¹		Potential Energy Distribution *
		Obsd. a)	Calcd.	
A'	ν_1	3569.4	3589.5	100 $\nu(\text{OH})$
	ν_2	2937.8	2939.1	98 $\nu(\text{CH})$
	ν_3	1773.9	1783.6	89 $\nu(\text{C=O})$, 10 $\nu(\text{C-O})$
	ν_4	1379.7	1381.9	97 $\gamma_{\text{in}}(\text{CH})$
	ν_5	1217.6	1230.8	37 $\nu(\text{C-O})$, 34 $\delta(\text{COH})$, 22 $\delta(\text{OCO})$
	ν_6	1102.8	1108.4	43 $\delta(\text{COH})$, 39 $\nu(\text{C-O})$, 24 $\nu(\text{C=O})$
	ν_7	625.9	629.4	83 $\delta(\text{OCO})$, 19 $\nu(\text{C-O})$, 17 $\delta(\text{COH})$
A''	ν_8	1035.6	1039.5	108 $\pi(\text{CH})$
	ν_9	637.6	642.6	110 $\tau(\text{OCOH})$

a) Taken from ref. (21).

* Contributions smaller than 10% are omitted.

Table 2.15 : Observed and Calculated Fundamental Frequencies for HCOOD^{a)}

Representation C _s	Assign- ment	Freq./cm ⁻¹		Potential Energy Distribution *
		Obsd. a)	Calcd.	
A'	v ₁	2939.4	2938.9	98 v(CH)
	v ₂	2631.6	2618.1	99 v(OD)
	v ₃	1770.9	1762.3	96 v(C=O), 10 v(C-O)
	v ₄	1368.1	1368.5	108 γ _{in} (CH)
	v ₅	1177.0	1173.3	63 v(C-O), 26 δ(OCO)
	v ₆	971.1	966.9	62 δ(COD), 13 v(C-O), 12 δ(OCO), 10 v(C=O)
	v ₇	555.9	554.3	70 δ(CCO), 39 δ(COD), 15 v(C-O)
A''	v ₈	1037.4	1037.1	109 π(CH)
	v ₉	506.3	505.3	109 τ(OCOD)

a) Taken from ref. (21).

* Contributions smaller than 10% are omitted.

Table 2.16 : Observed and Calculated Fundamental Frequencies for DCOOH^{a)}

Representation C _s	Assign- ment	Freq./cm ⁻¹		Potential Energy Distribution *
		Obsd. a)	Calcd.	
A'	v ₁	3569.5	3589.5	100 v(OH)
	v ₂	2221.0	2215.5	87 v(CD), 10 v(C=O)
	v ₃	1738.7	1744.0	82 v(C=O), 13 v(C-O)
	v ₄	1202.9	1213.0	57 δ(COH), 16 v(C-O), 15 δ(OCO)
	v ₅	1140.8	1147.9	53 v(C-O), 21 γ _{in} (CD), 19 δ(COH), 11 v(C=O)
	v ₆	971.4	971.9	84 γ _{in} (CD)
	v ₇	620.4	622.2	85 δ(OCO), 18 v(C-O), 17 δ(COH)
A''	v ₈	not obsd.	873.8	111 π(CD)
	v ₉	628.3	633.5	105 τ(OCOH)

a) Taken from ref. (21).

* Contributions smaller than 10% are omitted.

Representation C _s	Assign- ment	Freq./cm ⁻¹		Potential Energy Distribution *
		Obsd. a)	Calcd.	
A'	v ₁	2632.1	2618.3	99 v(OD)
	v ₂	not obsd.	2211.7	88 v(CD), 10 v(C=O)
	v ₃	1737.1	1724.8	89 v(C=O), 14 v(C-O)
	v ₄	1170.5	1160.7	67 v(C-O), 20 δ(OCO), 15 γ _{in} (CD)
	v ₅	1020.4	1013.4	54 γ _{in} (CD), 28 δ(COD)
	v ₆	944.9	944.3	38 δ(COD), 36 γ _{in} (CD), 12 v(C-O), 11 v(C=O)
	v ₇	554.9	549.7	71 δ(OCO), 38 δ(COD), 14 v(C-O)
A''	v ₈	874.8	873.5	112 π(CD)
	v ₉	490.4	489.2	103 τ(OCOD)

a) Taken from ref. (21).

* Contributions smaller than 10% are omitted.

TABLE 2.18 Calculated Fundamental Frequencies for HCOOT

Representation C _s	Assign- ment	Calcd. Freq./cm ⁻¹	Potential Energy Distribution *
A'	v ₁	2938.7	98 v(CH)
	v ₂	2205.0	98 v(OT)
	v ₃	1757.0	97 v(C=O), 10 v(C-O)
	v ₄	1366.2	108 γ _{in} (CH)
	v ₅	1162.8	65 v(C-O), 24 δ(OCO)
	v ₆	906.6	50 δ(COT), 24 δ(OCO), 12 v(C-O)
	v ₇	495.1	59 δ(OCO), 54 δ(COT), 12 v(C-O), 10 v(C=O)
A''	v ₈	1036.5	110 π(CH)
	v ₉	450.0	108 τ(OCOT)

* Contributions smaller than 10% are omitted.

TABLE 2.19 Calculated Fundamental Frequencies for TCOOH

Representation C _s	Assign- ment	Calcd. Freq./cm ⁻¹	Potential Energy Distribution *
A'	v ₁	3589.5	100 v(OH)
	v ₂	1979.3	58 v(CT), 37 v(C=O)
	v ₃	1677.1	54 v(C=O), 31 v(CT), 18 v(C-O)
	v ₄	1194.2	72 δ(COH), 10 δ(OCO)
	v ₅	1115.5	64 v(C-O), 12 v(C=O), 11 δ(COH)
	v ₆	834.4	92 γ _{in} (CT)
	v ₇	614.0	85 δ(OCO), 17 δ(COH), 16 v(C-O), 11 γ _{in} (CT)
A''	v ₈	815.0	112 π(CT), 14 τ(OCOH)
	v ₉	625.6	98 τ(OCOH)

* Contributions smaller than 10% are omitted.

TABLE 2.20 Calculated Fundamental Frequencies for DCOOT

46

Representation C _s	Assign- ment	Calcd. Freq./cm ⁻¹	Potential Energy Distribution*
A'	v ₁	2222.1	54 v(CD), 38 v(OT)
	v ₂	2193.4	61 v(OT), 35 v(CD)
	v ₃	1719.9	91 v(C=O), 14 v(C-O)
	v ₄	1157.1	67 v(C-O), 18 δ(OCO), 17 γ _{in} (CD)
	v ₅	987.8	84 γ _{in} (CD)
	v ₆	899.2	48 δ(COT), 24 δ(OCO), 11 v(C-O)
	v ₇	492.2	60 δ(OCO), 53 δ(COT), 12 v(C-O), 10 v(C=O)
A''	v ₈	873.4	112 π(CD)
	v ₉	430.5	103 τ(OCOT)

* Contributions smaller than 10% are omitted.

TABLE 2.21 Calculated Fundamental Frequencies for TCOOD

Representation C _s	Assign- ment	Calcd. Freq./cm ⁻¹	Potential Energy Distribution*
A'	v ₁	2618.2	99 v(OD)
	v ₂	1966.9	62 v(CT), 36 v(C=O)
	v ₃	1666.7	62 v(C=O), 27 v(CT), 19 v(C-O)
	v ₄	1120.8	67 v(C-O), 16 δ(OCO)
	v ₅	972.0	65 δ(COD), 15 δ(OCO)
	v ₆	833.3	91 γ _{in} (CT)
	v ₇	544.7	71 δ(OCO), 38 δ(COD), 13 v(C-O), 10 γ _{in} (CT), 10 v(C=O)
A''	v ₈	814.9	112 π(CT), 13 τ(OCOD)
	v ₉	478.3	99 τ(OCOD)

* Contributions smaller than 10% are omitted.

TABLE 2.22 Calculated Fundamental Frequencies for TCOOT

Representation C _s	Assign- ment	Calcd. Freq./cm ⁻¹	Potential Energy Distribution*
A'	v ₁	2205.4	98 v(OT)
	v ₂	1963.1	63 v(CT), 36 v(C=O)
	v ₃	1663.4	63 v(C=O), 26 v(CT), 19 v(C-O)
	v ₄	1117.5	68 v(C-O), 15 δ(OCO)
	v ₅	900.2	51 δ(COT), 27 δ(OCO)
	v ₆	832.4	90 γ _{in} (CT)
	v ₇	489.1	60 δ(OCO), 52 δ(COT), 11 v(C-O), 10 v(C=O)
A''	v ₈	814.9	112 π(CT), 13 τ(OCOT)
	v ₉	418.0	99 τ(OCOT)

* Contributions smaller than 10% are omitted.

TABLE 2.23 Calculated Reduced Partition Function Ratios of Formic Acid Molecules with respect to Isotope Substitution of Deuterium for Hydrogen

Pairs of Isotopic Species	Temperature/K				
	300	350	400	450	500
HCOOD/HCOOH	11.235	7.318	5.334	4.188	3.461
DCOOD/DCOOH	11.354	7.383	5.374	4.215	3.480
TCOOD/TCOOH	13.342	8.410	5.985	4.615	3.761
DCCOH/HCCOH	10.454	6.755	4.896	3.831	3.162
DCOOD/HCOOD	10.565	6.815	4.933	3.856	3.179
DCOOT/HCCOT	10.854	6.960	5.017	3.910	3.216

TABLE 2.24 Calculated Reduced Partition Function Ratios of Formic Acid Molecules with respect to Isotope Substitution of Tritium for Hydrogen

Pairs of Isotopic Species	Temperature/K				
	300	350	400	450	500
HCCOT/HCCOH	33.492	17.824	11.199	7.851	5.937
DCCOT/DCCOH	34.773	18.365	11.476	8.012	6.041
TCCOT/TCCOH	37.572	19.552	12.087	8.371	6.272
TCCOH/HCCOH	24.648	13.450	8.617	6.143	4.717
TCCOD/HCCOD	29.270	15.457	9.669	6.769	5.125
TCCOT/HCCOT	27.650	14.754	9.301	6.550	4.982

TABLE 2.25 Calculated Reduced Partition Function Ratios of Formic Acid Molecules with respect to Isotope Substitution of Tritium for Deuterium

Pairs of Isotopic Species	Temperature/K				
	300	350	400	450	500
HCCOT/HCCOD	2.981	2.436	2.099	1.875	1.716
DCCOT/DCCOD	3.063	2.488	2.135	1.901	1.736
TCCOT/TCCOD	2.816	2.325	2.019	1.814	1.668
TCCOH/DCCOH	2.358	1.991	1.760	1.603	1.492
TCCOD/DCCOD	2.771	2.268	1.960	1.756	1.612
TCCOT/DCCOT	2.547	2.120	1.854	1.675	1.549

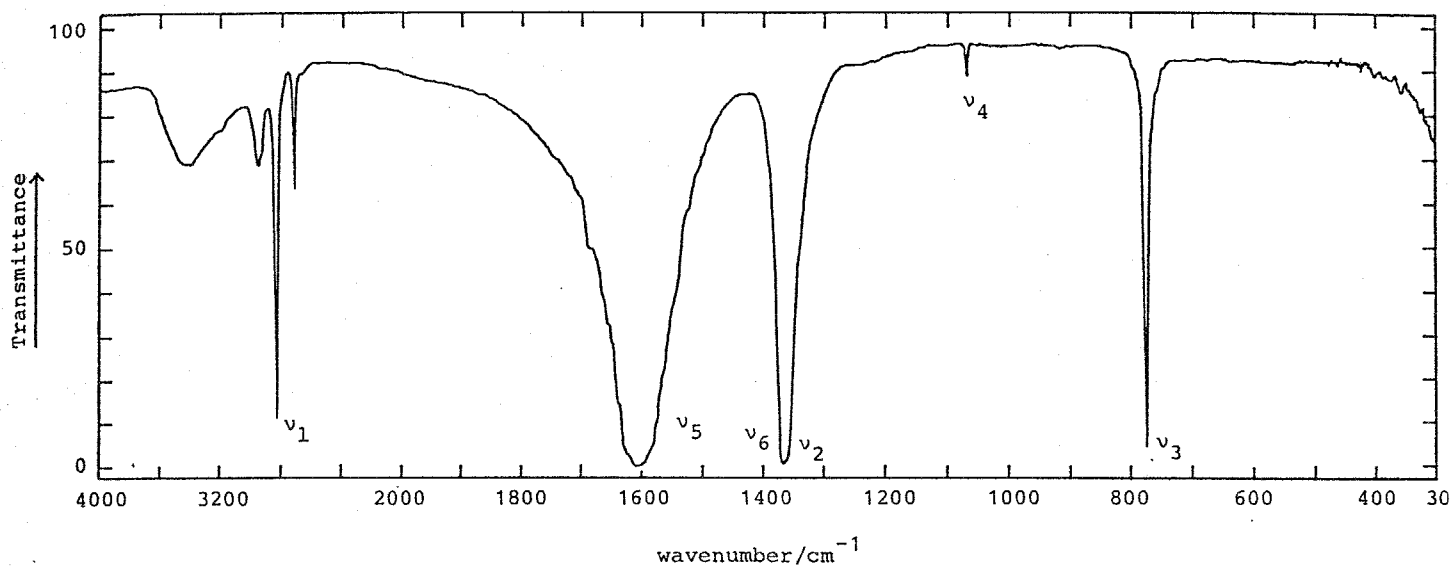


Figure 2.1 Infrared spectrum of HCOONa in KBr pellet at room temperature; 1 mg of sample suspended in 100 mg of KBr powder.

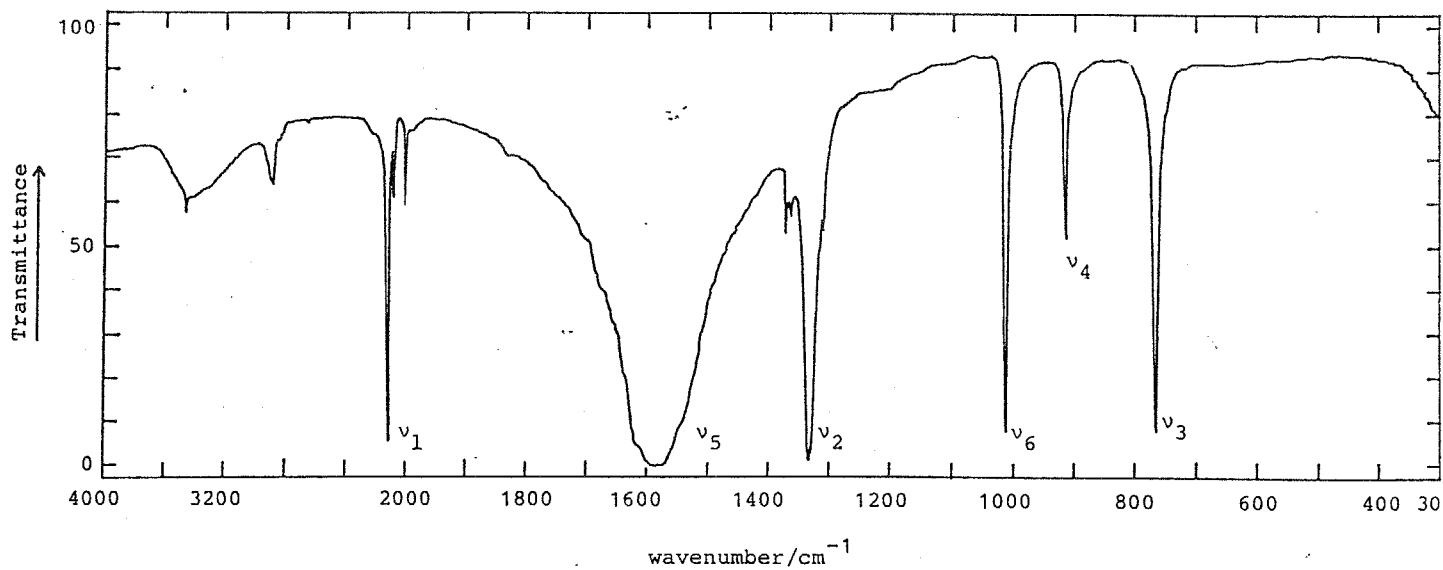


Figure 2.2 Infrared spectrum of DCOONa in KBr pellet at room temperature; 1 mg of sample suspended in 100 mg of KBr powder.

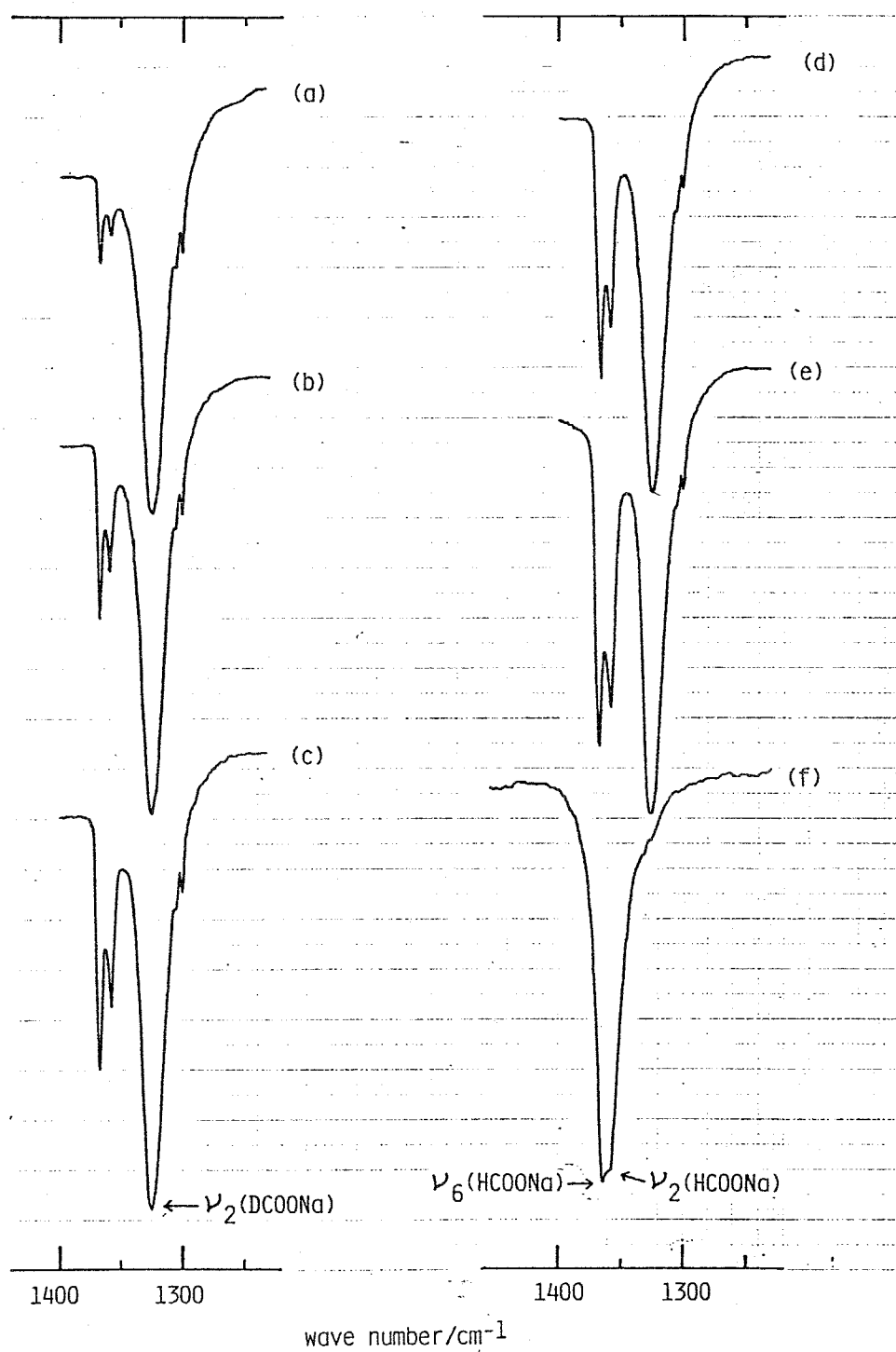


Figure 2.3 Infrared spectra of HCOONa-DCOONa mixtures; HCOONa contents; 1% (a), 3% (b), 6% (c), 10% (d), 20% (e), and 100% (f).

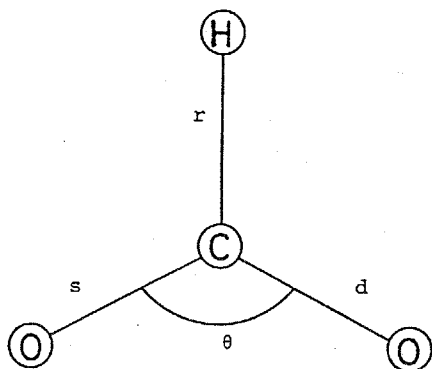


Figure 2.4 Definition of internal coordinates for formate ion molecule. Geometry at equilibrium^{a)}:

$r=0.1087 \text{ nm}^*$, $s=d=0.1246 \text{ nm}$, $\theta=126.3^\circ$, $\gamma=\pi=0^\circ$;

γ , the angle between the C-H bond and the line bisecting the angle θ ; π , the angle between the C-H bond and the OCO plane.

a) P.L.Markila, S.J.Rettig, and J.Trotter, Acta Cryst. B31, 2927(1975).

* J.O.Thomas, R.Tellgren, and J.Almlöf, Acta Cryst. B31, 1946(1975).

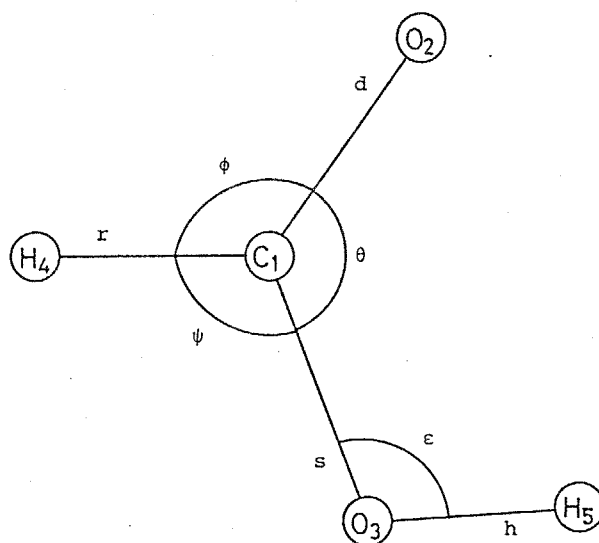


Fig. 2.6 Definition of internal coordinates for formic acid monomer. Geometry at equilibrium^{a)}:

$r=0.1097 \text{ nm}$,

$d=0.1228 \text{ nm}$, $s=0.1317 \text{ nm}$, $h=0.0974 \text{ nm}$, $\theta=125.0^\circ$,

$\phi=124.6^\circ$, $\psi=110.4^\circ$, $\epsilon=106.8^\circ$, $\pi=\tau=0^\circ$; π , the angle

between the C-H bond and the O=C-O plane; τ , the angle between the O-H bond and the O=C-O plane.

a) Taken from Ref. (28).

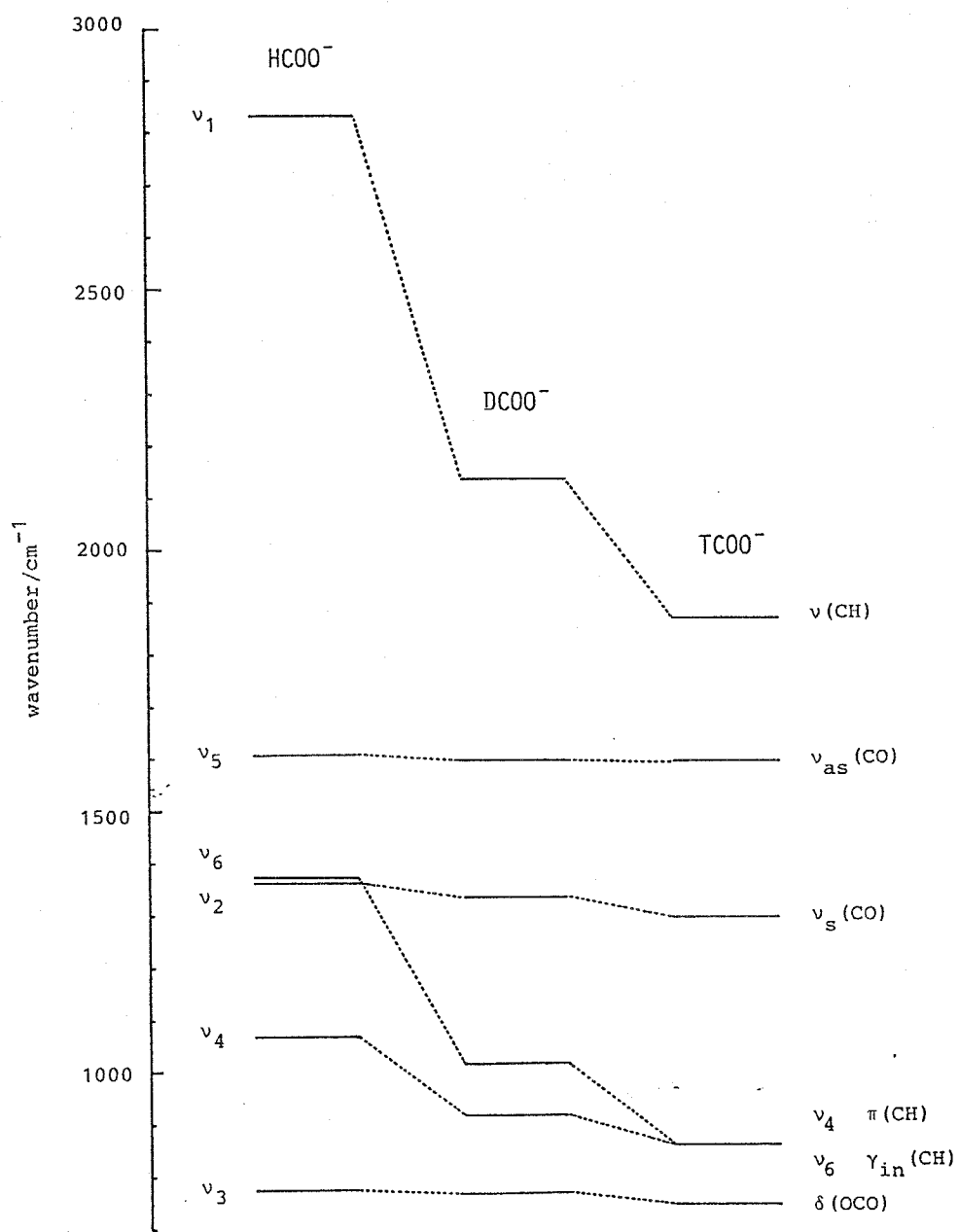


Figure 2.5 Deuterium and tritium isotope-shifts on fundamental frequencies of formate ion

第3章 酢酸ナトリウムの赤外線吸収スペクトルの測定および分子振動解析によるポテンシャル場の決定

3.1 緒言

3.2 酢酸ナトリウムおよびその同位体

(D, ^{13}C)置換化合物の赤外線吸収スペクトルの測定

3.3 酢酸イオンの基準振動解析および

分子内ポテンシャル場の決定

3.4 Ab initio 法による酢酸イオンの分子

構造および基準振動数の量子化学計算

3.5 結論

3.1 緒言

固体の酢酸ナトリウムの赤外線吸収スペクトルは, Jones 等¹⁾, Wilmshurst²⁾, Ito 等³⁾, Nakamura⁴⁾, および Spinner⁵⁾ によって報告された。しかしながら, 報告されたスペクトル線の帰属・測定値は, 互いによく一致しなかった。これは, Nakamura⁴⁾ の報告を除いて, これらの研究では, スペクトル線の帰属は主として類似分子との比較による経験的な方法で行なわれたからである。また, Nakamura⁴⁾ は, 基準振動解析により酢酸イオンの基準振動数を報告したが, 類似分子から転用された Urey-Bradley 力場に基づいて計算を行ったため, 実測値と計算値との満足な一致をみることができなかった。

同位体置換によるスペクトル線のシフトを観測することは, 帰属を行う上で有効な手段となりうる。従来の研究では, 主として重水素置換した化合物のスペクトルを測定し, そのスペクトル線のシフトに基づいて帰属の手がかりを得ることが一般的であった。しかしながら, 重水素置換した化合物では, 1) 基準振動の同位体シフトが非常に大きくなること, 2) 基準振動の型が大きく変わること, などの理由から, 観測された同位体シフトにだけ依存した単純なスペクトル線の帰属には, あいまいさが伴うことになる。これに対して, より重い元素たとえば炭素・酸素・窒素などを同位体置換した化合物の場合, 少なくともグループ振動の概念がよく成り立つ基準振動に対しては, その比較的小さい同位体シフトに基づいて, より確実な帰属を行うことができる。さらに, これらの重元素を同位体置換した化合物の基準振動数のデータは, 分子のポテンシャル場を決定する場合にも有効に利用することができる。一般に, ポテンシャル場未知の分子の場合, 同位体置換によりポテンシャル関数が不変であると仮定して, 帰属のはっきりした実測の基準振動数のデータを集めるだけ多く集め, それらをもっともよく再現する力の定数の組を最小自乗法で決定する。対象とする

分子が有機化合物の場合、フィッティング (fitting) には、1) 重水素置換した化合物、2) 骨格の重元素 (C, O など) を同位体置換した化合物の両方の基準振動数のデータを使用することが望ましい。後者のデータは、重い元素で構成される分子の骨格に関係した力の定数を、より正確に決定するために必要である。一般に、大きな有機化合物の場合、その骨格が関与する伸縮・変角振動には、単純なハーモニック振動の概念が適用できないことが多いので、このことは特に重要になってくる。このような方法で力の定数を決定するのに成功した例としては、ギ酸単量体⁶⁾、エチレン⁷⁾、およびピルビン酸⁸⁾などが上げられる。

スペクトルを低温で測定することによる利点は近年次第に強調されてきた。常温で気体状態の化合物の場合、その赤外線吸収スペクトルには、分子の回転構造が重なった線幅の広いバンドが観測される。したがって、多原子分子の多くの場合、それらのバンドが互いに重なり合ったり複雑なスペクトルが、しばしば観測され、基準振動数を正確に決定することが困難になってくる。この問題の大部分は、不活性ガス (Ar, Ne, N₂ 等) をマトリックスとした極低温での測定により解決される。たとえば、ギ酸単量体⁶⁾、酢酸単量体⁹⁾、acetaldehyde¹⁰⁾、N-methyl-ethylidenimine¹¹⁾、ピルビン酸⁸⁾、そして methyl nitrite¹²⁾ などの室温で気体状態の化合物について、マトリックス法による低温測定の有効性が示された。常温で固体の試料についても、低温測定の有効性が、いくつかの有機化合物について報告された。^{13), 14)} 一般に、スペクトル線の線幅は、低温になるにつれて減少するので、極低温 (液体 N₂, He 温度等) での測定により、常温測定では複雑に重なっていた吸収帯が、独立した鋭い吸収帯として観測されることが期待される。このように、種々の同位体置換した化合物を用いた極低温でのスペクトルの測定は、比較的大きな分子を対象とした振動解析の信頼性を向上させるために、非常に重要になってくるものと考えられる。

本章では、酢酸ナトリウムの赤外線吸収スペクトルの測定および振動解

析の詳細が述べられる。これまでの報告にみられるスペクトル線の帰属における多くの問題点を解決するために、本研究では、6種類の同位体的に異なる酢酸ナトリウム ($^{12}\text{CH}_3^{12}\text{COONa}$, $^{12}\text{CH}_3^{13}\text{COONa}$ (1- ^{13}C), $^{13}\text{CH}_3^{12}\text{COONa}$ (2- ^{13}C), $^{13}\text{CH}_3^{13}\text{COONa}$ (1,2- ^{13}C), $^{12}\text{CD}_3^{12}\text{COONa}$ (2- d_3), および $^{13}\text{CD}_3^{12}\text{COONa}$ (2- $^{13}\text{C}, d_3$)) の赤外線吸収スペクトルを室温および液体 N_2 温度 (80 K) で測定した。低温におけるスペクトルの測定は、スペクトル線の分解能を高くし、測定値の信頼性を向上させる目的で行われた。観測された基準振動の同位体シフトに基づいて、新しい改善されたスペクトル線の帰属が報告される。さらに、実測した 82 個の基準振動数をも、ともよく再現する 26 個の力の定数から構成される一般原子価力場を最小自乗法により決定した。なお本研究では、*ab initio* 法に基づいて、酢酸イオンの分子構造ならびに基準振動数の量子化学計算も合わせて行ったので、最後にこの結果と実験から得られた結果との簡単な比較がなされる。

3.2 酢酸ナトリウムおよびその同位体 (D , ^{13}C) 置換化合物の赤外線吸収スペクトルの測定

a) 試薬ならびに調整方法

使用した試薬およびその製造元は次の通りである。

KBr (Spmapur 試薬, E. Merck, Darmstadt)

$^{12}\text{CH}_3^{12}\text{COONa}$ (Spmapur 試薬, E. Merck, Darmstadt)

$^{12}\text{C}_3^{13}\text{COONa}$, $^{13}\text{C}_3^{12}\text{COONa}$, および $^{13}\text{C}_3^{13}\text{COONa}$ (^{13}C 同位体濃縮率 9.0%,

Prochem. London).

$^{12}\text{C}_3^{12}\text{COONa}$ (D 同位体濃縮率 9.9%, Merck Sharp and Dohme Canada)

$^{13}\text{C}_3^{12}\text{COONa}$ (D 同位体濃縮率 9.8%, ^{13}C 同位体濃縮率 9.0%, Merck Sharp and Dohme Canada).

酢酸ナトリウムは吸湿性の非常に強い物質であるので、試料調製はすべて乾燥アルゴン雰囲気下で行った。その他の操作は第2章で述べた酢酸ナトリウムの試料調製方法 2.2-(a)と同様である。

b) 測定器機ならびに測定条件

室温における赤外線吸収スペクトルは、Nicolet 7000 フーリエ変換スペクトルメーターを用いて、乾燥 N_2 ガス雰囲気下で分解能 0.24 cm^{-1} の条件下で測定した。検出器は MCT (mercury cadmium telluride) を使用した。低温における赤外線吸収スペクトルの測定は、液体 N_2 温度 (80 K) で、Oxford Instrument 社製のモデル DN70 クライオスタットを用いて、日本分光社製モデル DS701G により 4000 cm^{-1} から 300 cm^{-1} の波数範囲にわたって行った。クライオスタットには、KRS-5 の窓板を使用した。その他の測定条件・波数校正の方法などは、第2章 2.2-(b) で述べられた内容と同様である。

C) 結果おわりに考察

① $^{12}\text{C}_3^{12}\text{COONa}$ およびその ^{13}C 同位体置換化合物の赤外線吸収スペクトル

室温で測定された $^{12}\text{C}_3^{12}\text{COONa}$ の典型的な赤外線吸収スペクトルを図 3.1 に示す。図中で ν_1 は、基準振動に相当する吸収帯を示す。3600 cm^{-1} 付近の幅広い吸収帯は少量の水によるものである。酢酸イオンは 7 原子分子であるので、赤外領域に 15 の基準振動が観測されるはずである。このうちの 1 つは、遠赤外領域 (300 $\text{cm}^{-1} \sim 50 \text{cm}^{-1}$) に観測されるメチル基のねじれ振動に基づくものである。メチル基のねじれ振動については第 4 章で詳しく述べられる。本章では、この振動を除いた 14 の基準振動について述べる。図 3.1 で、観測された基準振動の数は 12 である。このうち、 ν_2 と記された吸収帯は、後に明らかにされるように、3 本の吸収帯で成り立っているものである。同様の赤外線吸収スペクトルが、炭素-13 同位体置換化合物について得られた。この場合、基準振動は、 ^{13}C の標識の位置によって、それぞれ固有の同位体シフトを示した。図 3.2 に観測した各基準振動の波数をプロットし、その炭素-13 同位体シフトを明示した。図 3.2 から明らかなるように、同位体シフトのパターンは、 ^{13}C の標識の位置によって異なり、また特定の基準振動が、同位体置換により鋭敏にシフトする。たとえば、1) ν_4 のモード (メチル基の逆対称伸縮振動: $\nu_{as}(\text{CH}_3)$) は、 CH_3 基を ^{13}C で標識すれば同位体シフトするが、 COO^- 基を標識してもほとんどシフトしない、2) ν_3 のモード (カルボキシル基の逆対称伸縮振動: $\nu_{as}(\text{CO})$) は、 COO^- 基を ^{13}C で標識すれば同位体シフトするが、 CH_3 基を標識してもほとんどシフトしない、などである。これらの同位体シフトは、各スペクトル線の対応を不明確にする程大きくはないので、 ^{13}C -同位体シフトは、スペクトル線の帰属をすすめる上で重要な手掛りを与えうるものである。これに対して、重水素置換し

た化合物の場合は、その同位体シフトはスペクトルの様相を变える程大きいので(図3.1, 3.9参照), 各スペクトル線の対応が不明瞭になりがちであり、スペクトル線の帰属をするという目的には、重水素化合物は、あまり実用的ではないと考えられる(図3.11参照, 後述)。次に、ここで観測した ^{13}C -同位体シフトに基づいて実行されたスペクトル線の帰属について説明を加える。

過去に報告されたスペクトル線の帰属のうちで特に問題とされる基準振動は、メチル基の伸縮・変角振動および COO^- 伸縮振動に基づくモードである。このうち、メチル基のC-H伸縮振動は $(3100 \sim 2900) \text{cm}^{-1}$ の波数領域に、そしてその他の振動モードは $(1700 \sim 1300) \text{cm}^{-1}$ の波数領域に観測される。以下に、この2つの波数領域において新しく得られた知見について述べる。

Spinner⁵⁾の報告を除いて、従来行われた研究では、スペクトル線の帰属は次の仮定に基づいて行われた:

i) メチル基の3つのC-H結合の長さは等しく、またC-H結合を含む結合角は正四面体角に等しい(メチル基に関して、部分的に C_{3v} の対称性が成立する。),

ii) メチル基とカルボキシル基($-\text{COO}^-$)との間の反発の力の定数(\mathbf{F} 行列の非対角要素に相当する力の定数)は無視する。

したがって、もし、これらの仮定が成立すれば、メチル基の2つの逆対称伸縮振動は縮重することになる。図3.3および3.4は、 $^{12}\text{CH}_3 \text{ } ^{12}\text{COONa}$ およびその ^{13}C 置換化合物の $3100 \text{ cm}^{-1} \sim 2900 \text{ cm}^{-1}$ の領域における室温および80 Kでの赤外線吸収スペクトルの詳細を示す。図から明らかなように、常温での測定では高波数側の2本の吸収帯を完全に分離して観測することはできなかったのに対して、低温におけるスペクトルでは、3本の吸収帯が、はっきりと観測された。これは、メチル基の分子構造が部分的な C_{3v} の対称性が失われていることを示唆するものである。この結果は、酢酸イオンのX-線結晶回折から得られた結

果¹⁵⁾と一致する。メチル基の炭素を¹³Cで置換した場合、これらの吸収帯は低波数側にシフトしたか(たとえば、図3.3-(a)と(b))、カルボキシル基の炭素を¹³Cで置換した場合は、その同位体シフトは小さかった(たとえば、図3.3-(a)と図3.4-(a))。このことは、メチル基のC-H伸縮振動には、グル-7°振動の概念がよく成立することを示している。 ν_1 および ν_{11} は、メチル基のC-H逆対称伸縮振動に、 ν_2 は対称伸縮振動に帰属された。なお、従来の研究¹⁾⁻⁴⁾では、 ν_1 と ν_{11} とは、互いに縮重しているものとして取り扱われたが、これは、前頁に示した2つの仮定に基づいて、スペクトル線の解釈が行われたためである。もし、前頁の仮定が成立すれば、酢酸イオンを C_{2v} の対称性を有する分子として考え、その振動の問題を $5A_1 + A_2 + 5B_1 + 4B_2$ のように各既約表現に簡約化した形で取り扱うことが可能となる。²⁶⁾ これが、これまでの研究者の多くが、前頁の仮定を採用したもっとも大きな理由である。しかしながら、図3.3, 3.4で見出した結果は、従来酢酸イオンの振動の問題に対して行われていた単純な取り扱いが不充分であることを明らかにするものである。したがって、本章では、酢酸イオンを C_s の対称性を持つ分子として、その振動の問題を、前頁に示したような粗い近似を用いずに、より一般的に取り扱う事にした。

図3.5は、 $^{12}\text{CH}_3^{12}\text{COONa}$ (a) および $^{13}\text{CH}_3^{12}\text{COONa}$ (b) の $1500\text{ cm}^{-1} \sim 1300\text{ cm}^{-1}$ の領域における室温および80 Kでの赤外線吸収スペクトルを示す。この領域には1つの COO^- 伸縮振動、3つの CH_3 変角振動の合計4つの基準振動が観測される。室温におけるスペクトルには、1つの強い幅の広い吸収帯(ν_x)と低波数側に弱い1つの吸収帯(ν_6)との合計2つの吸収帯が観測された。吸収帯 ν_6 は低温における測定で、強度を著しく増し鋭くはっきりした波数を与えた。この吸収帯は、メチル基の炭素を¹³Cで置換したことにより、約 8 cm^{-1} の低波数側へのシフトを示した。この同位体シフトに基づき、 ν_6 はメチル基の対称変角振動に帰属された。一方、吸収帯 ν_x は、低温における測定で、いくつかの吸収帯に分裂したが、その分解能は、まだ不充分である。これは、試料の濃度が、比較的高い(1mgの試料を100mgのKBrに混合した。)ためであると考え

される。次に、図3.6に $^{12}\text{CH}_3^{13}\text{COONa}$ (a) および $^{13}\text{CH}_3^{13}\text{COONa}$ (b) について
 得られた同様のスペクトルを示す。 $^{12}\text{CH}_3^{13}\text{COONa}$ の常温で測定したスペクトル
 (図3.6-(a))には、他のスペクトルとは異なり、ショルダー(shoulder)
 を持った比較的強い吸収帯が 1344 cm^{-1} 付近に観測された。この吸収帯は、
 低温において、2本の吸収帯に分裂した。この分裂の原因は、未だにはっきり
 しないが、 1390 cm^{-1} 付近に観測される対称 COO^- 伸縮振動と結合者 $\nu_8 + \nu_{10}$
 (ν_8 , C-C伸縮振動, $\sim 920\text{ cm}^{-1}$; ν_{10} , OCO平面内横ゆれ振動, $\sim 470\text{ cm}^{-1}$)
 との間のFermi共鳴による2重線のうちの1本が、 1344 cm^{-1} 付近に観測され
 たということも1つの可能性として指摘することができる。一般に、Fermi共
 鳴は、小さな同位体シフトに敏感であるので、重元素を同位体置換した化合物
 は、そのような共鳴現象を同定するのに役立つ場合がある。⁸⁾ したがって、こ
 こでは、一番低波数側の 1327.5 cm^{-1} に観測された吸収帯を ν_6 に帰属した。
 図3.5の場合と同様に、ここでも ν_x の吸収帯は、低温における測定で、部分的
 に分裂したが、試料の濃度が高いために分解能は不充分である。そこで、濃度
 を低くした試料(約 $40\text{ }\mu\text{g}$ の試料を 100 mg の KBr に混合したもの)について、
 同様に赤外線吸収スペクトルを測定した。図3.7および3.8に、これらの化合
 物の $1700\text{ cm}^{-1} \sim 1300\text{ cm}^{-1}$ の領域における室温および 80 K でのスペクトル
 を示す。図から明らかのように、 ν_x は、低温で数本の吸収帯にはっきりと
 分裂した。ここで、 ^{13}C で標識した酢酸ナトリウムは、その同位体濃縮率が 90%
 であるので、それらのスペクトルには、他の同位体的に異なる化学種の吸収帯
 も同時に観測されている。図3.7-(a)および図3.8-(a)で、 1580 cm^{-1} 付近に観
 測された強い吸収帯 ν_3 は、それぞれ $^{12}\text{CH}_3^{12}\text{COONa}$ および $^{13}\text{CH}_3^{12}\text{COONa}$ の COO^-
 の逆対称伸縮振動に基づく基準振動である。 $^{12}\text{CH}_3^{13}\text{COONa}$ および $^{13}\text{CH}_3^{13}\text{COONa}$
 の対応する ν_3 吸収帯は 1540 cm^{-1} 付近に観測された(図3.7-(b) および図3.
 8-(b))。カルボキシル基の炭素を ^{13}C で置換した場合、 ν_3 は約 40 cm^{-1} 低波

数側にシフトしたが、メチル基の炭素を ^{13}C で置換した場合は、 ν_3 の同位体シフトは小さかった。このことは、 COO^- の逆対称伸縮振動には、ゲル-7 $^\circ$ 振動の概念がよく成立することを示している。同様に、大きな同位体シフトが、 COO^- の対称伸縮振動(ν_4)に観測されることが期待される。図3.7-(b)および図3.8-(b)で、 1390 cm^{-1} 付近に観測された吸収帯 ν_4 は、それぞれ $^{12}\text{CH}_3^{13}\text{COONa}$ および $^{13}\text{CH}_3^{13}\text{COONa}$ の COO^- 対称伸縮振動に基づくものと考えてよい。したがって、 $^{12}\text{CH}_3^{12}\text{COONa}$ および $^{13}\text{CH}_3^{12}\text{COONa}$ の対応する ν_4 は、それぞれ、 1423.7 cm^{-1} および 1421.0 cm^{-1} に観測された吸収帯に帰属された(図3.7-(a)および図3.8-(a))。これは、カルボキシル基の炭素を ^{13}C で置換したことによる ν_4 の同位体シフトは約 30 cm^{-1} であり、このシフトは対応する ν_3 の同位体シフト 40 cm^{-1} と同程度であるとみなせるからである。なお、残りの2つの吸収帯 ν_5 および ν_{12} (たとえば、図3.7-(a)で、 1407.3 cm^{-1} および 1447.3 cm^{-1} の吸収帯)は、明らかに CH_3 逆対称変角振動に基づく基準振動である。

② $^{12}\text{CD}_3^{12}\text{COONa}$ および $^{13}\text{CD}_3^{12}\text{COONa}$ の赤外線吸収スペクトル

図 3.9 に $^{12}\text{CD}_3^{12}\text{COONa}$ の $4000\text{ cm}^{-1} \sim 300\text{ cm}^{-1}$ の領域の典型的な赤外線吸収スペクトルを示す。図中で ν は、基準振動に相当する吸収帯を示す。同様の赤外線吸収スペクトルが $^{13}\text{CD}_3^{12}\text{COONa}$ について得られた。前項と同様に、図 3.10 に観測した各基準振動の波数をプロットし、その炭素-13 同位体シフトを明示する。図 3.10 から明らかなように、この場合は、メチル基の炭素が ^{13}C で同位体置換されているので、主としてメチル基の C-D 伸縮振動や CD_3 変角振動の関係した基準振動モードが顕著に同位体シフトしている。次に、図 3.11 に、前項で述べた出発物質 ($^{12}\text{CH}_3^{12}\text{COONa}$) とその重水素化合物 ($^{12}\text{CD}_3^{12}\text{COONa}$) とのスペクトル線の対応を示す。重水素置換することにより、基準振動の多くが、非常に大きな同位体シフトを示すことが、図 3.11 から明らかなである。しかしながら、両化学種において、対応のつかない基準振動 (CH_3COONa の $\nu_8, \nu_{13}, \nu_{14}$ モード) もいくつか見出されている。これは、次節の基準振動解析で定量的に明らかにされるように、一般に重水素置換することにより基準振動のモードが大きく変化するからである。一方、重水素置換しても、ほとんど同位体シフトを示さない基準振動もある。たとえば、カルボキシル基の伸縮振動に基づく基準振動 ν_3 および ν_4 である。このことは、これらのモードには、グループ振動の概念が、よく成立することを示すものである。さて、重水素化した酢酸ナトリウムの赤外線吸収スペクトルは、Jones 等¹⁾、Ito 等³⁾、そして Nakamura⁴⁾ によつて報告されたが、 $(2300 - 2100)$ および $(1100 - 800)\text{ cm}^{-1}$ の 2 つの領域でのスペクトル線の帰属に混乱がみられる。以下に、この 2 つの領域について、簡単な議論をする。

図 3.12 は $^{12}\text{CD}_3^{12}\text{COONa}$ (a) および $^{13}\text{CD}_3^{12}\text{COONa}$ (b) の $(2300-2100)\text{cm}^{-1}$ の領域における、室温および 80 K での赤外線吸収スペクトルの詳細を示す。この領域には、3つの C-D 伸縮振動に基づく基準振動が観測されるはずである。しかしながら、 2100cm^{-1} 付近に観測されることが期待される C-D 対称伸縮振動 (ν_2) は、両化合物において観測されなかった。図 3.12-(a) で、低温において 2180cm^{-1} 付近に観測された小さな吸収帯は結合音 (たとえば、 $\nu_3 + \nu_9$) によるものと考えられる。同様の結合音が、図 3.12-(b) においても、 2160cm^{-1} 付近に観測された。残りの 2 つの吸収帯 ν_1 および ν_{11} は、C-D 逆対称変角振動に基づく基準振動である。図から明らかのように、重水素置換した化合物の場合は、たとえば $^{12}\text{CH}_3^{12}\text{COONa}$ の場合 (図 3.3-(a)) とは異なり、常温の測定でも、 ν_1 と ν_{11} とは互いに重なり合うことはなく、はっきりと観測された。さらに、低温での測定では、これらの吸収帯の分解能が、著しく改善されることがわかる。なお、 CD_3 基の炭素を ^{13}C で置換することにより、これらの基準振動は約 15cm^{-1} の低波数同位体シフトを示した。

図 3.13 は、 $^{12}\text{CD}_3^{12}\text{COONa}$ の $1100\text{cm}^{-1} \sim 800\text{cm}^{-1}$ の領域における室温および 80 K での吸収スペクトルを示す。 $^{13}\text{CD}_3^{12}\text{COONa}$ の対応するスペクトルは、図 3.14 に示されている。この領域には、6つの基準振動が観測されるはずであるが、そのうち、もっとも問題となるのは、 $1100\text{cm}^{-1} \sim 1000\text{cm}^{-1}$ の領域に観測される 3 つの CD_3 変角振動に基づく基準振動 ν_5 、 ν_6 、および ν_{12} である。図から明らかのように、常温のスペクトルでは、 ν_{12} は ν_6 のショルダー (shoulder) として観測されたが、低温の測定では、これら 2 つの基準振動は独立して観測された。 ν_6 および ν_{12} の吸収帯は CD_3 -逆対称変角振動に帰属された。一方、高波数側の吸収帯 ν_5 は、 CD_3 -対称変角振動に帰属することができるとは、 CD_3 基の炭素を ^{13}C で置換することにより、 ν_5 は約 17cm^{-1} の低波数側への大きな同位体シフトを示したことから、この基準振動には、骨格の C-C 伸

縮のモードが寄与していると考えられる。最後に、 $(1000-800) \text{ cm}^{-1}$ の領域に観測された3つの基準振動 ν_7 , ν_8 , および ν_{13} について述べる。一般に、この領域に観測される基準振動に、特定の型の振動モードを当てはめることができない。つまり、この領域では、グループ振動の概念がよく成立しない。したがって、観測される基準振動は、いくつかの振動モードが、複雑に重なった形になっているものと考えられる。たとえば、従来の研究では、 $^{12}\text{CD}_3^{12}\text{COONa}$ の 880.7 cm^{-1} に観測された吸収帯 ν_7 は C-C 伸縮振動に帰属されていた。^{1),3),4)} もし、 ν_7 のモードに、C-C 伸縮振動のグループ振動の概念が成立するとすれば、 $^{13}\text{CD}_3^{12}\text{COONa}$ のスペクトルでは、 ν_7 は、低波数側にかなりシフトするはずである。しかしながら、 $^{13}\text{CD}_3^{12}\text{COONa}$ の ν_7 は 880.4 cm^{-1} に観測された。このように、 ν_7 には、顕著な同位体シフトは認められなかったので、このモードは、いくつかの振動モードが、複雑に重なり合った振動型で表わされるものと考えられる。

以上、本節では、低温測定による判点なごびに同位体置換による同位体シフトに基づいたスペクトル線帰属の有効性を明らかにした。なお、本節で完全に明らかにされなかった帰属に関する問題点は、次節で述べられる基準振動解析によって解決される。

3.3 酢酸イオンの基準振動解析なすびに分子内ポテンシャル場の決定

本節での振動解析は、酢酸イオンが C_s の対称性を有するものとして行われた。また、同位体置換により、分子構造パラメータおよび分子内ポテンシャル場が変わらないものと仮定した。なお、酢酸ナトリウムの場合と同様に、酢酸ナトリウムの赤外領域での振動の問題は、酢酸イオンとして取り扱うことができるものとする。

a) 分子内座標

図 3.15 に、使用した分子内座標を、また表 3.1 に計算に使用した酢酸イオンの分子構造パラメータ^{15) 16)}を示す。分子内座標のうち、C-C 結合と角 θ の 2 等分線とのなす角度を γ と定義した。また、C-C 結合と O-C-O で作られる平面との間の角度を π と定義した。メチル基のねじれ座標としては、(3.1) 式に示されるような Wilson 等¹⁷⁾によって定義された 4 質量ねじれ座標 (four-mass-torsional coordinate) の線型結合による座標 τ を採用した。

$$\tau = \frac{1}{6} (\tau_{5123} + \tau_{5124} + \tau_{6123} + \tau_{6124} + \tau_{7123} + \tau_{7124}) \quad (3.1)$$

ここで、下付き文字は、図 3.15 で、各々の原子に付けられた番号を表わす。以上、使用した分子内座標の数は、合計 16 である。これ 5 の座標のうち、メチル基の C-H 結合を含む結合角 $d_1, d_2, d_3, \beta_1, \beta_2$, および β_3 は互いに独立ではない。酢酸イオンの振動の自由度は 15 であるので、これ 5 の座標には 1 つ余分な座標 (redundant coordinate) が含まれている。この余分な座標が含まれていること、酢酸イオンは C_s の対称性を持つこととを考慮した上で、分子内対称座標を表 3.2 のように組み立てた。したがって、この座標系を用いれ

ば，酢酸イオンの振動の問題は， $10 A' + 5 A''$ のように各既約表現に簡約化された形で取り扱うことができる。メチル基の C-H 結合を含む結合角は，正四面体角から少しずれているので（表 3.1 参照），これらの結合角が関係する A' 表現に属する 4 つの分子内対称座標には，このずれを補正する係数 a, b, p ，および q が導入された。このうち，1 つの分子内対称座標は余分の座標（redundant coordinate）として，取り除くことができる。 a, b, p, q は次のようにして決定した。

いま，図 3.15 で， C_1 原子から C_2, H_5, H_6 ，および H_7 原子方向に単位ベクトル $\vec{e}_{12}, \vec{e}_{15}, \vec{e}_{16}$ ，および \vec{e}_{17} が出ていると考える。一般に，3次元空間では，1点から出る独立なベクトルの数は3個であるから，これらのベクトルの間には，(3.2)式のような1次式が成立する。

$$A \vec{e}_{12} + B \vec{e}_{15} + C \vec{e}_{16} + D \vec{e}_{17} = 0 \quad (3.2)$$

(3.2)式に， $\vec{e}_{12}, \vec{e}_{15}, \vec{e}_{16}$ ，および \vec{e}_{17} を乗ずると，それぞれ次の式が得られる。

$$A + B \cos \alpha_3 + C \cos \alpha_2 + D \cos \beta_1 = 0 \quad (3.3)$$

$$A \cos \alpha_3 + B + C \cos \alpha_1 + D \cos \beta_2 = 0 \quad (3.4)$$

$$A \cos \alpha_2 + B \cos \alpha_1 + C + D \cos \beta_3 = 0 \quad (3.5)$$

$$A \cos \beta_1 + B \cos \beta_2 + C \cos \beta_3 + D = 0 \quad (3.6)$$

これら4つの式が同時に成立するためには，次式が成立しなければならない。

$$\begin{vmatrix} 1 & \cos \alpha_3 & \cos \alpha_2 & \cos \beta_1 \\ \cos \alpha_3 & 1 & \cos \alpha_1 & \cos \beta_2 \\ \cos \alpha_2 & \cos \alpha_1 & 1 & \cos \beta_3 \\ \cos \beta_1 & \cos \beta_2 & \cos \beta_3 & 1 \end{vmatrix} = 0 \quad (3.7)$$

(3.7) 式を展開し, それを微分して変位についての式を求めると, (3.8) 式のようになる.

$$\begin{aligned}
 & \sin d_1 (\cos d_1 - \cos d_2 \cos d_3 - \cos \beta_2 \cos \beta_3 - \cos d_1 \cos^2 \beta_1 + \cos d_2 \cos \beta_1 \cos \beta_2 + \cos d_3 \cos \beta_1 \cos \beta_3) dd_1 \\
 & + \sin d_2 (\cos d_2 - \cos d_1 \cos d_3 - \cos \beta_1 \cos \beta_3 - \cos d_2 \cos^2 \beta_2 + \cos d_3 \cos \beta_2 \cos \beta_3 + \cos d_1 \cos \beta_1 \cos \beta_2) dd_2 \\
 & + \sin d_3 (\cos d_3 - \cos d_1 \cos d_2 - \cos \beta_1 \cos \beta_2 - \cos d_3 \cos^2 \beta_3 + \cos d_2 \cos \beta_2 \cos \beta_3 + \cos d_1 \cos \beta_1 \cos \beta_3) dd_3 \\
 & + \sin \beta_1 (\cos \beta_1 - \cos d_2 \cos \beta_3 - \cos d_3 \cos \beta_2 - \cos^2 d_1 \cos \beta_1 + \cos d_1 \cos d_2 \cos \beta_2 + \cos d_1 \cos d_3 \cos \beta_3) d\beta_1 \\
 & + \sin \beta_2 (\cos \beta_2 - \cos d_3 \cos \beta_1 - \cos d_1 \cos \beta_3 - \cos^2 d_2 \cos \beta_2 + \cos d_2 \cos d_3 \cos \beta_3 + \cos d_1 \cos d_2 \cos \beta_1) d\beta_2 \\
 & + \sin \beta_3 (\cos \beta_3 - \cos d_2 \cos \beta_1 - \cos d_1 \cos \beta_2 - \cos^2 d_3 \cos \beta_3 + \cos d_2 \cos d_3 \cos \beta_2 + \cos d_1 \cos d_3 \cos \beta_1) d\beta_3 \\
 & = 0 \qquad (3.8)
 \end{aligned}$$

(3.8) 式は, 余分座標 (redundant coordinates) を取り除くための必要條件である. ここで, 各結合角の変位 $dd_1, \dots, d\beta_3$ の係数をそれぞれ $C_{d_1}, \dots, C_{\beta_3}$ とおけば, 規格化された余分の座標は,

$$(C_{d_1}^2 + C_{d_2}^2 + C_{d_3}^2 + C_{\beta_1}^2 + C_{\beta_2}^2 + C_{\beta_3}^2)^{\frac{1}{2}} \equiv K$$

とおけば, (3.9) 式のように表わされる:

$$\frac{1}{K} (C_{d_1} \Delta d_1 + C_{d_2} \Delta d_2 + C_{d_3} \Delta d_3 + C_{\beta_1} \Delta \beta_1 + C_{\beta_2} \Delta \beta_2 + C_{\beta_3} \Delta \beta_3) \quad (3.9).$$

いま, d_1, \dots, β_3 が正四面体角であるとするれば, (3.9) 式は簡単に次のようになる:

$$\frac{1}{\sqrt{6}} (\Delta d_1 + \Delta d_2 + \Delta d_3 + \Delta \beta_1 + \Delta \beta_2 + \Delta \beta_3) \quad (3.10).$$

さて, 酢酸リオンは, C_s の対称性を持つと仮定したので, $C_{d_2} = C_{d_3}$ および $C_{\beta_2} = C_{\beta_3}$ が成立する. したがって, (3.9) 式は次のように書き換えられる.

$$\frac{1}{\sqrt{6}} (a \Delta d_1 + b \Delta d_2 + b \Delta d_3 + p \Delta \beta_1 + q \Delta \beta_2 + q \Delta \beta_3) \quad (3.11)$$

ここで,

$$a = \frac{\sqrt{6} C_{d_1}}{K}, \quad b = \frac{\sqrt{6} C_{d_2}}{K}, \quad p = \frac{\sqrt{6} C_{\beta_1}}{K}, \quad q = \frac{\sqrt{6} C_{\beta_2}}{K} \quad (3.12)$$

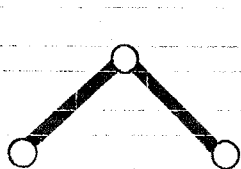
である。 a, b, p , および q は, (3.10) 式を基準にした場合の, 正四面体角からのずれの尺度を表わす係数である。(3.12) 式に, 表 3.1 に示されている $d_1 = d_2 = d_3 = 110.56^\circ$, $\beta_1 = 113^\circ$, および $\beta_2 = \beta_3 = 106^\circ$ の値を代入すると, $a = 0.96645$, $b = 1.04668$, $p = 1.00269$, そして $q = 0.96683$ が得られる。

b) 力の定数

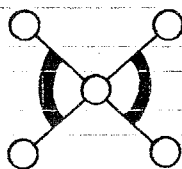
酢酸イオンは, C_s の対称性を有するので, その基準振動のうち A' 表現に属するモードは 10 個, そして A'' 表現に属するモードは 5 個である。したがって, 一般原子価力場を構成する独立な力の定数の数は 70 個である。実測された基準振動の数は 82 個であったので, 原理的には, これらの力の定数を決定できると考えられる。しかしながら, 実際には, これらの力の定数のうち多くの反発の力の定数 (interaction force constant) は 0 に近いため, これらを最小自乗の過程を通じて物理的に意味のある力の定数として決定することはできない。したがって, 一般原子価力場を最小自乗法で決定する場合, 1) 物理的にあまり意味のない 0 に近い力の定数を省略する, 2) 分子を構成する特定の基に部分的な対称性 (local symmetry) を考慮する等のいくつかの制限が設けられるのが普通である。本研究では, 主として, Hollenstein と Günthard¹⁸⁾ によって示された制限則を用いて, 酢酸イオンの 26 個の独立な力の定数から構成される一般原子価力場を最小自乗法により決定した。酢酸イオン分子に適用された制限

則は次の通りである。

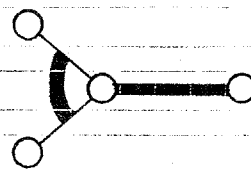
- i) メチル基の C-H 伸縮座標 (Δr) を並びにねじれの座標 ($\Delta \tau$) と他のすべての分子内座標との間の相互作用に基づく反発の力の定数を無視する。ただし、互いに隣合う C-H 伸縮座標 (Δr) 間の反発の力の定数は考慮に入れる。
- ii) メチル基の関係する分子内座標間の反発の力の定数には C_{3v} の部分的な対称性 (local symmetry) を適用する。
- iii) カルボキシル基 ($-COO^-$) の関係する分子内座標間の反発の力の定数には C_{2v} の部分的な対称性を適用する。
- iv) 共通な原子を 2 つ以上持たない分子内座標間の反発の力の定数は無視する。ただし、a) 隣合う伸縮座標間、b) 共通の頂点を持つ変角座標間、c) 共通の頂点を持つ伸縮座標と変角座標との間の反発の力の定数は考慮する (下記の図を参照)。



(a)



(b)



(c)

使用した力の定数を定義するために、上記の制限則が適用されたポテンシャル関数 V を (3.13) 式に示す。

$$\begin{aligned}
 2V = & \underline{K}_{r_1} (\Delta r_1)^2 + \underline{K}_{r_2} [(\Delta r_2)^2 + (\Delta r_3)^2] + \underline{K}_l (\Delta l)^2 + \underline{K}_s (\Delta s)^2 + \underline{K}_d (\Delta d)^2 \\
 & + \underline{H}_{\alpha_1} (\Delta \alpha_1)^2 + \underline{H}_{\alpha_2} [(\Delta \alpha_2)^2 + (\Delta \alpha_3)^2] + \underline{H}_{\beta_1} (\Delta \beta_1)^2 + \underline{H}_{\beta_2} [(\Delta \beta_2)^2 \\
 & + (\Delta \beta_3)^2] + \underline{H}_\theta (\Delta \theta)^2 + \underline{H}_\gamma (\Delta \gamma)^2 + \underline{H}_\pi (\Delta \pi)^2 + \underline{H}_\tau (\Delta \tau)^2 \\
 & + 2\underline{k}_r [(\Delta r_1) (\Delta r_2) + (\Delta r_1) (\Delta r_3) + (\Delta r_2) (\Delta r_3)] + 2\underline{k}_{ls} [(\Delta l) (\Delta s)]
 \end{aligned}$$

(次ページに続く)

$$\begin{aligned}
& + (\Delta \underline{d}) (\Delta \underline{1})] + 2k_{sd} (\Delta \underline{d}) (\Delta \underline{s}) + 2f_{1\alpha} (\Delta \underline{1}) (\Delta \alpha_1 + \Delta \alpha_2 + \Delta \alpha_3) + 2f_{1\theta} (\Delta \underline{1}) (\Delta \theta) \\
& + 2f_{s\theta} (\Delta \theta) (\Delta \underline{s} + \Delta \underline{d}) + 2f_{s\gamma} (\Delta \underline{\gamma}) (\Delta \underline{s} - \Delta \underline{d}) + 2f_{1\gamma} (\Delta \underline{1}) (\Delta \underline{\gamma}) \\
& + 2h_{\beta} [(\Delta \beta_1) (\Delta \beta_2) + (\Delta \beta_1) (\Delta \beta_3) + (\Delta \beta_2) (\Delta \beta_3)] + 2h_{\alpha\beta} [(\Delta \alpha_1) (\Delta \beta_1) \\
& + (\Delta \alpha_2) (\Delta \beta_2) + (\Delta \alpha_3) (\Delta \beta_3)] + 2h_{\beta_1\gamma} (\Delta \beta_1) (\Delta \underline{\gamma}) + 2h_{\beta_2\gamma} (\Delta \underline{\gamma}) (\Delta \beta_2 + \Delta \beta_3) \\
& + 2h_{\theta\gamma} (\Delta \theta) (\Delta \underline{\gamma}) + 2h_{\beta\pi} (\Delta \pi) (\Delta \beta_2 - \Delta \beta_3) \quad (3.13)
\end{aligned}$$

このポテンシャル関数 V は、27個の力の定数を含む。このうち、 H_2 は、メチル基のねじれ振動に関する力の定数である。3.2節(c)で述べたように、メチル基のねじれ振動による基準振動は観測できなかったため、ここでは、 H_2 は計算の対象からはずし、残りの26個の力の定数を最小自乗法により82個の実測の基準振動数をもっともよく再現するように調整した。

c) 結果と考察

得られた力の定数の値を表3.3に示す。表3.3から注目すべき結果を要約すると次のようになる。

1) メチル基のC-H伸縮座標に関する力の定数 K_{r_1} と K_{r_2} との差は小さいが、有意である。これは、メチル基のC-H伸縮に関する力の場は部分的な C_{3v} の対称性からわずかにずれていることを示唆する。一方、隣り合うC-H伸縮座標間の反発の力の定数 k_r に対しては、良い近似で、部分的な C_{3v} の対称性が成立すると考えられる。 k_r は K_{r_1} および K_{r_2} と比べて、ずっと小さいので、部分的な C_{3v} の対称性からのずれを考慮して、これを決定するのは、あまり意味のあることではない。

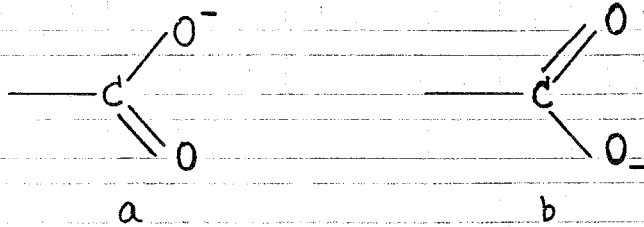
ii) COO基のC-O伸縮座標に関する力の定数 K_s および K_d は誤差の範囲内で一致した。これは、COO基のC-O伸縮座標に関する力の場は、部分的な C_{2v} の対称性によく適合していることを意味する。したがって、C-O伸縮座標と他の分子内座標との間の反発の力の定数に設けられた C_{2v} の部分的な対称性は合理的な近似である。

iii) メチル基のH-C-C結合角に関する力の定数 $H\beta_1$ と $H\beta_2$ とは顕著な差を示したが、H-C-H結合角に関する力の定数 Hd_1 と Hd_2 との差は、それ程大きくない。これは、メチル基の結合角の変角に関する力の場の部分的な C_{3v} の対称性からのずれは、主としてH-C-C結合角に関する力の場の非対称性に基いていることと示唆している。同様の傾向が、メチル基を含む他の分子、たとえば acetaldehyde¹⁰⁾、ピルビン酸⁸⁾、酢酸単量体¹⁸⁾ などに見出されている。

iv) C-C結合およびCOO基の関与する反発の力の定数の多くは、かなり大きな値を示した。本研究では、炭素-13置換化合物を用い、骨格振動固有の同位体シフトを考慮に入れて、これらの力の定数を決定しているのだから、これらはすべて物理的に意味のある重要な反発の力の定数としてみなされるべきものである。これらの反発の力の定数のうち、 k_{sd} が特に大きな値 ($2.015 \times 10^{-7} \text{ N nm}^{-1}$) を示したのは、注目すべきことである。同様にギ酸イオンでも、 k_{sd} は、かなり大きな値 ($1.592 \times 10^{-7} \text{ N nm}^{-1}$) を示した(第2章, 表2.2参照)。

Redington¹⁹⁾ が報告したギ酸単量体の力の定数(表2.13)のうち、 $-C=O$ 結合と $-C-O$ 結合との間の反発の力の定数は、 $0.911 \times 10^{-7} \text{ N nm}^{-1}$ 、Hollenstein等^{8), 18)} が報告したピルビン酸および酢酸単量体の対応する反発の力の定数は、それぞれ、 $0.642 \times 10^{-7} \text{ N nm}^{-1}$ 、 $1.025 \times 10^{-7} \text{ N nm}^{-1}$ である。これを考慮すると、酢酸イオン・ギ酸イオンの k_{sd} が大きな値をとるのは、 $-COO^-$ 基固有の問題であると考えられる。この種の力の定数が大きな値をとることは、Ohwada²⁰⁾ によって、下図のaとbとの電子状態間における共鳴現象に

基がくものであると説明された。



次に、基準振動解析の結果について説明する。80 K および室温 (~290 K) で観測された基準振動なすびに表3.3の力の定数を用いて計算した基準振動の値を表3.4 - 3.9 に示す。これらの表で、*のついた観測値は、表3.3の力の定数を求めるときに、フィッティング (fitting) に使用した基準振動に相当するものである。各基準振動のモードを明らかにするために、これらの表には、合わせて、位置エネルギー分布への主な分子内対称座標の寄与が示されている。表から明らかのように、観測値と計算値との一致は非常によい。これは、本研究で提唱されたスプロトル線の帰属が合理的であることを意味する。さらに、本研究で酢酸イオンの一般原子細力場を簡略化するために導入された制限則の近似は適切であると考えられる。以下、 $^{12}\text{CH}_3^{12}\text{COONa}$ なすびに $^{12}\text{CD}_3^{12}\text{COONa}$ について、3-2 節で明らかにされなかった帰属における問題点あるいは注目すべき問題点を、ここで得られた結果 (表3.4 および 3.8) をもとにして、簡単に議論する。

i) $^{12}\text{CH}_3^{12}\text{COONa}$ の 80 K で、3002.8, 2930.1, および 2974.4 cm^{-1} に観測された基準振動は、それぞれ $\nu_1(A')$, $\nu_2(A')$, および $\nu_{11}(A'')$ に帰属された。これらの基準振動は、それぞれ $\nu_{as}(\text{CH}_3)$, $\nu_s(\text{CH}_3)$, および $\nu(\text{CH}_3)$ のグループ振動モード (表3.2 参照) でよく記述できる。重水素置換することにより、これらの基準振動は約 800 cm^{-1} 低波数側にシフトした。 $^{12}\text{CD}_3^{12}\text{COONa}$ の

80 K で, 2255.3 および 2227.2 cm^{-1} に観測された基準振動は, それぞれ $\nu_{as}(\text{CD}_3)$, $\nu(\text{CD}_3)$ のグル-70 振動モードでよく記述することかでき, それぞれ $\nu_1(A')$ および $\nu_{11}(A'')$ に帰属された. 一方, $\nu_2(A')$ モードは観測されなかつたが, 計算値 2105.9 cm^{-1} は, 酢酸ナトリウムの飽和水溶液のラマンスペクトルから得られた結果³⁾, 2111 cm^{-1} , とよく一致した.

ii) $^{12}\text{CH}_3^{12}\text{COONa}$ の 80 K で 1423.7 , 1407.3 , および 1447.3 cm^{-1} に観測された基準振動は, それぞれ $\nu_4(A')$, $\nu_5(A')$, および $\nu_{12}(A'')$ に帰属された. $\nu_4(A')$ は, いくつかのグル-70 モードの混合モードとして記述されるが, もっとも支配的なグル-70 振動モードは $\nu_5(\text{CO})$ である. $\nu_5(A')$ は, $\delta_{as}(\text{CH}_3)$ のグル-70 モードでよく表わされるが, $\nu_5(\text{CO})$ の寄与も多少認められた. 一方, $\nu_{12}(A'')$ は $\delta(\text{CH}_3)$ のグル-70 モードでよく記述できる. $^{12}\text{CD}_3^{12}\text{COONa}$ の場合, 同様に 1423.2 cm^{-1} に観測された基準振動は $\nu_4(A')$ に帰属された. 一方, CD_3 変角振動による対応する基準振動は大きく低波数側に同位体シフトし, 1027.8 および 1040.5 cm^{-1} に観測された. 前者は $\nu_6(A')$ モードに, 後者は $\nu_{12}(A'')$ モードに帰属された. これらの基準振動はそれぞれ $\delta_{as}(\text{CD}_3)$ および $\delta(\text{CD}_3)$ のグル-70 振動モードでよく記述できる.

iii) $^{12}\text{CH}_3^{12}\text{COONa}$ において, 骨格の C-C 伸縮モード, $\nu(\text{C-C})$, は, いくつかの基準振動 ($\nu_4(A')$, $\nu_6(A')$, $\nu_8(A')$, および $\nu_9(A')$) に分散しているので, このモードは, グル-70 振動モードとして成立しにくいと考えられる. $\nu_8(A')$ は, 以前の研究¹⁾⁻⁵⁾ では, C-C 伸縮振動, $\nu(\text{C-C})$, に帰属されていたが, 表から明らかのように, $\delta(\text{OCO})$ および $\nu_5(\text{CO})$ モードの寄与が認められる. $^{12}\text{CD}_3^{12}\text{COONa}$ の場合も同様に, $\nu(\text{C-C})$ は, $\nu_4(A')$, $\nu_5(A')$, $\nu_7(A')$, および $\nu_9(A')$ の基準振動に分散している. このうち, 以前の研究^{1), 3), 4)} で C-C 伸

箱振動に帰属されていた $\nu_7(A')$ は、いくつかの ν -モードの複雑な混合モードとして記述されることかわかる。このために、このモードは、炭素-13置換しても顕著な同位体シフトを示さなかったものと考えられる(表3.8および3.9の $\nu_7(A')$ を参照)。

iv) $^{12}\text{CH}_3^{12}\text{COONa}$ の 80 K で 1332.5 cm^{-1} に観測された基準振動は $\nu_6(A')$ に帰属された。 $\nu_6(A')$ は $\delta_s(\text{CH}_3)$ の ν -モードでよく記述できる。一方重水素置換化合物の場合、対応する基準振動 $\nu_5(A')$ は、 1082.5 cm^{-1} に観測された。 $\nu_5(A')$ は $\delta_s(\text{CD}_3)$ の ν -モードで概ね記述できるが、 $\nu(\text{C}-\text{C})$ の寄与もかなり認められた。このために、このモードは、炭素-13置換をした場合に、比較的大きな同位体シフトを示したものと考えられる(表3.9参照)。

v) 面外 CH_3 揺れ振動モード, $\nu_e(\text{CH}_3)$, および面外 OCO 揺れ振動モード, $\nu_e(\text{OCO})$, は、互いに強く結合して、 $\nu_{13}(A'')$ および $\nu_{14}(A'')$ の基準振動に分散した。この傾向は、重水素置換した化合物において、より顕著である。

3.4 Ab initio 法による酢酸イオンの分子構造ならびに基準振動数の量子化学計算

本節では、酢酸イオンを対象として、近年進展の著しい分子軌道法 (Molecular Orbital Method) に基づく分子の電子波動関数を求める量子化学計算— ab initio 法—により得られた諸物理量を、実験的に得られているそれと比較する。Ab initio 法における各種近似計算の信頼性は、Iwata によって詳しく解説された。^{21), 22)}

本研究では、岡崎共同研究利用機構・分子化学研究所の Morokuma 等理論グループで開発された公開ライブラリ—INSPACK ab initio MO プログラム²³⁾を用いて、酢酸イオンの平衡構造最適化ならびに基準振動数の計算を、エネルギー勾配法²⁴⁾に基づいて実行した。ここで、多電子波動関数は、SCF 波動関数で近似し、基底関数としては MIDI 4²⁵⁾を用いた。ただし、酢酸イオンの平衡構造最適化は C_s 対称性の制限下で実行された。

得られた結果を実験値と合わせて表 3.10, 3.11 に示す。表 3.10 から明らかなように、酢酸イオンの分子構造の計算値は実験値とかなり良い一致を示した。それに対して、表 3.11 に示すように、酢酸イオンの基準振動数の計算値と実験値との一致は満足すべきものではなかった。さらに、計算によって得られた振動数は、すべて過大に評価されている。これは、この種の計算で共通に見出される近似計算に伴う系統誤差である。^{21) 22)}

Ab initio 法により、多くの場合、分子の平衡構造は、かなりの精度で決定できることが明らかにされているが、分子の基準振動数の計算は、まだ満足すべき精度に到達していないのが現状と言えよう。

3.5 結論

本章においては、酢酸ナトリウムの赤外線吸収スペクトルの測定および分子振動解析の詳細を述べた。

酢酸ナトリウム (CH_3COONa) およびその5種類の同位体 (D および ^{13}C) 置換化合物の赤外線吸収スペクトルを常温および液体窒素温度 (80 K) で測定し、それらの基準振動数を正確に決定した。低温測定により、常温測定では実現できなかった高い分解能のスペクトルが得られることが見出され、測定値の信頼性が著しく向上することが明らかにされた。基準振動の同位体シフトとりわけ炭素-13 置換化合物の同位体シフトは、スペクトル線の帰属に極めて有効であることが明らかにされ、これまでに報告された帰属の誤りを修正した。さらに、本研究で、実測した82の基準振動数のデータを用い、酢酸イオンの26の力の定数から構成される一般原子価力場を決定し、合わせて、位置エネルギー分布への分子内対称座標の寄与を調べることにより、スペクトル線の帰属の定量的な解釈を実行した。一方、量子化学計算から得た酢酸イオンの分子構造は実験値と妥当な一致を示したが、基準振動数は過大評価されることを見出された。

本章において、酢酸イオンを例として示された振動解析のアプローチは、さらに複雑な有機化合物を対象とした振動スペクトルの解析を実行する上で、重要な指針を与えるものと考えられる。

第3章 文献

- 1) Jones, L.H.; McLaren, E. *J. Chem. Phys.* 1954, 22, 1796.
- 2) Wilmshurst, K.J. *J. Chem. Phys.* 1955, 23, 2463.
- 3) Ito, K.; Bernstein, H.J. *Can. J. Chem.* 1956, 34, 170.
- 4) Nakamura, K. *J. Chem. Soc. Jpn.* 1958, 79, 1420.
- 5) Spinner, E. *J. Chem. Soc.* 1964, 4217.
- 6) Redington, R.L. *J. Mol. Spectrosc.* 1977, 65, 171.
- 7) Duncan, J.L.; McKean, D.C.; Mallinson, P.D. *J. Mol. Spectrosc.* 1973, 45, 221.
- 8) Hollenstein, H.; Atermann, F.; Grünthard, H.H. *Spectrochim. Acta, Part A*, 1978, 34, 1041.
- 9) Berney, C.V.; Redington, R.L.; Lin, K.C. 1970, 53, 1713.
- 10) Hollenstein, H.; Grünthard, H.H. *Spectrochim. Acta, Part A*, 1971, 27, 2027.
- 11) Hollenstein, H.; Grünthard, H.H. *Chem. Phys.* 1979, 4, 368.
- 12) Ghosh, P.N.; Grünthard, H.H. *Spectrochim. Acta, Part A*, 1981, 37, 1055.
- 13) Krause, P.F.; Etgola, B.G.; Katon, J.E. *J. Chem. Phys.* 1974, 61, 5331.
- 14) Ray, W.J.; Katon, J.E. *Spectrochim. Acta, Part A*, 1980, 36, 793.
- 15) Wei, K.T.; Ward, D.L. *Acta Crystallogr. Sect. B*, 1977, 33, 522.
- 16) Chen, D.M.; Reeves, L.W.; Tracey, A.S.; Tracey, M.M. *J. Amer. Chem. Soc.* 1974, 96, 5349.
- 17) Wilson Jr., E.B.; Decius, J.C.; Cross, P.C. "Molecular Vibrations", McGraw-Hill: New York, 1955.
- 18) Hollenstein, H.; Grünthard, H.H. *J. Mol. Spectrosc.* 1980, 84, 457.
- 19) Redington, R.L. *J. Mol. Spectrosc.* 1977, 65, 171.
- 20) Chwada, K. *Spectrochim. Acta, Part A*, 1978, 34, 147.
- 21) Iwata, S. *Bunkō Kenkyū*, 1981, 30, 3.
- 22) Iwata, S. *Bunkō Kenkyū*, 1981, 30, 77.
- 23) Morokuma, K.; Kato, S.; Kitaura, K.; Ohmine, I.; Sakai, S. to be published.
- 24) Pulay, P. in "Applications of electronic structure theory", Schaefer, H.F. ed., Plenum Press: New York, 1977, Chapter 4.
- 25) Tatewaki, H.; Fujimaga, S. *J. Compu. Chem.* 1980, 1, 205.
- 26) Crawford Jr., B.L.; Wilson Jr., E.B. *J. Chem. Phys.* 1941, 9, 323.

TABLE 3.1 Structural Parameters of Acetate Ion^{a)}

Bond Length ^{b)} /nm		Bond Angle ^{b)}	
r_1 (C-H) = r_2 (C-H) = r_3 (C-H)	0.109 ^{c)}	α_1 (HCH) = α_2 (HCH) = α_3 (HCH)	110.56 ^{d)}
l (C-C)	0.1505	β_1 (CCH)	113 ^o
s (C-O)	0.1257	β_2 (CCH) = β_3 (CCH)	106 ^o
d (C-O)	0.1253	θ (OCO)	123.7 ^o
		γ	0.55 ^o

a) Geometry at equilibrium according to Reference, [15].

b) Symbols are in accord with the notations given in Fig. 3.15.

c) From Reference: [16].

d) Estimated values assuming that the three angles are identical.

TABLE 3.2 Symmetry Coordinates for Acetate Ion

Representation C_s	Symmetry Coordinate	Notation	Description
A'	$(1/\sqrt{6})(2\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3)$	$\nu_{as}(CH_3)$	Asym. CH_3 Stretch
	$(1/\sqrt{3})(\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3)$	$\nu_s(CH_3)$	Sym. CH_3 Stretch ³
	$(1/\sqrt{2})(\Delta s + \Delta d)$	$\nu_s(CO)$	Sym. CO Stretch
	$(1/\sqrt{2})(\Delta s - \Delta d)$	$\nu_{as}(CO)$	Asym. CO Stretch
	Δl	$\nu(C-C)$	C-C Stretch
	$(1/\sqrt{6})(2a\Delta\alpha_1 - b\Delta\alpha_2 - b\Delta\alpha_3)^*$	$\delta_{as}(CH_3)$	Asym. CH_3 Deform.
	$(1/\sqrt{6})(a\Delta\alpha_1 + b\Delta\alpha_2 + b\Delta\alpha_3 - p\Delta\beta_1 - q\Delta\beta_2 - q\Delta\beta_3)^*$	$\delta_s(CH_3)$	Sym. CH_3 Deform.
	$\Delta\gamma$	$\gamma_{in}(OCO)$	In-Plane OCO Rock
	$(1/\sqrt{6})(2p\Delta\beta_1 - q\Delta\beta_2 - q\Delta\beta_3)^*$	$\gamma_{in}(CH_3)$	In-Plane CH_3 Rock
	$\Delta\theta$	$\delta(OCO)$	OCO Bend
	$(1/\sqrt{6})(a\Delta\alpha_1 + b\Delta\alpha_2 + b\Delta\alpha_3 + p\Delta\beta_1 + q\Delta\beta_2 + q\Delta\beta_3)^*$		Redundant
A''	$(1/\sqrt{2})(\Delta r_2 - \Delta r_3)$	$\nu(CH_3)$	CH_3 Stretch
	$(1/\sqrt{2})(\Delta\alpha_2 - \Delta\alpha_3)$	$\delta(CH_3)$	CH_3 Deform.
	$(1/\sqrt{2})(\Delta\beta_2 - \Delta\beta_3)$	$\pi(CH_3)$	Out of Plane CH_3 Rock
	$\Delta\pi$	$\pi(OCO)$	Out of Plane OCO Rock
	$\Delta\tau$	$\tau(CH_3)$	Torsion

* Correction coefficients for the distorted tetrahedral configuration around the methyl group: $a=0.96645$, $b=1.04668$, $p=1.00269$, $q=0.96683$

TABLE 3.3 Harmonic Force Constants for Acetate Ion^{a)}

Notation ^{b)}	Diagonal Force Constants	Notation	Off Diagonal Force Constants
	Stretch 10^7 k/N nm^{-1}		Stret.-stret. interaction 10^7 k/N nm^{-1}
\underline{K}_{r1}	4.891 ± 0.011	\underline{k}_r	0.070 ± 0.007
\underline{K}_{r2}	4.780 ± 0.004	\underline{k}_{1s}	0.661 ± 0.034
\underline{K}_l	4.124 ± 0.054	\underline{k}_{sd}	2.015 ± 0.063
\underline{K}_s	9.358 ± 0.228		Stret.-bend interaction
\underline{K}_d	9.282 ± 0.228		10^8 f/N
	Bend 10^9 H/N nm	$\underline{f}_{1\alpha}$	-0.216 ± 0.007
		$\underline{f}_{1\theta}$	-0.491 ± 0.014
$\underline{H}_{\alpha 1}$	0.513 ± 0.003	$\underline{f}_{s\theta}$	0.450 ± 0.006
$\underline{H}_{\alpha 2}$	0.523 ± 0.002	$\underline{f}_{s\gamma}$	-0.622 ± 0.006
$\underline{H}_{\beta 1}$	0.625 ± 0.017	$\underline{f}_{1\gamma}$	-0.102 ± 0.095
$\underline{H}_{\beta 2}$	0.536 ± 0.009		Bend-bend interaction
\underline{H}_{θ}	2.125 ± 0.025		10^9 h/N nm
\underline{H}_{γ}	2.432 ± 0.028	\underline{h}_{β}	-0.003 ± 0.013
\underline{H}_{π}	0.580 ± 0.004	$\underline{h}_{\alpha\beta}$	-0.021 ± 0.005
		$\underline{h}_{\beta 1\gamma}$	-0.367 ± 0.027
		$\underline{h}_{\beta 2\gamma}$	-0.010 ± 0.022
		$\underline{h}_{\theta\gamma}$	0.244 ± 0.029
		$\underline{h}_{\beta\pi}$	0.066 ± 0.001

a) The errors shown are standard deviations.

TABLE 3.4 Observed and Calculated Fundamental Frequencies for $^{12}\text{CH}_3^{12}\text{COONa}$

Representa- tion C_s	Assign- ment	Obsd. Freq./cm ⁻¹		Calcd. Freq./cm ⁻¹	Potential Energy Distribution ^{a)}
		290 K	80 K		
A'	ν_1	3000.9	3002.8*	3006.0	99 $\nu_{as}(\text{CH}_3)$
	ν_2	2933.6	2930.1*	2928.8	100 $\nu_s(\text{CH}_3)$
	ν_3	1583.7*	1579.5	1583.6	86 $\nu_{as}(\text{CO})$, 13 $\gamma_{in}(\text{OCO})$
	ν_4	~1440 [†]	1423.7*	1427.7	66 $\nu_s(\text{CO})$, 18 $\delta_{as}(\text{CH}_3)$, 15 $\delta(\text{OCO})$, 12 $\nu(\text{C-C})$
	ν_5	~1420	1407.3*	1411.4	74 $\delta_{as}(\text{CH}_3)$, 20 $\nu_s(\text{CO})$
	ν_6	1333.8	1332.5*	1333.7	89 $\delta_s(\text{CH}_3)$, 10 $\nu(\text{C-C})$
	ν_7	1011.8*	1012.8	1013.4	70 $\gamma_{in}(\text{CH}_3)$, 16 $\nu_{as}(\text{CO})$
	ν_8	923.6*	922.8	924.9	53 $\nu(\text{C-C})$, 26 $\delta(\text{OCO})$, 17 $\nu_s(\text{CO})$
	ν_9	650.7*	650.3	651.1	57 $\delta(\text{OCO})$, 25 $\nu(\text{C-C})$
	ν_{10}	462.4*	467.9	465.6	98 $\gamma_{in}(\text{OCO})$, 28 $\gamma_{in}(\text{CH}_3)$
A''	ν_{11}	2983.2	2974.4*	2978.7	99 $\nu(\text{CH}_3)$
	ν_{12}	~1440 [†]	1447.3*	1439.2	97 $\delta(\text{CH}_3)$
	ν_{13}	1044.4*	1045.0	1045.4	59 $\pi(\text{CH}_3)$, 25 $\pi(\text{OCO})$
	ν_{14}	622.1*	625.1	622.5	78 $\pi(\text{OCO})$, 39 $\pi(\text{CH}_3)$

TABLE 3.5 Observed and Calculated Fundamental Frequencies for $^{12}\text{CH}_3^{13}\text{COONa}$

Representa- tion C_s	Assign- ment	Obsd. Freq./cm ⁻¹		Calcd. Freq./cm ⁻¹	Potential Energy Distribution ^{a)}
		290 K	80 K		
A'	ν_1	3002.2	3002.7*	3006.0	99 $\nu_{as}(\text{CH}_3)$
	ν_2	2934.8	2928.1*	2928.7	100 $\nu_s(\text{CH}_3)$
	ν_3	1536.1*	1543.1	1540.9	85 $\nu_{as}(\text{CO})$, 12 $\gamma_{in}(\text{OCO})$
	ν_4	~1420 [†]	1418.9*	1416.5	82 $\delta_{as}(\text{CH}_3)$, 11 $\delta_s(\text{CH}_3)$
	ν_5	~1404	1393.8*	1391.3	79 $\nu_s(\text{CO})$, 16 $\delta(\text{OCO})$, 15 $\nu(\text{C-C})$, 10 $\delta_{as}(\text{CH}_3)$
	ν_6	~1330 ^{††}	1327.5*	1332.3	87 $\delta_s(\text{CH}_3)$, 12 $\nu(\text{C-C})$
	ν_7	1013.0*	1013.6	1013.2	70 $\gamma_{in}(\text{CH}_3)$, 16 $\nu_{as}(\text{CO})$
	ν_8	916.8*	916.8	917.5	56 $\nu(\text{C-C})$, 27 $\delta(\text{OCO})$, 14 $\nu_s(\text{CO})$
	ν_9	649.1*	648.2	650.4	58 $\delta(\text{OCO})$, 25 $\nu(\text{C-C})$
	ν_{10}	462.3*	468.4	463.9	98 $\gamma_{in}(\text{OCO})$, 28 $\gamma_{in}(\text{CH}_3)$
A''	ν_{11}	2980.4	2975.4*	2978.6	99 $\nu(\text{CH}_3)$
	ν_{12}	~1420 [†]	1432.5*	1439.1	97 $\delta(\text{CH}_3)$
	ν_{13}	1031.6*	1033.5	1031.7	62 $\pi(\text{CH}_3)$, 22 $\pi(\text{OCO})$
	ν_{14}	609.0*	611.9	611.1	80 $\pi(\text{OCO})$, 36 $\pi(\text{CH}_3)$

* Frequency used for the determination of the force field.

† Not resolved.

†† Shoulder

a) Contributions smaller than 10% are omitted.

TABLE 3.6 Observed and Calculated Fundamental Frequencies for $^{13}\text{CH}_3^{12}\text{COONa}$

Represent- tation C_s	Assign- ment	Obsd. Freq./cm ⁻¹		Calcd. Freq./cm ⁻¹	Potential Energy Distribution ^{a)}
		290 K	80 K		
A'	$\underline{\nu}_1$	2991.0	2993.1*	2992.7	99 $\nu_{as}(\text{CH}_3)$
	$\underline{\nu}_2$	2931.0	2925.9*	2925.4	100 $\nu_s(\text{CH}_3)$
	$\underline{\nu}_3$	1581.0*	1583.3	1582.7	87 $\nu_{as}(\text{CO})$, 12 $\gamma_{in}(\text{OCO})$
	$\underline{\nu}_4$	~1435 [†]	1421.0*	1427.2	71 $\nu_s(\text{CO})$, 16 $\delta(\text{OCO})$, 13 $\delta_{as}(\text{CH}_3)$, 13 $\nu(\text{C-C})$
	$\underline{\nu}_5$	~1416	1405.2*	1407.8	80 $\delta_{as}(\text{CH}_3)$, 15 $\nu_s(\text{CO})$
	$\underline{\nu}_6$	1326.9	1324.9*	1323.0	91 $\delta_s(\text{CH}_3)$, 10 $\nu(\text{C-C})$
	$\underline{\nu}_7$	1003.4*	1004.4	1005.0	71 $\gamma_{in}(\text{CH}_3)$, 15 $\nu_{as}(\text{CO})$
	$\underline{\nu}_8$	917.0*	917.2	917.6	52 $\nu(\text{C-C})$, 29 $\delta(\text{OCO})$, 16 $\nu_s(\text{CO})$
	$\underline{\nu}_9$	639.8*	640.2	642.0	54 $\delta(\text{OCO})$, 28 $\nu(\text{C-C})$
	$\underline{\nu}_{10}$	459.5*	467.4	463.3	98 $\gamma_{in}(\text{OCO})$, 27 $\gamma_{in}(\text{CH}_3)$
A''	$\underline{\nu}_{11}$	2971.5	2967.2*	2966.0	100 $\nu(\text{CH}_3)$
	$\underline{\nu}_{12}$	~1435 [†]	1441.0*	1436.8	96 $\delta(\text{CH}_3)$
	$\underline{\nu}_{13}$	1036.5*	1038.1	1039.2	58 $\pi(\text{CH}_3)$, 25 $\pi(\text{OCO})$
	$\underline{\nu}_{14}$	619.7*	622.9	622.4	78 $\pi(\text{OCO})$, 39 $\pi(\text{CH}_3)$

TABLE 3.7 Observed and Calculated Fundamental Frequencies for $^{13}\text{CH}_3^{13}\text{COONa}$

Represent- tation C_s	Assign- ment	Obsd. Freq./cm ⁻¹		Calcd. Freq./cm ⁻¹	Potential Energy Distribution ^{a)}
		290 K	80 K		
A'	$\underline{\nu}_1$	2991.2	2990.1*	2992.7	99 $\nu_{as}(\text{CH}_3)$
	$\underline{\nu}_2$	2931.1	2924.2*	2925.4	100 $\nu_s(\text{CH}_3)$
	$\underline{\nu}_3$	1542.2*	1537.3	1540.0	85 $\nu_{as}(\text{CO})$, 12 $\gamma_{in}(\text{OCO})$
	$\underline{\nu}_4$	~1418 [†]	1416.6*	1413.0	79 $\delta_{as}(\text{CH}_3)$, 11 $\delta_s(\text{CH}_3)$, 10 $\nu_s(\text{CO})$
	$\underline{\nu}_5$	~1386	1390.4*	1390.7	76 $\nu_s(\text{CO})$, 15 $\delta(\text{OCO})$, 15 $\nu(\text{C-C})$, 14 $\delta_{as}(\text{CH}_3)$
	$\underline{\nu}_6$	1323.5	1321.8*	1321.5	89 $\delta_s(\text{CH}_3)$, 11 $\nu(\text{C-C})$
	$\underline{\nu}_7$	1003.5*	1003.7	1004.9	70 $\gamma_{in}(\text{CH}_3)$, 16 $\nu_{as}(\text{CO})$
	$\underline{\nu}_8$	909.8*	910.4	909.9	55 $\nu(\text{C-C})$, 30 $\delta(\text{OCO})$, 14 $\nu_s(\text{CO})$
	$\underline{\nu}_9$	639.1*	641.7	641.6	55 $\delta(\text{OCO})$, 27 $\nu(\text{C-C})$
	$\underline{\nu}_{10}$	459.2*	464.5	461.5	99 $\gamma_{in}(\text{OCO})$, 27 $\gamma_{in}(\text{CH}_3)$
A''	$\underline{\nu}_{11}$	2970.2	2964.6*	2966.0	100 $\nu(\text{CH}_3)$
	$\underline{\nu}_{12}$	~1418 [†]	1429.3*	1436.7	96 $\delta(\text{CH}_3)$
	$\underline{\nu}_{13}$	1024.4*	1025.6	1025.4	61 $\pi(\text{CH}_3)$, 23 $\pi(\text{OCO})$
	$\underline{\nu}_{14}$	608.9*	611.5	611.1	80 $\pi(\text{OCO})$, 37 $\pi(\text{CH}_3)$

* Frequency used for the determination of the force field.

† Not resolved.

a) Contributions smaller than 10% are omitted.

TABLE 3.8 Observed and Calculated Fundamental Frequencies for $^{12}\text{CD}_3^{12}\text{COONa}$

Representation C_s	Assignment	Obsd. Freq./cm ⁻¹		Calcd. Freq./cm ⁻¹	Potential Energy Distribution ^{a)}
		290 K	80 K		
A'	ν_1	2255.2	2255.3*	2251.5	97 $\nu_{as}(\text{CD}_3)$
	ν_2	not obsd.		2105.9	98 $\nu_s(\text{CD}_3)$
	ν_3	1568.4*	1566.1	1564.9	94 $\nu_{as}(\text{CO})$, 13 $\gamma_{in}(\text{OCO})$
	ν_4	1423.2*	1425.4	1420.3	88 $\nu_s(\text{CO})$, 21 $\nu(\text{C-C})$, 20 $\delta(\text{OCO})$
	ν_5	1082.5*	1083.4	1081.8	76 $\delta_s(\text{CD}_3)$, 30 $\nu(\text{C-C})$
	ν_6	1031.2	1027.8*	1027.3	88 $\delta_{as}(\text{CD}_3)$
	ν_7	880.7*	880.0	879.3	37 $\delta(\text{OCO})$, 25 $\nu(\text{C-C})$, 15 $\delta_s(\text{CD}_3)$, 14 $\nu_s(\text{CO})$
	ν_8	827.8*	828.7	823.9	57 $\gamma_{in}(\text{CD}_3)$, 11 $\gamma_{in}(\text{OCO})$, 10 $\nu_{as}(\text{CO})$
	ν_9	613.4*	613.1	609.3	46 $\delta(\text{OCO})$, 28 $\nu(\text{C-C})$
	ν_{10}	412.6*	409.8	405.6	88 $\gamma_{in}(\text{OCO})$, 44 $\gamma_{in}(\text{CD}_3)$
A''	ν_{11}	2231.0	2227.2*	2223.8	98 $\nu(\text{CD}_3)$
	ν_{12}	~1040 [†]	1040.5*	1040.2	98 $\delta(\text{CD}_3)$
	ν_{13}	928.2*	929.8	924.8	49 $\pi(\text{OCO})$, 36 $\pi(\text{CD}_3)$
	ν_{14}	525.5*	529.0	521.0	65 $\pi(\text{CD}_3)$, 53 $\pi(\text{OCO})$

TABLE 3.9 Observed and Calculated Fundamental Frequencies for $^{13}\text{CD}_3^{12}\text{COONa}$

Representation C_s	Assignment	Obsd. Freq./cm ⁻¹		Calcd. Freq./cm ⁻¹	Potential Energy Distribution ^{a)}
		290 K	80 K		
A'	ν_1	2240.0	2240.0*	2232.0	97 $\nu_{as}(\text{CD}_3)$
	ν_2	not obsd.		2100.2	99 $\nu_s(\text{CD}_3)$
	ν_3	1564.7*	1564.0	1564.5	94 $\nu_{as}(\text{CO})$, 13 $\gamma_{in}(\text{OCO})$
	ν_4	1424.1*	1426.1	1419.8	89 $\nu_s(\text{CO})$, 21 $\nu(\text{C-C})$, 20 $\delta(\text{OCO})$
	ν_5	1065.2*	1066.6	1063.6	75 $\delta_s(\text{CD}_3)$, 27 $\nu(\text{C-C})$, 12 $\delta_{as}(\text{CD}_3)$
	ν_6	1028.2	1024.6*	1020.5	84 $\delta_{as}(\text{CD}_3)$
	ν_7	880.4*	879.5	878.6	38 $\delta(\text{OCO})$, 26 $\nu(\text{C-C})$, 14 $\delta_s(\text{CD}_3)$, 14 $\nu_s(\text{CO})$
	ν_8	819.1*	820.3	817.3	58 $\gamma_{in}(\text{CD}_3)$, 11 $\gamma_{in}(\text{OCO})$, 10 $\nu_{as}(\text{CO})$
	ν_9	605.8*	606.6	603.2	45 $\delta(\text{OCO})$, 30 $\nu(\text{C-C})$
	ν_{10}	411.9*	417.6	405.1	88 $\gamma_{in}(\text{OCO})$, 43 $\gamma_{in}(\text{CD}_3)$
A''	ν_{11}	2216.5	2212.8*	2205.8	98 $\nu(\text{CD}_3)$
	ν_{12}	~1035 [†]	1038.9*	1036.8	98 $\delta(\text{CD}_3)$
	ν_{13}	922.7*	923.7	920.9	50 $\pi(\text{OCO})$, 35 $\pi(\text{CD}_3)$
	ν_{14}	524.0*	528.2	519.9	65 $\pi(\text{CD}_3)$, 53 $\pi(\text{OCO})$

* Frequency used for the determination of the force field.

† Shoulder.

a) Contributions smaller than 10% are omitted.

Table 3.10 : Equilibrium Geometry of Acetate Ion Molecule
Restricted on C_s Symmetry

	calcd. on MIDI4-SCF	obsd. ^{a)}
1) bond length/nm		
r_1 (C-H)	0.1085	0.109 ^{b)}
r_2 (C-H) = r_3 (C-H)	0.1090	0.109 ^{b)}
l (C-C)	0.1544	0.1505
s (C-O)	0.1260	0.1257
d (C-O)	0.1256	0.1253
2) bond angle		
α_1 (HCH)	107.2°	110.6° ^{c)}
α_2 (HCH) = α_3 (HCH)	110.2°	110.6° ^{c)}
β_1 (CCH)	111.6°	113°
β_2 (CCH) = β_3 (CCH)	108.8°	106°
θ (OCO)	128.5°	123.7°
γ	0.95°	0.55°

a) X-ray diffraction data taken from Ref. (15).

b) NMR data taken from Ref. (16).

c) Estimated values assuming that the three angles are identical.

Table 3.11 : Normal Vibrational Frequencies of Acetate Ion Molecule

Representation C_s	Assignment	ν/cm^{-1}		$\frac{\nu_{calcd}}{\nu_{obsd}}$
		calcd. on MIDI4-SCF	obsd.	
A'	ν_1	3256	3002.8	1.08
	ν_2	3148	2930.1	1.07
	ν_3	1794	1583.7	1.13
	ν_4	1456	1423.7	1.02
	ν_5	1596	1407.3	1.13
	ν_6	1482	1332.5	1.11
	ν_7	1111	1011.8	1.10
	ν_8	928.7	923.6	1.01
	ν_9	671.7	650.7	1.03
	ν_{10}	465.8	462.4	1.01
A''	ν_{11}	3226	2974.4	1.08
	ν_{12}	1617	1447.3	1.12
	ν_{13}	1153	1044.4	1.10
	ν_{14}	652.9	622.1	1.05

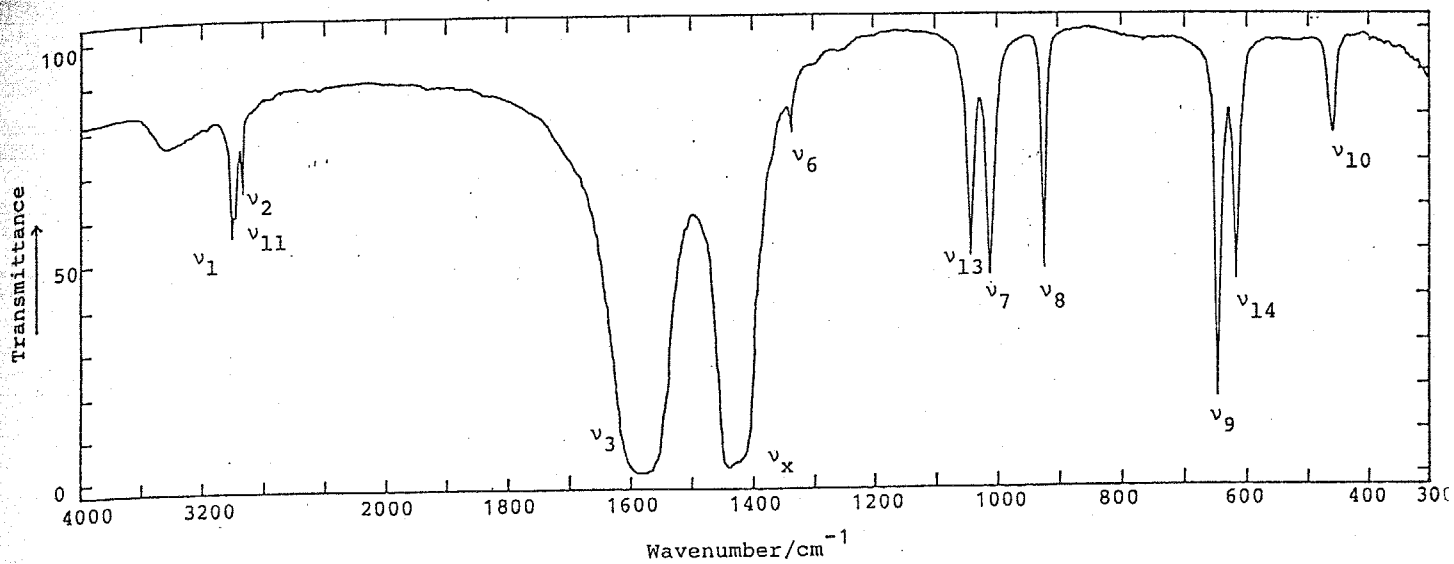


Figure 3.1 Infrared spectrum of ¹²CH₃¹²COONa in KBr pellet at room temperature; 1 mg sample suspended in 100 mg KBr powder.

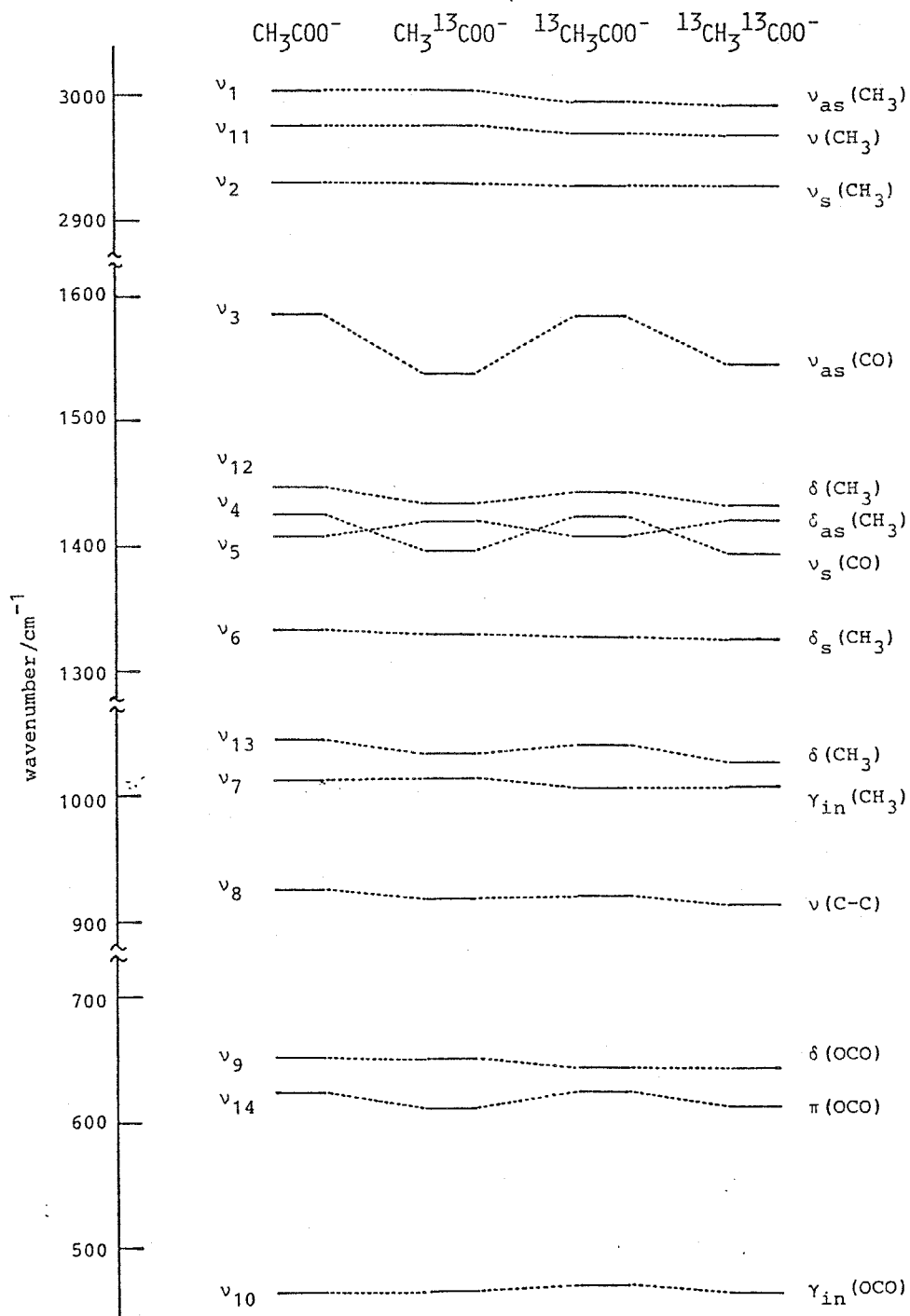


Figure 3.2 Carbon-13 isotope shifts on fundamental frequencies

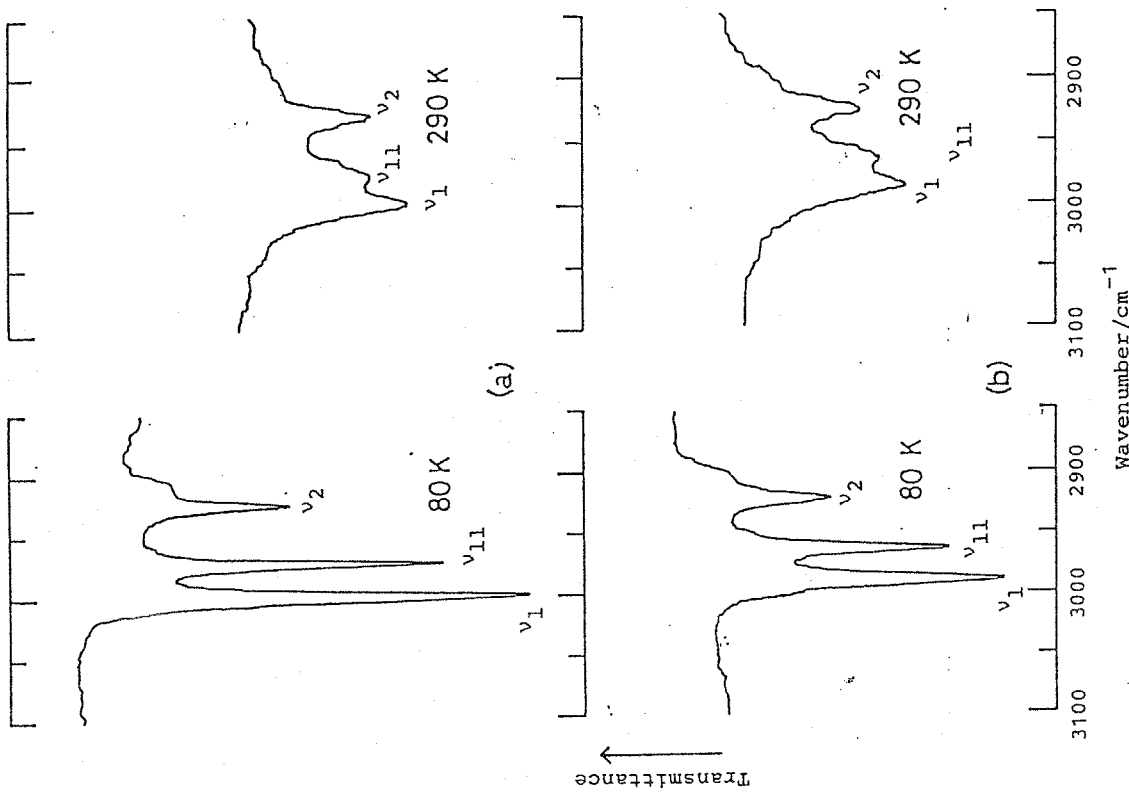


Figure 3.4 Characteristic absorption bands due to CH₃-stretching modes of ¹²CH₃ ¹³COONa (a) and ¹³CH₃ ¹³COONa (b); 80 K (left) and 290 K (right); 1.0 mg sample suspended in 100 mg KBr

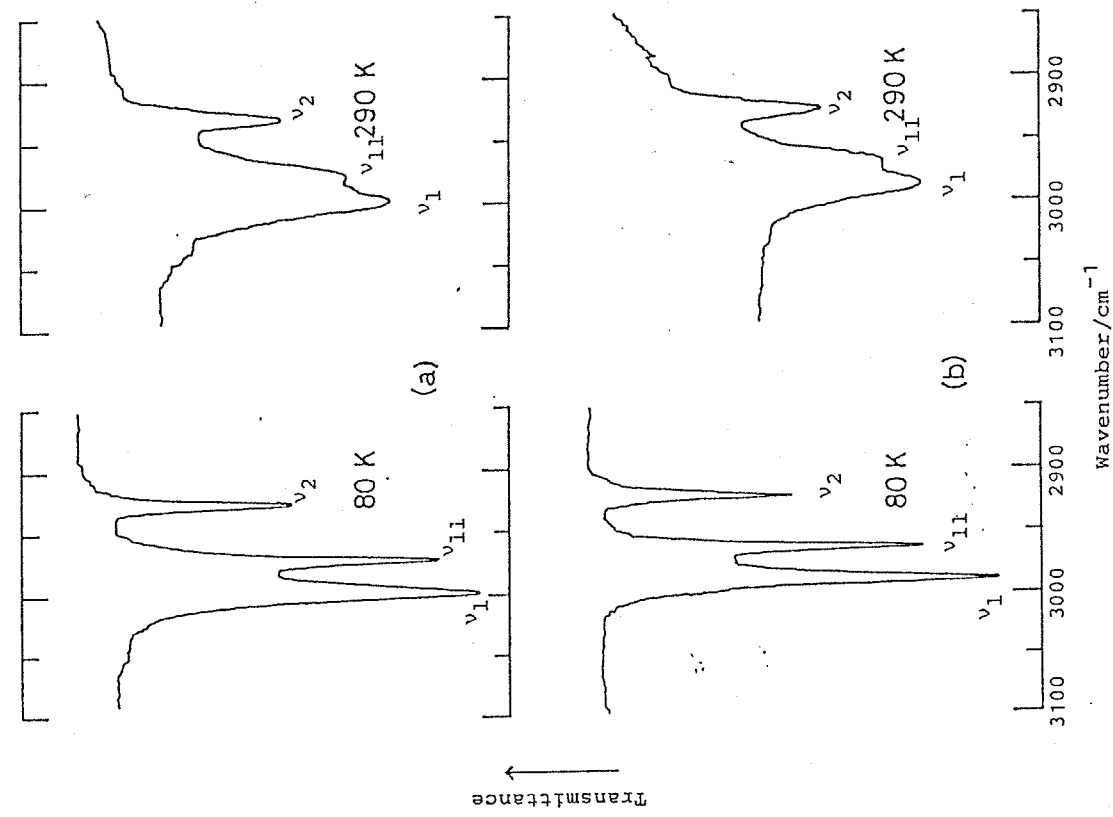


Figure 3.3 Characteristic absorption bands due to CH₃-stretching modes of ¹²CH₃ ¹²COONa (a) and ¹³CH₃ ¹²COONa (b); 80 K (left) and 290 K (right); 1.0 mg sample suspended in 100 mg KBr

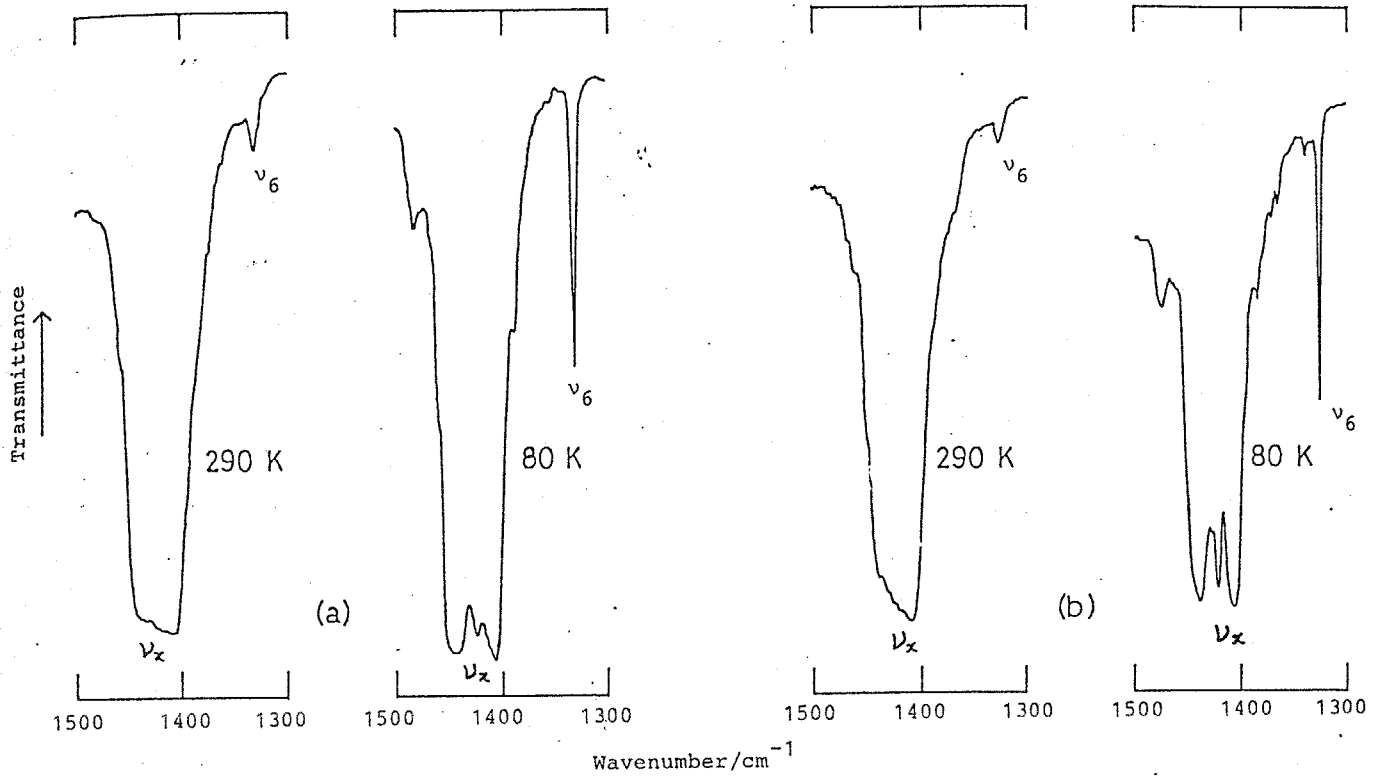


Fig. 3.5 CH_3 -deformation and COO -stretching region of the spectra of $^{12}\text{CH}_3^{12}\text{COONa}$ (a) and $^{13}\text{CH}_3^{12}\text{COONa}$ (b) at 290 K and 80 K; 1.0 mg sample suspended in 100 mg KBr

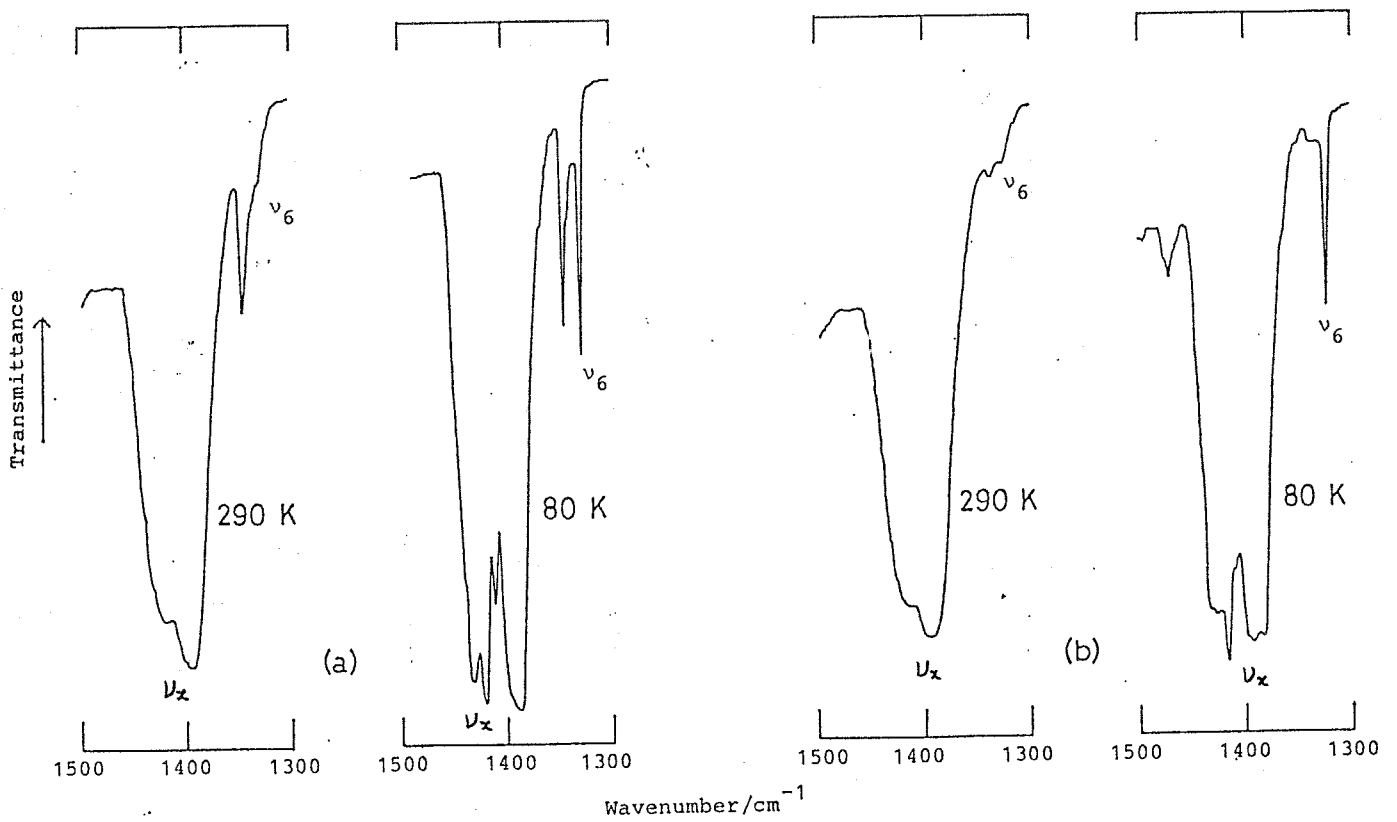


Figure 3.6 CH_3 -deformation and COO -stretching region of the spectra of $^{12}\text{CH}_3^{13}\text{COONa}$ (a) and $^{13}\text{CH}_3^{13}\text{COONa}$ (b) at 290 K and 80 K; 1.0 mg sample suspended in 100 mg KBr

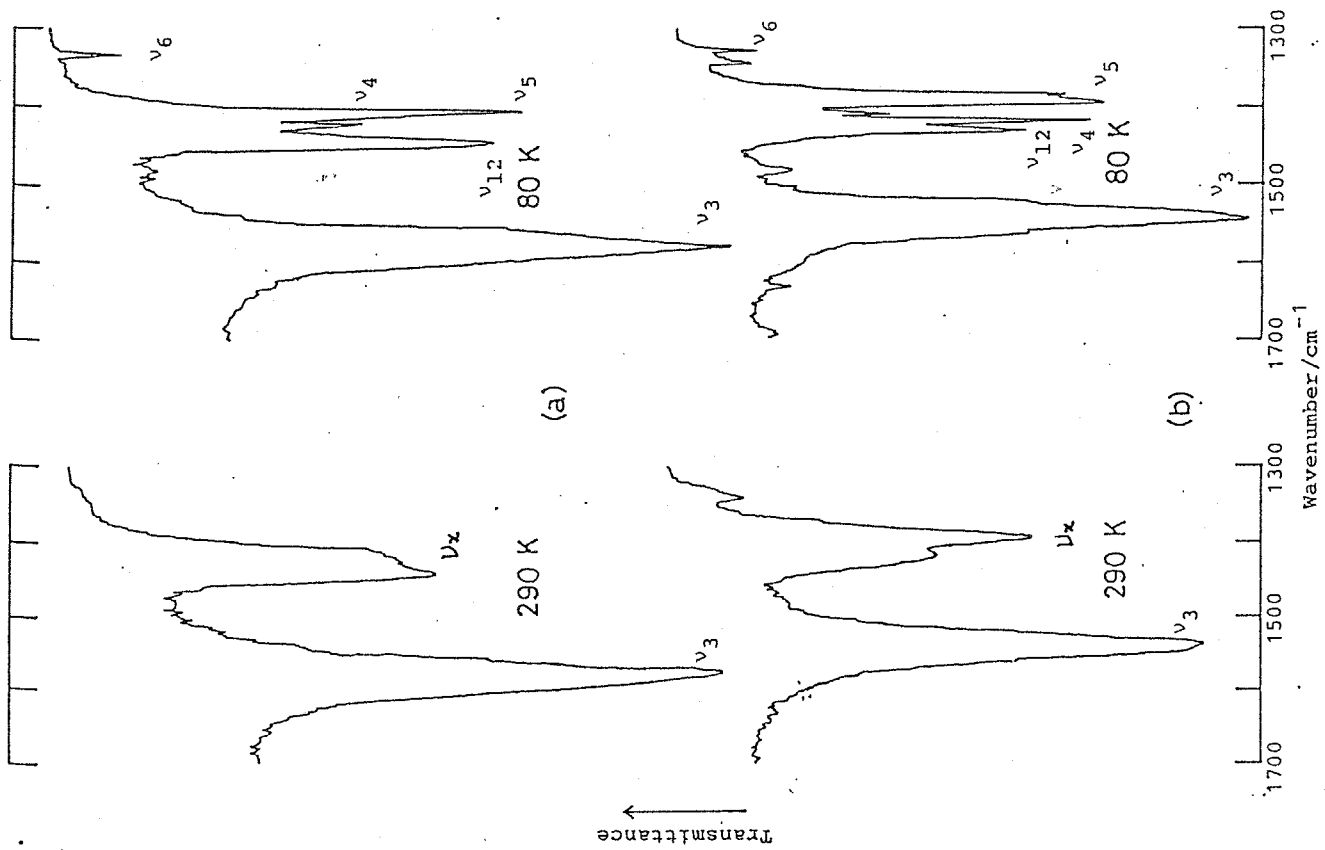


Figure 3.7 CH_3 -deformation and COO -stretching region of the spectra of $^{12}\text{CH}_3\text{COONa}$ (a) and $^{12}\text{CH}_3\text{COONa}$ (b) at 290 K and 80 K; ca. 40 μg sample suspended in 100 mg KBr

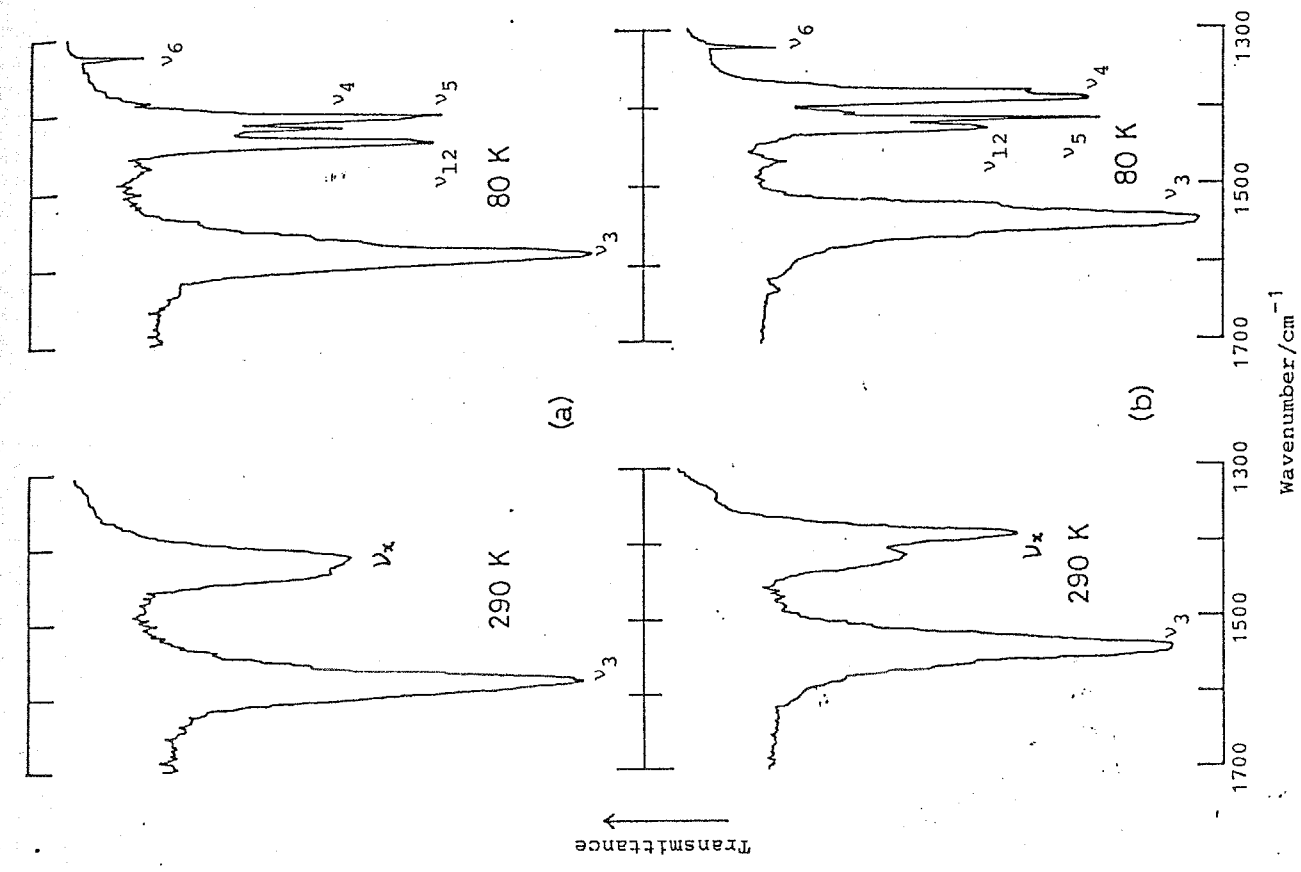


Figure 3.8 CH_3 -deformation and COO -stretching region of the spectra of $^{13}\text{CH}_3\text{COONa}$ (a) and $^{13}\text{CH}_3\text{COONa}$ (b) at 290 K and 80 K; ca. 40 μg sample suspended in 100 mg KBr

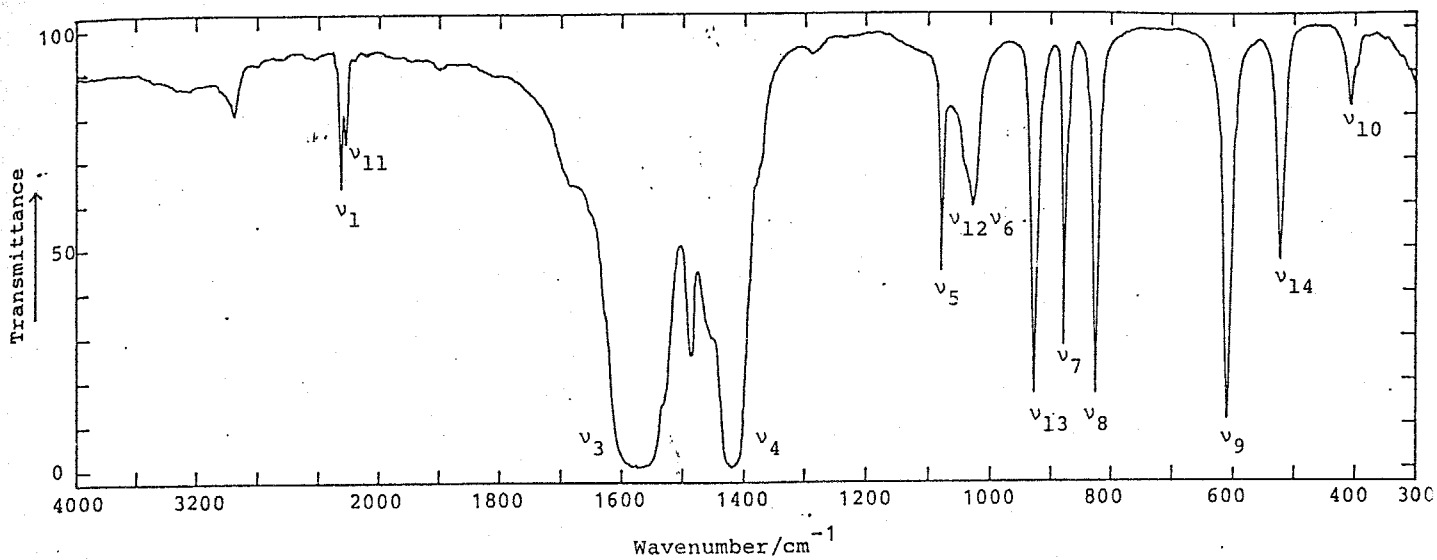


Figure 3.9 Infrared spectrum of $^{12}\text{CD}_3\text{COONa}$ in KBr pellet at room temperature; 1 mg sample suspended in 100 mg KBr powder.

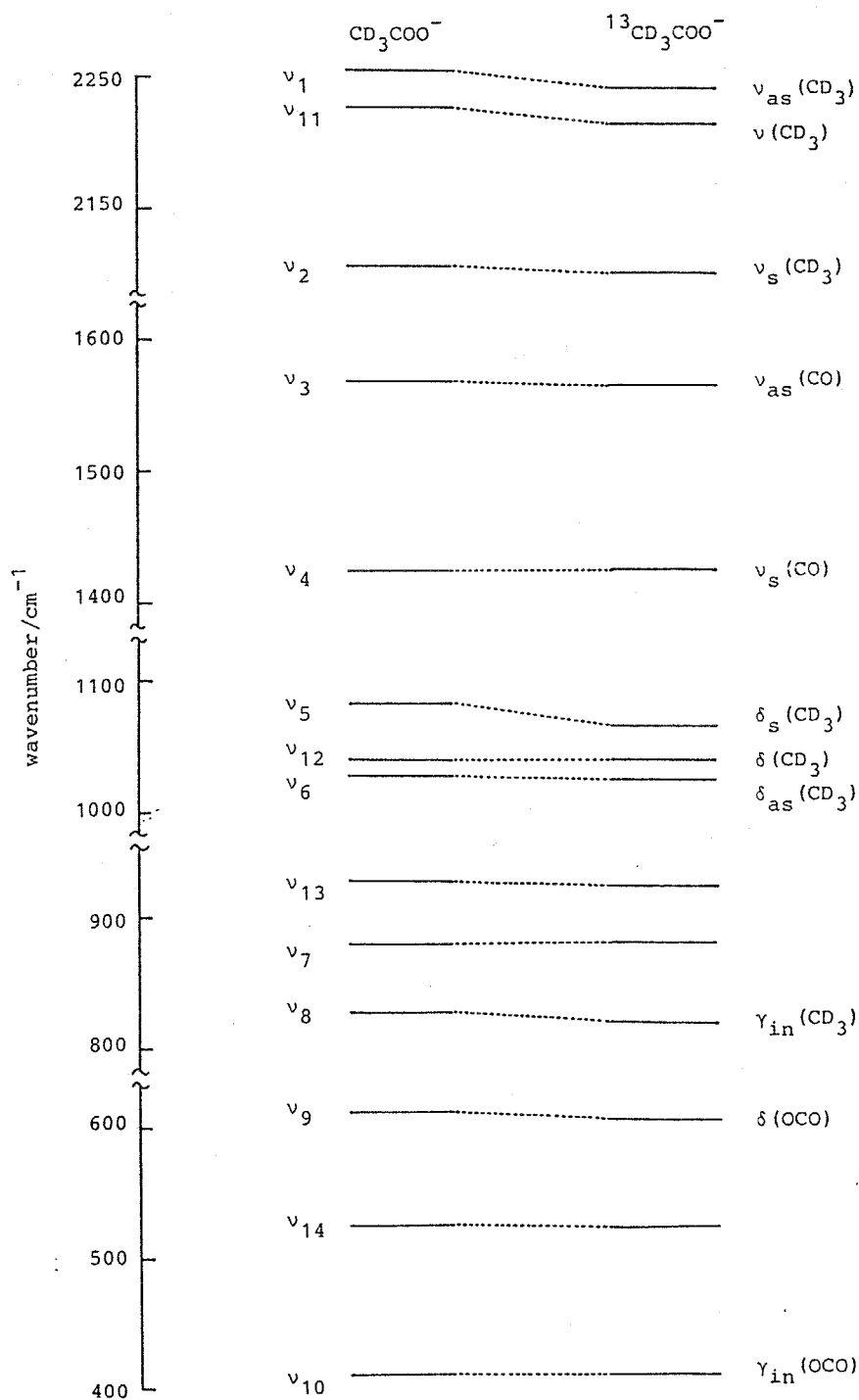


Figure 3.10 Carbon-13 isotope shifts on fundamental frequencies

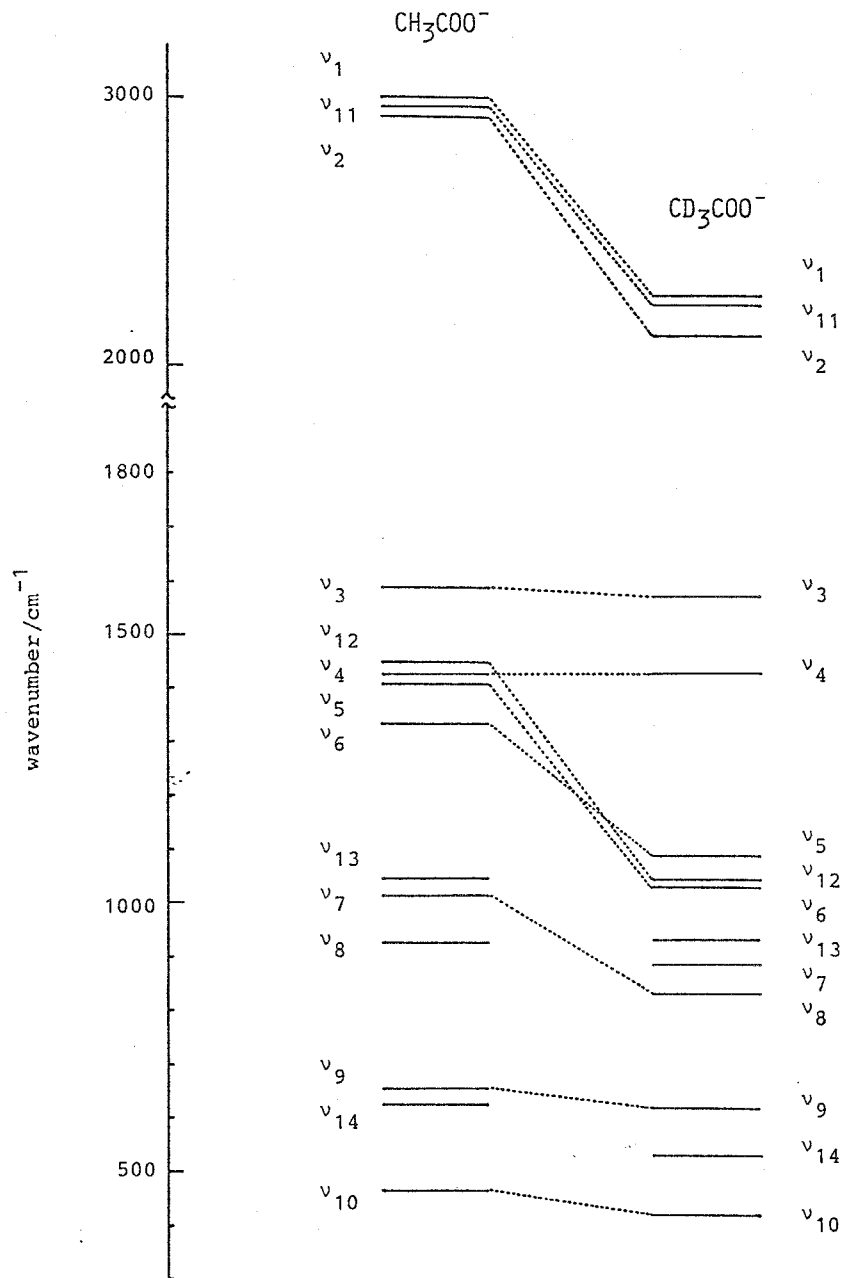


Figure 3.11 Deuterium isotope shifts on fundamental frequencies of acetate ion

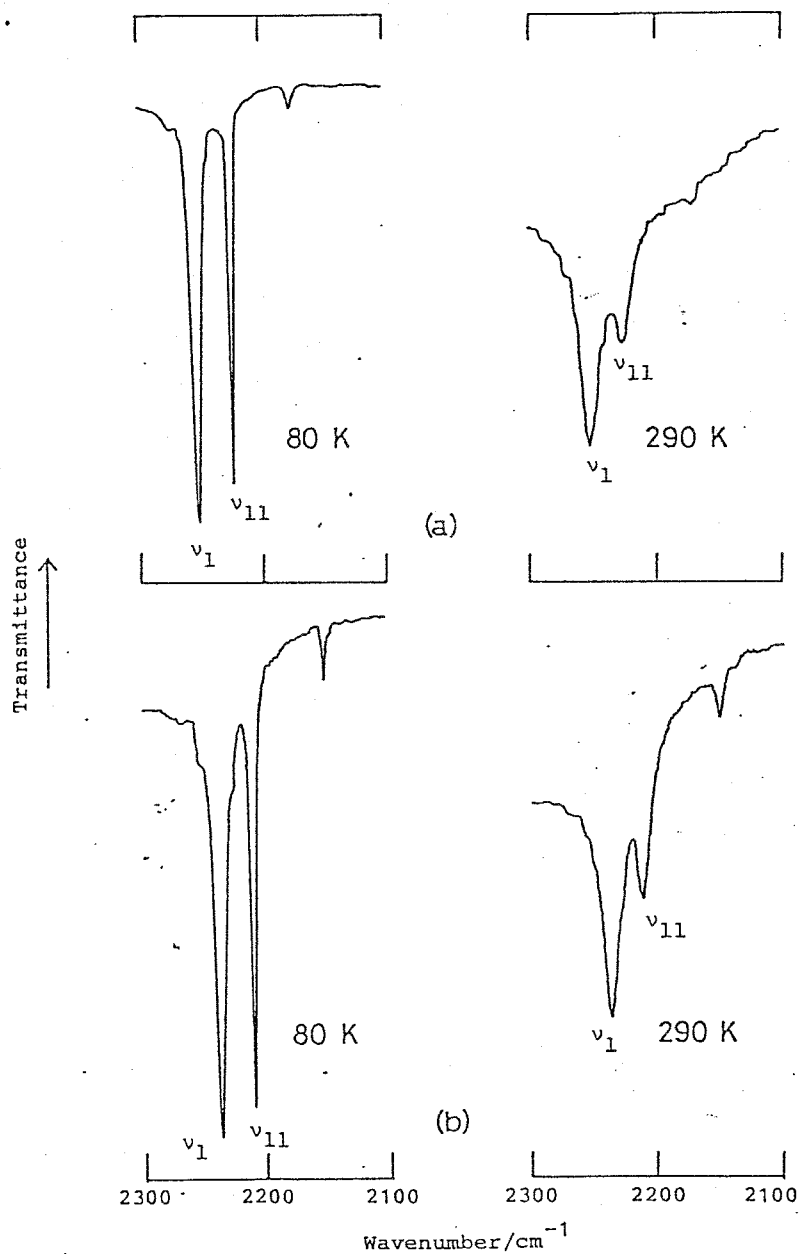


Figure 3.12 Characteristic absorption bands of CD₃-stretching modes of ¹²CD₃¹²COONa (a) and ¹³CD₃¹²COONa (b); 80 K (left) and 290 K (right); 1.0 mg sample suspended in 100 mg KBr

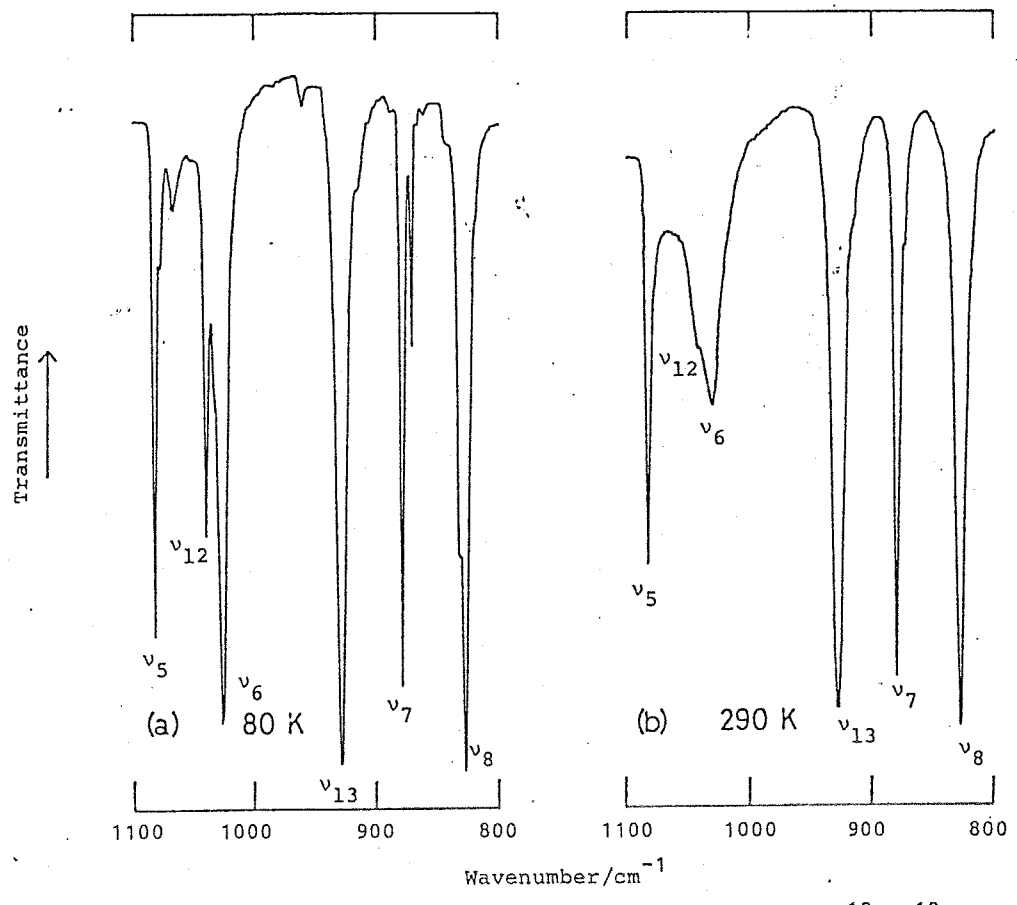


Figure 3.13 CD_3 -deformation and rocking region of the spectra of $^{12}\text{CD}_3^{12}\text{COONa}$ at 80 K (a) and 290 K (b); 1.0 mg sample suspended in 100 mg KBr

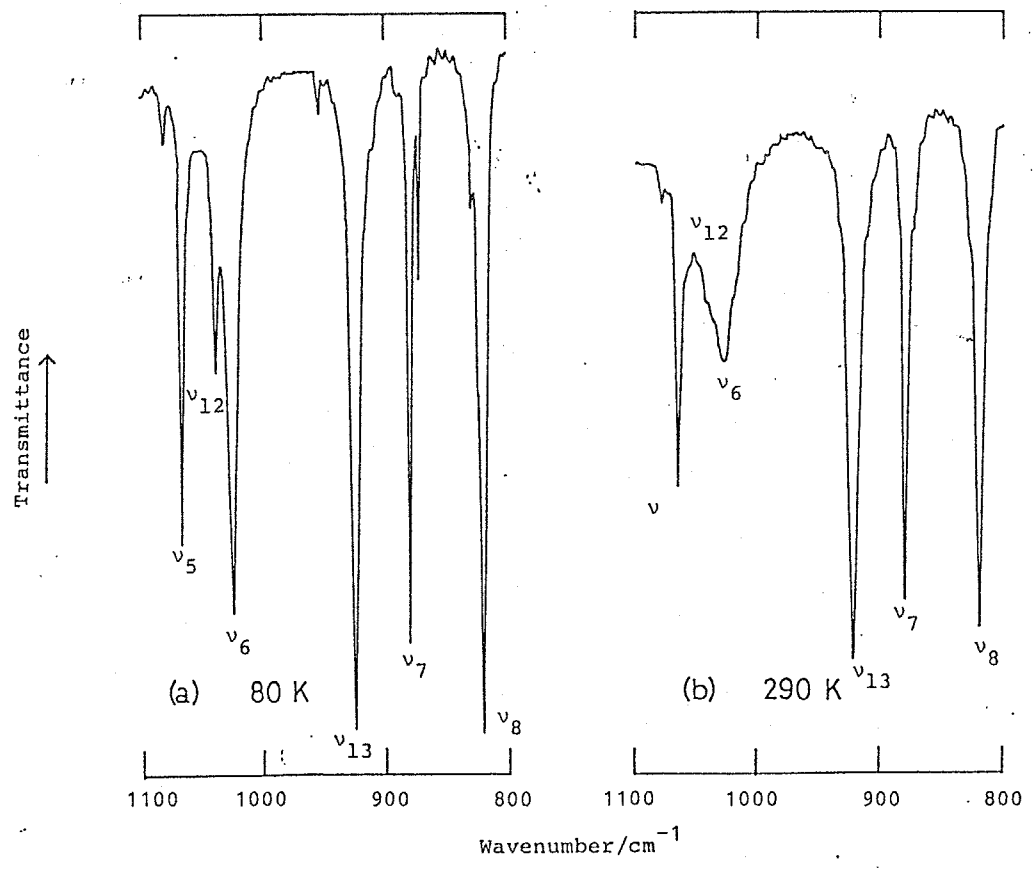


Figure 3.14 CD_3 -deformation and rocking region of the spectra of $^{13}\text{CD}_3^{12}\text{COONa}$ at 80 K (a) and 290 K (b); 1.0 mg sample suspended in 100 mg KBr

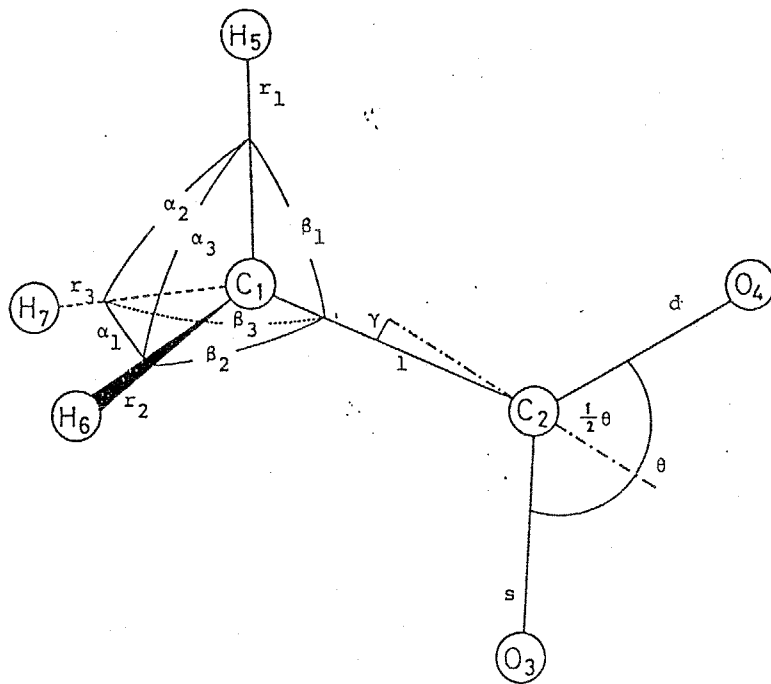


Figure 3.15 Definition of stretching, bending and in-plane rocking coordinates for acetate ion molecule

第4章 核磁気緩和法による酢酸ラオンのメチル基の分子内回転障壁の決定

4.1 緒言

4.2 実験

4.3 結果と考察

4.4 結論

4.1 緒言

メチル基のような束縛された分子内回転は、種々の方法を用いて研究されてきた。分子内回転のポテンシャル障壁は、気体分子に対してはマイクロ波スペクトルの微細構造から、固体分子に対しては赤外・ラマンスペクトルにおけるねじれ振動の観測から、あるいは中性子散乱実験等から決定することができる。¹⁾ 酢酸イオンのメチル基の分子内回転のポテンシャル障壁は現在まで報告されていない。Spinner²⁾ は、固体の酢酸ナトリウムのラマンスペクトルを測定し、遠赤外領域 ($300\text{ cm}^{-1} \sim 50\text{ cm}^{-1}$) に、メチル基のねじれ振動に基づくと考えられる吸収帯を2本観測した。しかしながら、一般にこの領域には、結晶格子振動に基づく吸収帯も同時に観測され、それとメチル基のねじれ振動に基づく吸収帯との区別は容易でないために、正確な帰属をすることは非常に困難である。そこで本研究では、核磁気緩和法により、酢酸イオンのメチル基の分子内回転障壁の決定を試みた。

炭素-13 スピン格子緩和時間の測定の応用の一つとして、メチル基のような分子内回転を伴う基のポテンシャル障壁の決定が考えられる。一般に¹³Cの緩和の機構は、たとえばプロトンのそれと比べて単純であるため、¹³C スピン格子緩和時間から、その分子の運動状態を特性づける相関時間を精度よく求めることができる。メチル基の¹³C-スピン格子緩和時間から得られる相関時間には、1) 分子全体の回転、2) メチル基の分子内回転、の2種類の分子運動に関する情報が含まれている。このような分子内回転を考慮に入れた分子全体の回転運動を記述する数学的なモデルは、Woessner 等³⁾⁻⁵⁾ によって与えられた。Woessnerの理論³⁾⁻⁵⁾ に従って、この2種類の運動の分離が試みられ、いくつかの分子について、メチル基の分子内回転障壁が決定された。⁶⁾⁻¹²⁾

メチル基の ^{13}C の緩和のデータから、分子内回転に関する情報を取り出すためには、分子全体の回転運動に関する情報を知る必要がある。この目的のために、分子内回転を伴わない $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$ あるいは $^{13}\text{C}_2\text{H}$ 基などのプロトン化した ^{13}C のスピン格子緩和時間の測定が一般的に行われてきた。この場合、緩和の機構は分子内の $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ 双極子-双極子相互作用に基づく項が支配的であり、その相互作用の大きさは、 $\text{C}-\text{H}$ の結合距離が既知であれば正確に見積もることができる。したがって、我々は、この緩和時間のデータから直接 $\text{C}-\text{H}$ 結合ベクトルの回転運動——この場合、分子内回転は伴わないので、結局分子全体の回転運動——に対する相関時間を決定することができる。このデータとメチル基の ^{13}C の緩和のデータとを組み合わせることにより、メチル基の分子内回転運動に関する情報を得ることができる。

一方、カルボニル炭素のようにプロトン化していない炭素- ^{13}C の場合、いくつかの非双極子相互作用に基づく緩和の機構（たとえば、スピン回転相互作用、化学シフトの異方性に基づく相互作用等）が同時にその緩和に寄与する。このとき、個々の緩和の機構に基づく項を分離し、それぞれの相互作用の大きさを正確に見積もることは容易ではない。このために、このような炭素核の緩和のデータから分子の回転運動に対する相関時間を決定することは、プロトン化した炭素核の場合とは対照的に、非常に困難である。酢酸イオンは、まさにこの場合に相当する分子である。酢酸イオンは、分子内回転を伴わないプロトン化した炭素核を持たないので、この分子について従来の研究⁶⁾⁻¹²⁾で実行されたプロトン化した炭素核の緩和のデータに基づいた解析を行うことはできない。しかしながら、この問題は、 $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$ 双極子-双極子相互作用に基づく緩和項を考慮することによって解決することができる。いま、注目しているプロトン化していない ^{13}C 核の隣の炭素が、スピンを持たない ^{12}C である場合と、 ^{13}C で標識されている場合とを考えると、一般に、後者の場合の方が、その ^{13}C 核

4.2 実験

a) 試薬および試料調製方法

使用した試薬およびその製造元は次の通りである。

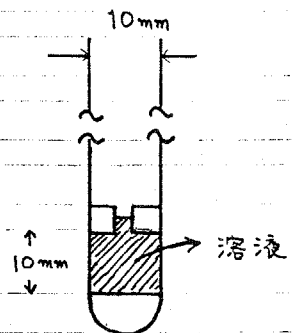
$^{12}\text{CH}_3^{13}\text{COONa}$, $^{13}\text{CH}_3^{12}\text{COONa}$, および $^{13}\text{CH}_3^{13}\text{COONa}$ (^{13}C 同位体濃縮率 90%, Prochem. London)。

D_2O (D 同位体濃縮率 99.7%, Merck Sharp and Dohme Canada)。

重水は、パイレックスガラス製蒸留器で 2 回蒸留して使用した。溶液はすべて、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ になるように調製した。ただし、1-, および 1,2- ^{13}C 試料は等物質量を秤量・混合したものを扱い、全濃度が $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ になるようにした。したがって、1-, および 1,2- ^{13}C 試料のカルボキシル炭素核の緩和時間は、同じ試料管の中で同時に測定することができる。少量の常磁性不純物(たとえば、重金属イオンや溶存酸素など)が溶液中に含まれる場合、その不対電子は ^{13}C 核スピンと強く相互作用するので、 ^{12}C 核はより速く緩和する。したがって、同じ試料管の中での緩和時間の同時測定は、このような不純物の緩和速度への影響を同じ程度にさせるので、特にカルボキシル炭素核の場合のように、長い緩和時間を測定するとき重要になる。溶液は、溶存酸素を除くためにアルゴン雰囲気下でアルゴンガスを通じたのを、図に示すような外径 10 mm の試料管(シケミ・スタンダード・ジョイント工業株式会社, MB-004B)に封めた。

b) 測定器機および測定方法

測定はすべて、Varian XL-200 パルス・フーリエ変換 NMR スペクトルメータを用いて ^{13}C 共鳴周波数、



試料管の断面図

50.3 MHz, で行った。溶媒の重水による重水素核の共鳴シグナルは、磁場の内部ロックに用いられた。メチル炭素のスピン格子緩和時間 (T_1) の測定は、通常の inversion-recovery 法^{13), 14)} ($T-180^\circ-\tau-90^\circ$ パルス系列) を用いて、繰り返し時間 (T) を $5 \times T_1$ より長くとり行った。一方、カルボキシル基の炭素核の T_1 は、fast-inversion-recovery 法¹⁵⁾ を用いて、繰り返し時間を $1.0 \times T_1$ より長くとり測定した。 T_1 の測定はすべて、プロトンデカップリングして行った。観測したシグナル強度を、単一指数関数曲線に最小自乗法により fitting させた。¹⁶⁾ メチル炭素核のプロトン-NOE 因子は、ゲート付きデカップルスパクトル (gated decouple spectrum) の強度とデカップルスパクトル (decouple spectrum) のそれとを比較して決定した。¹⁷⁾ この場合は、繰り返し時間は、特に $10.0 \times T_1$ より長くとった。¹⁸⁾⁻²⁰⁾

4.3 結果と考察

a) カルボキシル炭素核のスピン格子緩和時間の測定方法に解析

図 4.1-(a) に、1-, および 1,2-¹³C 酢酸ナトリウムのカルボキシル炭素-13 核の種々の遅延時間 (delay time; τ) における緩和スペクトルの例を示す。各スペクトルの中央の共鳴線は、1-¹³C 試料のカルボキシル炭素核によるものである。一方、両端の2本の共鳴線は、1,2-¹³C 試料のカルボキシル炭素核によるもので、メチル基に標識された炭素-13 とスピンスピン結合を呈し2重線を示している。共鳴線の強度 S の遅延時間 τ に対するプロットを図 4.1-(b) に示す。ここで実線は、実測の S を単一指数関数型の式 (4.1) に直接最小自乗法で fitting させた時の曲線である (第1章 1.44 式参照)。

$$S^i = A + B \exp(-t/T_1) \quad (4.1)$$

ここで、 A 、 B 、および T_1 を調整パラメータとし、最適値 T_1 を決定した。図から明らかのように、縦磁化の熱平衡への回復の過程は、非常によく単一指教曲線では表わすことができない。この種の緩和曲線の解析でしばしば問題となるのは、交叉緩和 (cross-relaxation)²¹⁾ に基づく頂の緩和への寄与である。酢酸イオンのカルボキシル炭素核の場合、その緩和に、次の2つの交叉緩和に基づく頂が寄与する可能性がある。すなわち、

- 1) ^{13}C - ^{13}C 双極子-双極子相互作用に基づく交叉緩和、および
- 2) $^{-13}\text{COO}^-$ の化学シフトの異方性による頂と、 ^{13}C - ^{13}C 双極子-双極子による頂との相互作用に基づく交叉緩和²²⁾

の寄与である。双極子-双極子相互作用に基づく交叉緩和は、強く結合しているスピン系の場合に特に著しく、それに対して、本研究の対象物質である酢酸イオンのように弱く結合したスピン系 (酢酸イオンの場合、298 K で、2つの炭素の化学シフトの差は 7952 Hz であり、炭素-炭素スピン-スピン結合定数は $J_{CC} = 51.9 \text{ Hz}$ であった。) の場合は、交叉緩和による影響は極めて小さいことが見出されている。²³⁾ なお、強く結合したスピン系の場合は、縦磁化の熱平衡への回復の過程は、単一指教曲線では表わすことができない。²³⁾ 化学シフトの異方性と双極子との相互作用による交叉緩和の寄与を実験的に見出した数少ない例として、2重に ^{13}C で標識したグリシンのカルボキシル炭素核の緩和が上げられる。²⁴⁾ この場合、縦磁化の熱平衡への回復の過程は、単一指教曲線では表わすことができなかった。単一指教曲線からのずれは、遅延時間の長い領域で特に著しくなった。²⁴⁾ 一方、単一に標識したグリシンのカルボキシル炭素-13の緩和の場合は、その緩和に ^{13}C - ^{13}C 双極子相互作用の頂は含まれないので、交叉緩和の寄与は見出されなかった。²⁴⁾ 酢酸イオンの場合は、図 4.1-(b) に示す

ように、縦磁化の熱平衡への回復は、遅延時間の非常に長い領域にまでわたって、単一指数曲線でよく表わすことができたので、この種の交差緩和による影響は、非常によく近似で無視することができる。

このように交差緩和による影響が無視できる場合は、観測される緩和速度 ($1/T_1$) は、種々の可能な相互作用に基づく緩和速度の和として簡単に表わすことができる。²⁵⁾ たとえば、 $^{12}\text{CH}_3^{13}\text{COO}^-$ のカルボキシル炭素核の観測された緩和時間を $T_1(1\text{-CO})$ とすれば、

$$1/T_1(1\text{-CO}) = T_1(^{13}\text{C}-^1\text{H})^{-1} + T_1(\text{CSA})^{-1} + T_1(\text{SR})^{-1} + T_1(\text{O})^{-1} \quad (4.2)$$

が成立する。ここで、右辺各項はそれぞれ、双極子-双極子 ($^{13}\text{C}-^1\text{H}$)、化学シフトの異方性、スピン回転、そしてその他のすべての相互作用に基づく緩和速度を表わしている。 $^{13}\text{CH}_3^{13}\text{COO}^-$ のカルボキシル炭素核の緩和時間を $T_1(1,2\text{-CO})$ とすれば、同様に

$$1/T_1(1,2\text{-CO}) = T_1(^{13}\text{C}-^1\text{H})^{-1} + T_1(\text{CSA})^{-1} + T_1(\text{SR})^{-1} + T_1(^{13}\text{C}-^{13}\text{C})^{-1} + T_1(\text{O})^{-1} \quad (4.3)$$

となる。ここで、 $T_1(^{13}\text{C}-^{13}\text{C})^{-1}$ は、 $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$ 双極子相互作用に基づく緩和速度である。したがって、(4.2)、(4.3)式の差から $T_1(^{13}\text{C}-^{13}\text{C})$ は決定することができる。

$$1/T_1(^{13}\text{C}-^{13}\text{C}) = T_1(1,2\text{-CO})^{-1} - T_1(1\text{-CO})^{-1} \quad (4.4)$$

表4.1に、 $^{12}\text{CH}_3^{13}\text{COO}^-$ および $^{13}\text{CH}_3^{13}\text{COO}^-$ のカルボキシル炭素核の観測したスピン格子緩和時間 ($T_1(1\text{-CO})$ および $T_1(1,2\text{-CO})$) を示す。 $T_1(1,2\text{-CO})$ は明らかに、 $T_1(1\text{-CO})$ よりも短い。(4.4)式を用いて、 $T_1(^{13}\text{C}-^{13}\text{C})$ を求め、合わせて表4.1

に示した。

$T_1(^{13}\text{C}-^{13}\text{C})$ と C-C 結合バクトルの回転に関する有効相関時間, $\tau_{\text{eff(cc)}}$, との関係は, $\tau_{\text{eff(cc)}} \cdot \omega_{^{13}\text{C}} \ll 1$ の条件 (extremely narrow condition) の下で, (4.5) 式のように表わされる。²⁵⁾

$$\frac{1}{T_1(^{13}\text{C}-^{13}\text{C})} = \frac{15 \cdot \mu_0^2}{640 \pi^4} \cdot \frac{h^2 \cdot \gamma_c^4}{r_{\text{cc}}^6} \cdot \tau_{\text{eff(cc)}} \quad (4.5)$$

ここで, μ_0 は真空の透磁率, h はプランクの定数, γ_c は ^{13}C の磁気回転比, r_{cc} は 2 つの炭素核の距離である。 r_{cc} として, 0.1505 nm の値²⁶⁾ を用い, (4.5) 式から得た $\tau_{\text{eff(cc)}}$ の値を表 4.2 に示す。分子の再配向の過程が, 確率的な拡散モデル (stochastic diffusion model)²⁷⁾ で記述することができ, 分子の運動が等方的であると仮定すれば, $\tau_{\text{eff(cc)}}$ は, 分子全体の回転運動を特性づける回転拡散定数, D , と簡単に次の式で結びつけられる。²⁸⁾

$$\tau_{\text{eff(cc)}} = 1/6D \quad (4.6)$$

表 4.2 には, D の値も合わせて示されている。ここで問題としている分子の再配向の過程は, 電場の中での電気双極子の再配向過程の速度論的取り扱いと同様に, 速度過程として取り扱うことができる。²⁹⁾ 図 4.2 に, D の Arrhenius プロットを示す。次式—Arrhenius 型の式—から得られる D の見かけの活性化エネルギー, ΔE_a , は $(24 \pm 2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であった。

$$D = A \exp(-\Delta E_a / R\theta) \quad (4.7)$$

ここで, R は気体定数, θ は温度である。

b) メチル炭素核のスピン格子緩和時間の測定および解析

図4.3-(a)に、 $2\text{-}^{13}\text{C}$ 酢酸ナトリウムのメチル炭素核の種々の遅延時間 (τ; delay time) における緩和スペクトルの例を示す。共鳴線の強度 S のτに対するプロットを図4.3-(b)に示す。 S を(4.1)式に最小自乗法でfittingさせ、 T_1 の最確値を決定した。図から明らかのように、縦磁化の熱平衡への回復の過程は、非常によく単一指数関数曲線で表わすことができるので、ここでは、交叉緩和による項は無視できるものとした。この仮定は、プロトンの π カッポリング下でのメチル炭素核の緩和に対して、非常によく近似で成立するが、メチレン基($-\text{CH}_2-$)の場合は成立しない(交叉緩和の影響が無視できない)ことが、Werbelow等によって示された。³⁰⁾

表4.3に、 $^{13}\text{CH}_3^{12}\text{COO}^-$ のメチル炭素核の観測されたスピン格子緩和時間、 $T_1(\text{Me})$ を示す。メチル炭素核の場合、その緩和の主な機構は、 $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ 双極子相互作用によるのであるが、他の緩和機構、特にスピン回転緩和の寄与は無視できない場合が多い。そこで、この $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ 双極子緩和に基づく項のみを取り出すために、プロトン-NOE (nuclear Overhauser enhancement) 因子の測定を行った。交叉緩和による影響が無視できれば、 $T_1(\text{Me})$ は、(4.8)式のように書ける。²⁵⁾

$$\frac{1}{T_1(\text{Me})} = T_1(^{13}\text{C}-^1\text{H})^{-1} + T_1(\text{SR})^{-1} + T_1(\text{O})^{-1} \quad (4.8)$$

Kuhlmann等³¹⁾は、extremely narrow conditionで、 $T_1(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ は、プロトン-NOE因子、 ϕ 、と(4.9)式で結びつけられることを示した。

$$T_1(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = \frac{\gamma_{\text{H}}}{2 \cdot \gamma_{\text{C}}} \cdot \frac{T_1(\text{Me})}{\phi} \quad (4.9)$$

ここで、 γ_H , γ_C は、それぞれ ^1H 、 ^{13}C 核の磁気回転比である。 ^1H 、 ^{13}C 核の NOE 因子の測定結果およびに (4.9) 式を用いて得た $T_1(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ を表 4.3 に示す。

$T_1(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ と C-H 結合バクトルの回転に関する有効相関時間、 $\tau_{\text{eff}}(\text{CH})$ との関係は、 $\tau_{\text{eff}}(\text{CH}) \cdot \omega_{13\text{C}} \ll 1$ の条件下で、(4.10) 式の様に表わされる。²⁵⁾

$$\frac{1}{T_1(^{13}\text{C}-^1\text{H})} = n_H \cdot \frac{\mu_0^2 \cdot h^2}{64 \pi^4} \cdot \frac{\gamma_H^2 \cdot \gamma_C^2}{r_{\text{CH}}^6} \cdot \tau_{\text{eff}}(\text{CH}) \quad (4.10)$$

ここで、 n_H は注目している炭素核に直接結合している ^1H の数 (メチル基の場合は、 $n_H = 3$)、 r_{CH} は C-H 結合の距離である。一般に、 $\tau_{\text{eff}}(\text{CH})$ は、分子の運動を特性づけるパラメータ (たとえば、回転拡散定数) および構造パラメータの非常に複雑な関数として表わされるが、本研究では下記のような仮定に基づいたモデルを採用した。

- 1) 酢酸イオンは軸対称を持つ回転剛体として近似する。
- 2) 分子全体の回転運動は等方的であるとする。
- 3) メチル基の分子内回転と分子全体の回転とは独立しているものとする。
- 4) メチル基の分子内回転は、確率的な拡散モデルで記述できる。

Woessner 等³⁾⁻⁵⁾ は、上記の仮定に基づいて、 $\tau_{\text{eff}}(\text{CH})$ と回転拡散定数との関係を導いた：

$$\tau_{\text{eff}}(\text{CH}) = \frac{(3 \cos^2 d - 1)^2}{24 \cdot D} + \frac{3 \sin^2 d \cdot \cos^2 d}{6D + D_{\text{int}}} + \frac{3 \cdot \sin^4 d}{4 (6D + 4D_{\text{int}})} \quad (4.11)$$

ここで、 D は分子全体の回転拡散定数、 D_{int} はメチル基の分子内の回転拡散定数、そして d はメチル基の H-C-H 結合角である。(4.10) 式に r_{CH} として、 0.1095 nm の値³²⁾ を代入し、 $\tau_{\text{eff}}(\text{CH})$ を計算し、これと 4.3-(a) 節の (4.6) 式で決定した D の値とを用いて、(4.11) 式から D_{int} を計算した。但し、 d は、正

四面体角とした。 $T_{\text{eff}}(\text{CH})$ および D_{int} の値を表 4.4 に示す。 図 4.4 に D_{int} の Arrhenius プロットを示す。 D_{int} の温度依存性が (4.7) 式に従うとして、 図のプロットを直線回帰することによって、メチル基の分子内回転に対する見かけの活性化エネルギー、 $\Delta E_{\text{a(int)}}$ 、として $(9.8 \pm 1.3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ の値を得た。

$\Delta E_{\text{a(int)}}$ は、メチル基の V_3 ポテンシャル障壁と密接な関係にある。

Kowalewski 等³³⁾ は、メチル基の分子内回転を Eyring の絶対反応速度論²⁹⁾ に基づいて、速度過程として扱い、 $\Delta E_{\text{a(int)}}$ は、良い近似で V_3 と置き換えられることを示した。 V_3 ポテンシャル障壁は、メチル基のねじれ座標 (torsional coordinate) に関する力の定数、 H_{τ} 、と次式で結びつけられる。

$$H_{\tau} = 9 \cdot V_3 / 2 \quad (4.12)$$

したがって、この式の V_3 の代わりに $\Delta E_{\text{a(int)}}$ を近似的に用いることにより、 H_{τ} を決定することができる。 得られた結果は、 $H_{\tau} = 0.073 \times 10^{-9} \text{ N nm}$ であった。 次に、この H_{τ} と酢酸イオンの分子構造パラメータとを用い、GF マトリック法により、メチル基のねじれ振動に基づく吸収波数を計算した。 ここでメチル基のねじれ座標として、第 3 章、(3.1) 式で定義された ϕ を用い、この座標と他の座標との間の反発の力の定数を無視し、分子構造パラメータとして文献値²⁶⁾ を用いた (第 3 章表 3.1 参照)。 $^{12}\text{CH}_3^{12}\text{COO}^-$ および $^{12}\text{CD}_3^{12}\text{COO}^-$ について得られたメチル基のねじれ振動による吸収波数は、それぞれ 204.1 cm^{-1} および 149.8 cm^{-1} であった。 本研究で酢酸イオンについて近似的に評価された V_3 の値は、希薄気相中における酢酸単量体 (CH_3COOH) について得られた値³⁵⁾、 $2.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、と比べてかなり大きいことは注目すべき結果である。 この差が凝縮相と気相とにおけるポテンシャル場によるものか、あるいは、両分子の性質の違いに帰因するものかは、現段階では結論づけることができない。 さらに多くの分子について同様の研究が進められることが期待される。

4.4 結論

本章においては、核スピンのにおける磁気緩和現象を応用した酢酸イオンのメチル基の分子内回転障壁の実験的決定について議論した。重水中における酢酸イオンのメチル基およびカルボキシル基の炭素- ^{13}C スピン格子緩和時間を種々の温度で inversion-recovery 法により測定し、その緩和速度の内容を詳細に検討した。 $^{12}\text{CH}_3^{13}\text{COO}^-$ および $^{13}\text{CH}_3^{13}\text{COO}^-$ の励起されたカルボキシル炭素核は、異なる緩和速度で熱平衡に回復することが見出された。この緩和速度の差は、 $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$ 双極子相互作用に帰因することが明らかにされ、この結果に基づき、酢酸イオンの $\text{C}-\text{C}$ 結合軸のまわりの回転相関時間、 $\tau_{\text{eff}}(\text{CC})$ 、を決定した。さらに、メチル炭素核の緩和速度ならびに NOE (nuclear Overhauser enhancement) 因子の測定により、 $\text{C}-\text{H}$ 結合軸のまわりの回転相関時間、 $\tau_{\text{eff}}(\text{CH})$ 、を決定した。これらの相関時間の測定結果に基づいて、分子全体の回転に関する拡散定数、 D 、ならびにメチル基の分子内回転に関する拡散定数、 D_{int} 、を求めた。 D_{int} の温度依存性は Arrhenius 型の挙動に従うことが明らかにされ、酢酸イオンのメチル基の分子内回転障壁の存在がはじめて実験的に見出され、その V_3 ポテンシャル障壁を $(9.8 \pm 1.3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ として評価した。

第4章 a 文献

- 1) Orville-Thomas, W. J. ed., "Internal rotation in molecules", Wiley: New York, 1974.
- 2) Spinner, E. J. Chem. Soc. 1964, 4217.
- 3) Woessner, D. E. J. Chem. Phys. 1962, 36, 1.
- 4) Woessner, D. E. J. Chem. Phys. 1962, 37, 647.
- 5) Woessner, D. E.; Snowden, Jr. B. S.; Meyer, G. H. J. Chem. Phys. 1969, 50, 1719.
- 6) Kuhlmann, K. F.; Grant, D. M. J. Chem. Phys. 1971, 55, 2998.
- 7) Lyerla, Jr. J. R.; Grant, D. M. J. Phys. Chem. 1972, 76, 3213.
- 8) Collins, S. W.; Alger, T. D.; Grant, D. M.; Kuhlmann, K. F.; Smith, J. C. J. Phys. Chem. 1975, 79, 2031.
- 9) Ladner, K. H.; Dalling, P. K.; Grant, D. M. J. Phys. Chem. 1976, 80, 1783.
- 10) Axelson, D. E.; Holloway, C. E. Can. J. Chem. 1976, 54, 2820.
- 11) Platzler, N. Org. Magn. Reson. 1978, 11, 350.
- 12) Ericsson, A.; Kowalewski, J.; Liljefors, T.; Stilbs, P. J. Magn. Reson. 1980, 38, 9.
- 13) Vold, R. L.; Waugh, J. S.; Klein, M. P.; Phelps, D. E. J. Chem. Phys. 1968, 48, 3831.
- 14) Freeman, R.; Hill, H. D. W.; Kaptein, R. J. Magn. Reson. 1972, 7, 82.
- 15) Canet, D.; Levy, G. C.; Peat, I. R. J. Magn. Reson. 1975, 18, 199.
- 16) Kowalewski, J.; Levy, G. C.; Johnson, L. F.; Palmer, L. J. Magn. Reson. 1977, 26, 533.
- 17) Freeman, R.; Hill, H. D. W.; Kaptein, R. J. Magn. Reson. 1972, 7, 327.
- 18) Opella, S. J.; Nelson, D. J.; Jardetzky, O. J. Chem. Phys. 1976, 64, 2533.
- 19) Canet, D. J. Magn. Reson. 1976, 23, 361.
- 20) Harris, R. K.; Newman, R. H. J. Magn. Reson. 1976, 24, 449.
- 21) Solomon, I. Phys. Rev. 1955, 99, 559.
- 22) Shimizu, H. J. Chem. Phys. 1964, 40, 3357.
- 23) Campbell, I. D.; Freeman, R. J. Magn. Reson. 1973, 11, 143.
- 24) Nery, H.; Canet, D. J. Magn. Reson. 1981, 42, 390.
- 25) Abragam, A. "The Principles of Nuclear Magnetism", Oxford University Press: London, 1961; Chapter 8.

- 26) Kwei, K.T.; Ward, D.L. *Acta Crystallogr., Sect. B*, 1977, 33, 522.
- 27) Bloembergen, N. *Phys. Rev.* 1956, 104, 1542.
- 28) Hubbard, P.S. *Phys. Rev.* 1963, 131, 1155.
- 29) Glasstone, S.; Laidler, K.J.; Eyring, H. "The Theory of Rate Process," McGraw-Hill: New York, 1941; Chapter 9.
- 30) Werbelow, L.G.; Grant, D.M. *J. Chem. Phys.* 1975, 63, 4742.
- 31) Kuhlmann, K.F.; Grant, D.M.; Harris, R.K. *J. Chem. Phys.* 1970, 52, 3439.
- 32) Chen, D.M.; Reeves, L.W.; Tracey, A.S.; Tracey, M.M. *J. Amer. Chem. Soc.* 1974, 96, 5349.
- 33) Kowalewski, J.; Liljefors, T. *Chem. Phys. Lett.* 1979, 64, 170.
- 34) Fathey, W.G.; Miller, F.A. *Spectrochim. Acta*, 1961, 17, 857.
- 35) Chadwick, D.; Katrib, A. *J. Mol. Struct.* 1974, 3, 39.

TABLE 4.1 Carboxylate- ^{13}C Spin-Lattice Relaxation Times for 0.5 mol dm^{-3} Solution of Singly ($1\text{-}^{13}\text{C}$) and Doubly ($1,2\text{-}^{13}\text{C}$) Labeled Sodium Acetates in D_2O

θ/K	$T_1(1\text{-CO})/\text{s}$	$T_1(1,2\text{-CO})/\text{s}$	$T_1(^{13}\text{C}\text{-}^{13}\text{C})/\text{s}$
273.7	78.0	65.3	401
	79.8	66.7	406
			Ave. 404
282.6	95.0	80.8	541
	94.2	80.9	573
			Ave. 557
287.8	103	89.3	671
	101	87.4	649
			Ave. 660
293.0	106	93.2	772
303.0	112	102	1140
	115	104	1090
			Ave. 1120

TABLE 4.2 Effective Correlation Times ($\tau_{\text{eff}}(\text{CC})$) and Isotropic Rotational Diffusion Constants (D) for Acetate Ion in D_2O Obtained from $^{13}\text{C}\text{-}^{13}\text{C}$ Dipolar Relaxation, and Activation Energy (ΔE_a) for Overall Molecular Reorientation

θ/K	$10^{12} \tau_{\text{eff}}(\text{CC})/\text{s}$	$10^{-10} D/\text{rad}^2 \text{ s}^{-1}$
273.7	8.42	1.98
282.6	6.11	2.73
287.8	5.15	3.23
293.0	4.39	3.79
303.0	3.04	5.49

$$\Delta E_a/\text{kJ mol}^{-1} \quad 24 \pm 2^*$$

* The estimated uncertainty is 95 % confidence limit.

TABLE 4.3 Methyl- ^{13}C Spin-Lattice Relaxation Times and Nuclear Overhauser Enhancement Factors ϕ for 0.5 mol dm^{-3} Solution of $2\text{-}^{13}\text{C}$ Sodium Acetate in $\text{D}_2\text{O}^{\text{a}}$

θ/K	no. of runs		$T_1(\text{Me})/\text{s}$	ϕ	$T_1(^{13}\text{C-}^1\text{H})/\text{s}$
	T_1	NOE			
273.7	5	5	8.60 ± 0.35	1.44 ± 0.06	11.9 ± 0.9
282.6	3	7	10.3 ± 0.4	1.32 ± 0.06	15.5 ± 1.3
287.8	3	5	11.7 ± 0.3	1.30 ± 0.04	17.9 ± 1.0
293.0	3	3	12.6 ± 0.1	1.24 ± 0.09	20.2 ± 1.6
303.0	4	11	14.6 ± 0.3	1.07 ± 0.06	27.1 ± 2.1

a) The estimated uncertainty is 95 % confidence limit.

TABLE 4.4 Effective Correlation Times ($\tau_{\text{eff}}(\text{CH})$) and Methyl Internal Rotational Diffusion Constants (D_{int}) for Acetate Ion in D_2O Obtained from $^{13}\text{C-}^1\text{H}$ Dipolar Relaxation, and Activation Energy ($\Delta E_{\text{a(int)}}$) for Internal Rotational Process of Methyl Group

θ/K	$10^{13} \tau_{\text{eff}}(\text{CH})/\text{s}$	$10^{-11} D_{\text{int}}/\text{rad}^2 \text{ s}^{-1}$
273.7	13.5	9.94
282.6	10.3	11.3
287.8	8.95	12.4
293.0	7.93	12.9
303.0	5.91	15.1

$$\Delta E_{\text{a(int)}}/\text{kJ mol}^{-1} \quad 9.8 \pm 1.3^*$$

* The estimated uncertainty is 95 % confidence limit.

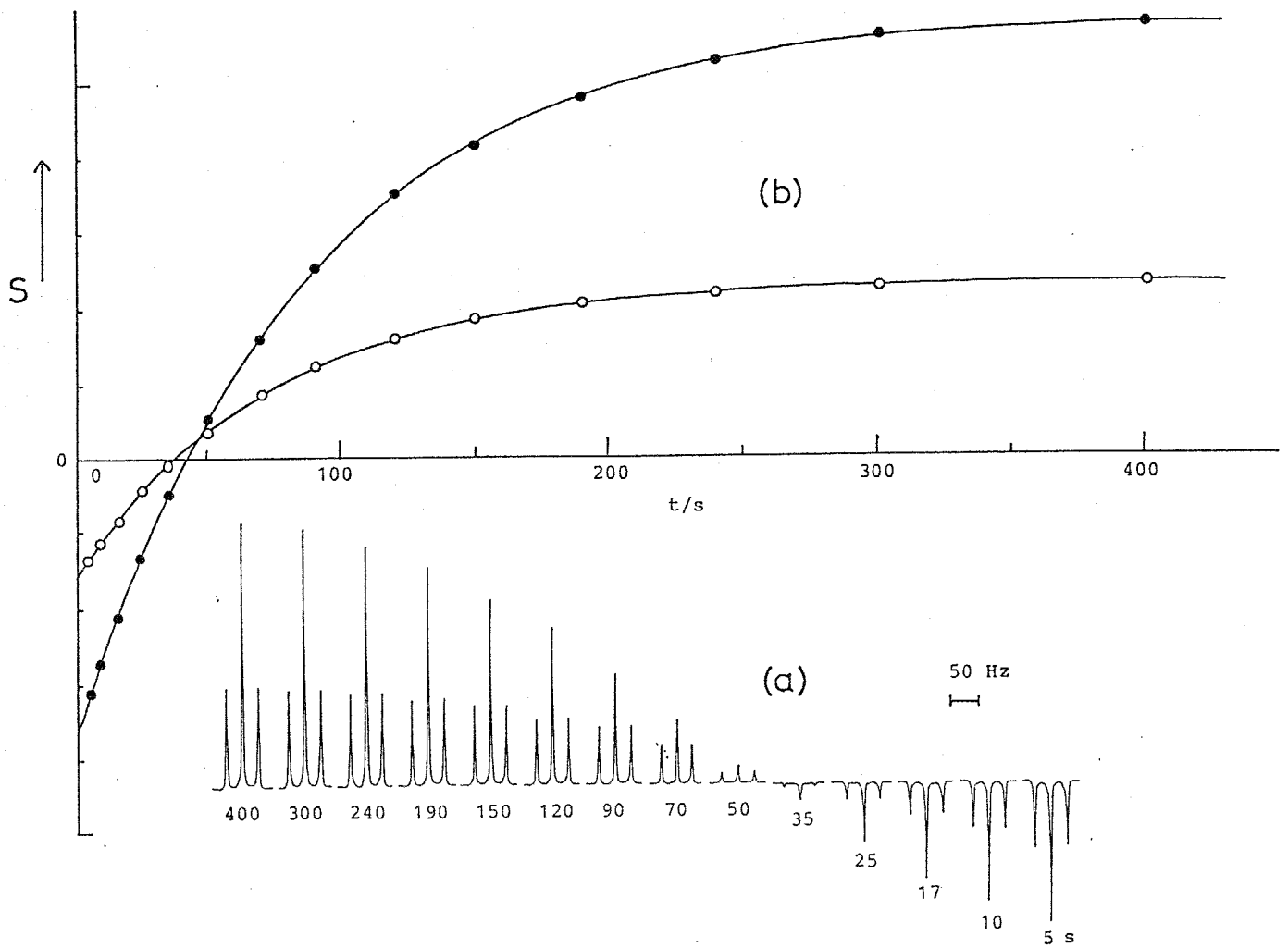


Figure 4.1 Carboxylate carbon-13 spin-lattice relaxation spectra for a solution of 0.5 mol dm^{-3} containing equimolar amounts of 1- (center line) and 1,2- (doublet lines) ^{13}C labeled sodium acetates at 282.6 K obtained using the fast inversion-recovery pulse sequence $[\underline{T}-180^\circ-\underline{t}-90^\circ \underline{S}(\underline{t})]_m$ with $m = 4$ accumulations and $\underline{T} = 90 \text{ s}$. The delay time \underline{t} is indicated below each spectrum. The first free induction decay was excluded. (a) The corresponding line intensity $\underline{S}(\underline{t})$ -delay time \underline{t} plots, the solid lines indicating fitted single-exponential curves, \underline{S} in arbitrary units. (b)

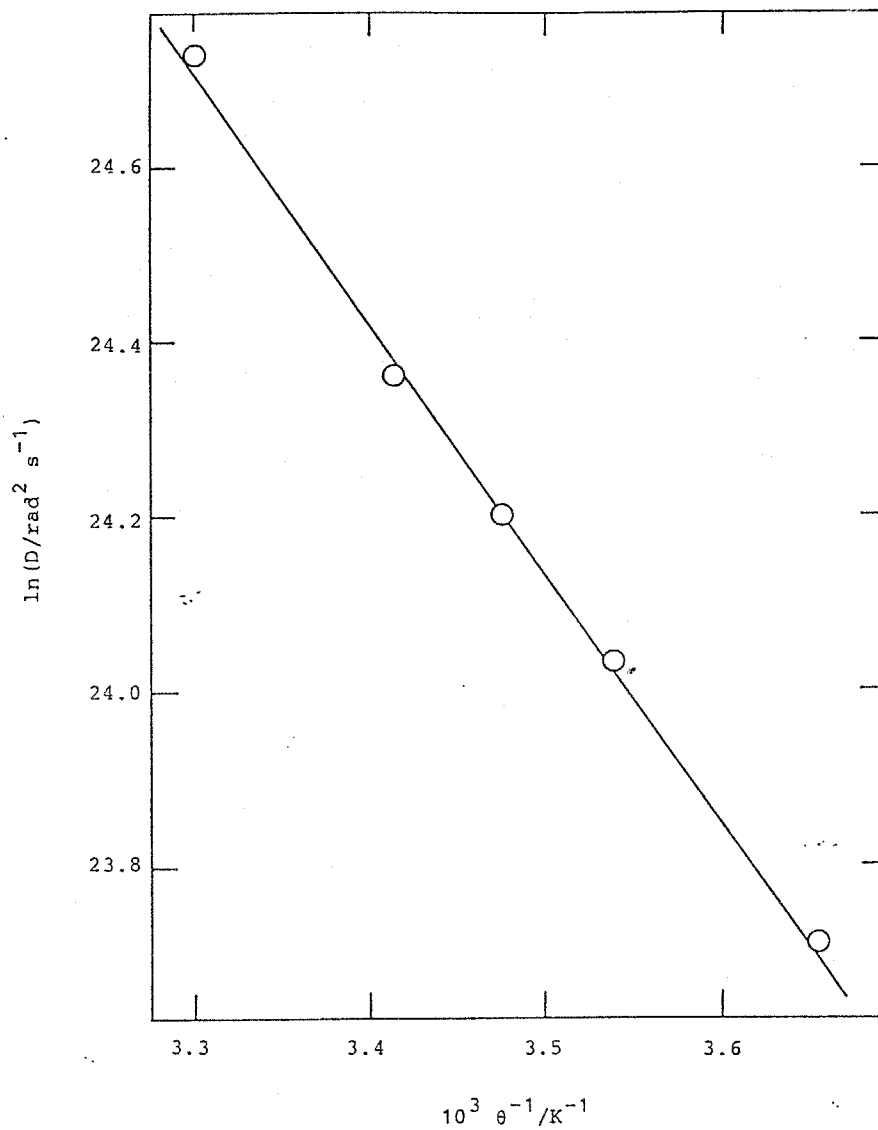


Figure 4.2 Temperature dependence of isotropic rotational diffusion constant obtained from ^{13}C - ^{13}C dipolar relaxation for 0.5 mol dm^{-3} sodium acetate in $^2\text{H}_2\text{O}$.

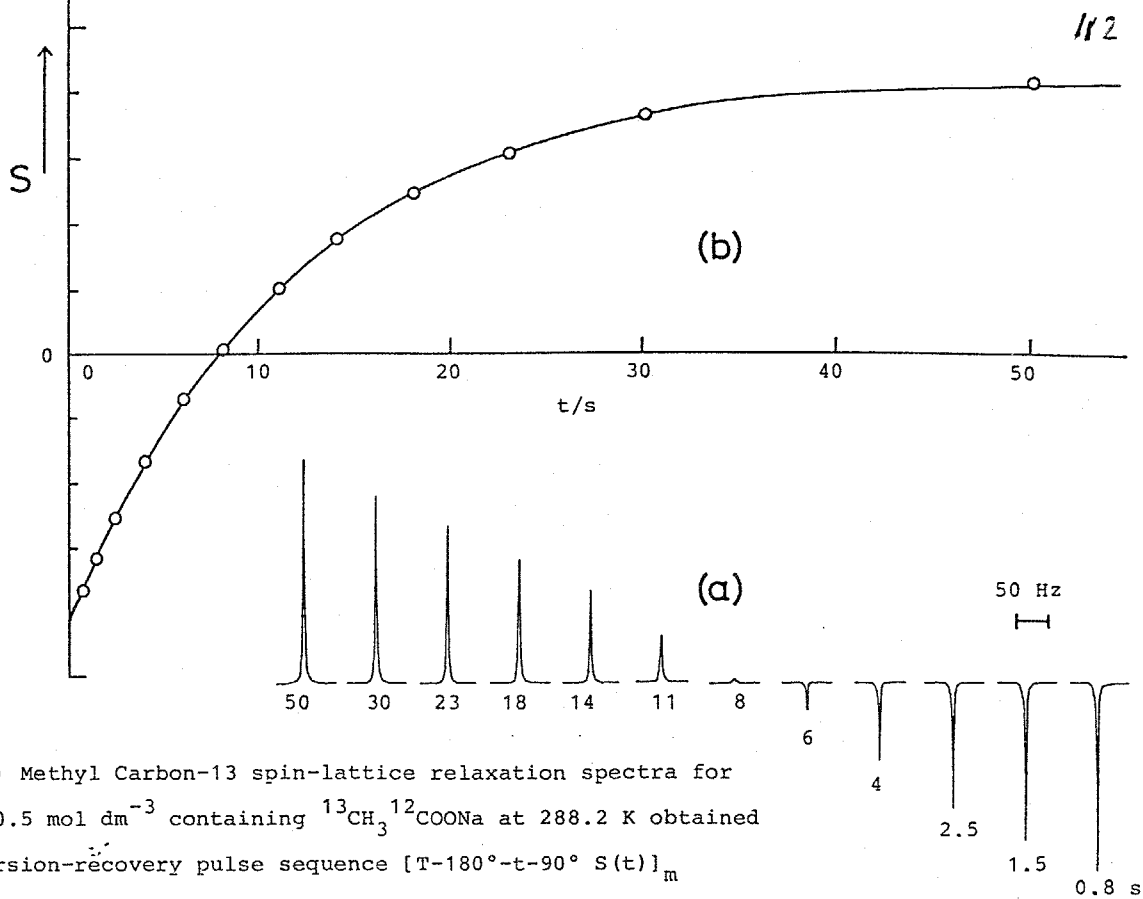


Figure 4.3 (a) Methyl Carbon-13 spin-lattice relaxation spectra for a solution of 0.5 mol dm^{-3} containing $^{13}\text{CH}_3^{12}\text{COONa}$ at 288.2 K obtained using the inversion-recovery pulse sequence $[\text{T}-180^\circ\text{-t}-90^\circ \text{S}(t)]_m$ with $m=4$ accumulations and $\text{T}=59 \text{ s}$. The delay time t is indicated below each spectrum. (b) The corresponding line intensity $S(t)$ -delay time plot, the solid line indicating a fitted single-exponential curve, S in arbitrary units.

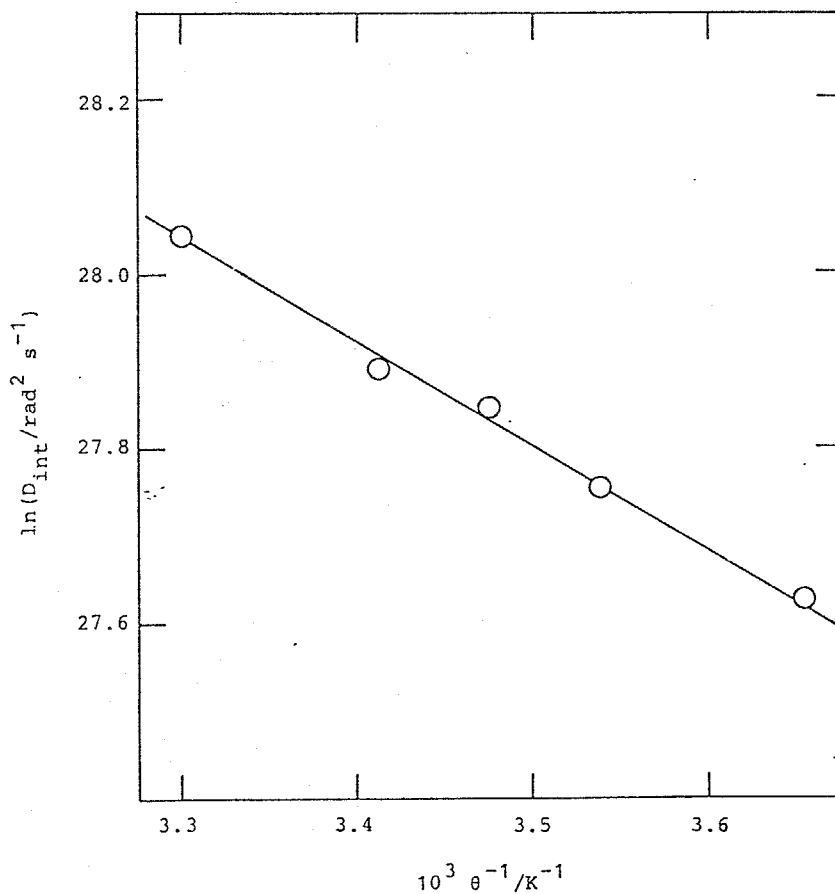


Figure 4.4 Temperature dependence of methyl internal rotational diffusion constant obtained from $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ dipolar relaxation for 0.5 mol dm^{-3} sodium acetate in $^2\text{H}_2\text{O}$.

第5章 干酸・酢酸系における水素同位体交換反応の平衡定数

5.1 緒言

5.2 酢酸イオンの水素同位体交換に関する換算分配関数比の計算

5.3 酢酸単量体の分子振動解析及び水素同位体交換に関する換算分配関数比の計算

5.4 水素同位体交換反応の平衡定数の計算

5.5 結論

5.1 緒言

本章では、まず第3章および第4章で酢酸イオンについて得られた分子内ポテンシャル場を用いて、実験的に得られたいろいろな水素同位体置換化合物の基準振動数の計算を行い、水素同位体交換に関する換算分配関数比を決定した。次に酢酸単量体の分子振動解析が行われた。酢酸単量体の気相での赤外線吸収スペクトルの測定は、Welther,¹⁾ Wilmshurst,²⁾ 及び Haurie³⁾ 等、多くの研究者によって報告されている。Berney 等⁴⁾ は $2000\text{ cm}^{-1} \sim 400\text{ cm}^{-1}$ の範囲において Ar および N_2 をマトリックスとした 4K の酢酸単量体の赤外線吸収スペクトルを測定し、気体のスペクトル測定における固有の問題——回転構造による吸収線の広幅化、それに伴う吸収帯同士の重なりによるスペクトルの複雑化、等——を取り除いた。酢酸単量体の基準振動解析は、Urey-Bradley 力場に基づいて Nakamoto 等⁵⁾、Brooks 等⁶⁾、および Fukushima 等⁷⁾ によって行われた。Meyer 等⁸⁾ は Berney 等⁴⁾ の極低温における $2000\text{ cm}^{-1} \sim 400\text{ cm}^{-1}$ の範囲のマトリックスのデータをもっとよく再現可能な定数の組を報告した。しかしながら Meyer 等⁸⁾ は、メチル基の C-H 伸縮およびカルボキシル基の O-H 伸縮振動に基づく吸収帯を観測したのは $4000\text{ cm}^{-1} \sim 2000\text{ cm}^{-1}$ の領域を考慮してかつ、この領域についてはマトリックス法による低温スペクトルの報告はされていないが、観測した吸収帯は独立しており気体スペクトルにおけるバンドの広幅化による重なりによる問題は生じない。したがって本研究では、 $4000\text{ cm}^{-1} \sim 2000\text{ cm}^{-1}$ の領域については Haurie 等³⁾ のデータ、 $2000\text{ cm}^{-1} \sim 400\text{ cm}^{-1}$ の領域については Berney 等⁴⁾ のデータを採用し、これらの観測された基準振動数を最もよく再現可能な定数の組を最小自乗法で決定した。この定数の組を用いて、実験的に得られたいろいろな酢酸単量体の水素同位体置換化合物の基準振動数の計算を行い、水素同位体交換に関する換算分配関数比を決定した。最後にこの得られた結果ならびに第

2章の酢酸単量体および酢酸イオンについて得られた結果とを用いて、これらの分子間における水素同位体交換反応の平衡定数を算定、評価する。

5.2 酢酸イオンの水素同位体交換に関する換算分配関数比の計算

第3章で得られた酢酸イオンの力の定数(表3.3)および第4章で算出されたメチル基のねじれ振動に関する力の定数 H_2 を用いて、 CH_3COO^- , CD_3COO^- , CH_2DCOO^- , CHD_2COO^- , CH_2TCOO^- , CHT_2COO^- , CD_2TCOO^- , CDT_2COO^- および CT_3COO^- の基準振動数を計算した。こゝで計算の対象とした同位体化合物は全て C_s の対称性を有するものとし、分子構造としては第3章表3.1で示されているパラメータを使用した。計算結果を表5.1-5.9に示す。 CH_3COO^- および CD_3COO^- については、基準振動の観測値も合わせて示してある。これらの表には基準振動の型を明確にするために、位置エネルギー分布への主成分分子内対称座標の寄与が示されている。分子内対称座標は第3章、表3.2に示しているものを使用した。表5.1-5.9の結果を用いて H-D, H-T, および D-T 交換に関する振動の換算分配関数比を第1章(1.17)式を用いて 300K から 500K まで 50Kおまに計算した。こゝで、観測値の得られている基準振動数については、その値を計算に使用した。結果をそれぞれ表5.10-5.12に示す。

5.3 酢酸単量体の分子振動解析から水素同位体交換に関する換算分配関数比の計算

本節での振動解析は、酢酸単量体 (CH_3COOH) は C_s の対称性を持つものとして

行われた。また同位体置換により、分子構造および分子内応テンション場は変わらないうちとした。

a) 分子内座標

図5.1に使用した分子内座標を、また表5.13に計算に使用した酢酸単量体の分子構造パラメータを示す。分子内座標のうち、C=O結合と角 ψ の二等分線との間の角を τ 、C=O結合とC-C-Oを作る平面との間の角度を τ_1 と定義した。OH基のねじれ座標を τ_2 とし、(5.1)式に示されるようTF, Wilson等¹⁰⁾により、4質量ねじれ座標 (four-mass torsional coordinate) の線型結合による座標系を採用した。

$$\tau_1 = \frac{1}{2} (\tau_{8321} + \tau_{8324}) \quad (5.1)$$

同様にメチル基のねじれ座標を τ_2 とし、(5.2)式に示されるようTF, 4質量ねじれ座標 (four-mass torsional coordinate) の線型結合による座標系を採用した。

$$\tau_2 = \frac{1}{6} (\tau_{5123} + \tau_{5124} + \tau_{6123} + \tau_{6124} + \tau_{7123} + \tau_{7124}) \quad (5.2)$$

(5.1), (5.2) 式を付与文字は、図5.1に示すように各原子の番号を表す。以上使用した分子内座標の数は、 $\tau, \tau_1, \tau_2, \tau_2$ を含めると合計19である。これらの座標のうち、メチル基のC-H結合を含む結合角 $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \beta_1, \beta_2$ および β_3 は互いに独立でない。酢酸単量体の振動の自由度は18であるから、これらの座標には1つの余分な座標 (redundant coordinate) が含まれている。この余分な座標 (redundant coordinate) が含まれていること、酢酸単量体がCsの対称性を有するに

とを考慮に入れたら分子内対称座標を表5.14の如くに組み立てる。したがって、二の座標系を用いれば、酢酸単量体の振動の問題は $12A' + 6A''$ の如くに、各既的表現に簡約化された形で取り扱うことが出来る。

b) カの定数

本節では、Berney 等²⁾、Taurie 等³⁾に於て報告された CH_3COOH , CH_3COOD , CD_3COOH , および CD_3COOD の基準振動数の実測値を最もよく再現するカの定数の組を決定することを目指す。酢酸単量体は C_{2v} の対称性を有する。その基準振動のうち A' 表現に属するモードは12個、そして A'' 表現に属するモードは6個である。したがって、一般原子価力場を構成するカの定数は99個である。実測された基準振動の数は60個である。二つのカの定数のすべてを独立に決定することは出来ない。そこで本研究では Dollenstein と Grütchard¹⁾ に於て示した制限則を酢酸単量体の一般原子価力場に採用した。制限則の概要は第3章3-3-(b)節に示したが、ここでは、さらに加えて次の近似を用いた。

i) OH 基の O-H 伸縮座標 (Δr) ならびにねじれの座標 ($\Delta \tau$) と他のすべての分子内座標との間の相互作用に基づく反発のカの定数を無視する。ただし、 $\Delta \tau$ と C=O 基の面外変角座標 ($\Delta \tau$) との間は反発のカの定数を考慮に入れる。

ii) H-C-H 結合角 (α) の関係するカの定数をすべて C_{2v} の部分的対称則を適用できるものとする。使用したカの定数を定義するために、ポテンシャル関数 V を (5.3) 式に示す。

$$2V = K_{r_1} (\Delta r_1)^2 + K_{r_2} [(\Delta r_2)^2 + (\Delta r_3)^2] + K_l (\Delta l)^2 + K_d (\Delta d)^2 + K_s (\Delta s)^2 \\ + K_h (\Delta h)^2 + H_\alpha [(\Delta \alpha_1)^2 + (\Delta \alpha_2)^2 + (\Delta \alpha_3)^2] + H_{\beta_1} (\Delta \beta_1)^2 + H_{\beta_2} [(\Delta \beta_2)^2 \\ + (\Delta \beta_3)^2] + H_\epsilon (\Delta \epsilon)^2 + H_\psi (\Delta \psi)^2 + H_\gamma (\Delta \gamma)^2 + H_\pi (\Delta \pi)^2 + H_{\tau_1} (\Delta \tau_1)^2$$

(次頁に続く)

$$\begin{aligned}
& + H_{\tau_2} (\Delta\tau_2)^2 + 2k_r [(\Delta r_1)(\Delta r_2) + (\Delta r_1)(\Delta r_3) + (\Delta r_2)(\Delta r_3)] + 2k_{ld} (\Delta l)(\Delta d) \\
& + 2k_{ls} (\Delta l)(\Delta s) + 2k_{ds} (\Delta d)(\Delta s) + 2f_{l\alpha} (\Delta l)(\Delta\alpha_1 + \Delta\alpha_2 + \Delta\alpha_3) \\
& + 2f_{l\psi} (\Delta l)(\Delta\psi) + 2f_{l\gamma} (\Delta l)(\Delta\gamma) + 2f_{d\psi} (\Delta d)(\Delta\psi) + 2f_{d\gamma} (\Delta d)(\Delta\gamma) \\
& + 2f_{s\epsilon} (\Delta s)(\Delta\epsilon) + 2f_{s\psi} (\Delta s)(\Delta\psi) + 2f_{s\gamma} (\Delta s)(\Delta\gamma) + 2h_{\alpha\beta} [(\Delta\alpha_1)(\Delta\beta_1) \\
& + (\Delta\alpha_2)(\Delta\beta_2) + (\Delta\alpha_3)(\Delta\beta_3)] + 2h_{\beta} [(\Delta\beta_1)(\Delta\beta_2) + (\Delta\beta_1)(\Delta\beta_3) + (\Delta\beta_2)(\Delta\beta_3)] \\
& + 2h_{\beta_2\pi} (\Delta\pi)(\Delta\beta_2 - \Delta\beta_3) + 2h_{\psi\epsilon} (\Delta\psi)(\Delta\epsilon) + 2h_{\gamma\epsilon} (\Delta\gamma)(\Delta\epsilon) + 2h_{\gamma\psi} (\Delta\gamma)(\Delta\psi) \\
& + 2h_{\pi\tau_1} (\Delta\pi)(\Delta\tau_1) \tag{5.3}
\end{aligned}$$

このポテンシャル関数 V は、34個の力の定数を含む。このうち、H₂ は H_2 の H_2 基のねじり振動に関係する力の定数であり、 H_2 は H_2 基の分子内回転の V_3 ポテンシャル障壁を用いた (5.4) 式から算出するにとがまき。⁽²⁾

$$H_2 = 9 \cdot V_3 / 2 \tag{5.4}$$

V_3 ポテンシャル障壁は Krisher 等⁽³⁾ の結果を用い、 H_2 とし $0.0150 \times 10^{-9} \text{ N} \cdot \text{nm}$ の値を得た。 H_2 は一定値とし、残りの33個の力の定数を最小自乗法により60個の実測値をもつともよく再現するよう調整した。得られた力の定数の値を、表 5.15 に示す。

c) 基準振動解析から得た換算分配関数比の計算

表5.15の力の定数を用いて、GFマトリックス法により水素同位体置換した種々の酢酸単量体 (CH_3COOH , CH_3COOD , CD_3COOH , CD_3COOD , CH_2DCOOH , CHD_2COOH , CH_2TCOOH , CHT_2COOH , CD_2TCOOH , CDT_2COOH , CH_3COOT , CD_3COOT , CT_3COOH , CT_3COOD , および CT_3COOT) の基準振動数を計算した。結果を表5.16-5.30に示す。 CH_3COOH , CH_3COOD , CD_3COOH , および CD_3COOD については Berney 等⁴⁾ および Laurie 等³⁾ の観測値も合わせて示してある。これらの表には基準振動の型を明らかにするために、合わせて位置エネルギー分布への主な分子内対称座標の寄与が示されている。これらの結果を用いて、H-D, H-T, および D-T 交換に関する振動の換算分配関数比を、第1章(1.17)式を用いて 300K から 500K まで 50K およびに計算した。これは実験値の得られている基準振動数については、その値を計算に使用した。結果をそれぞれ表5.31-5.33に示す。

5.4 水素同位体交換反応の平衡定数の計算

以上、本章で報告した酢酸系および第2章に示した脂肪酸系の水素同位体交換に関する換算分配関数比の値を用いて、これらの化学種間における水素同位体交換反応の 300 K での平衡定数を第1章(1.21)式から計算した。表5.34-36にそれぞれ H-D, H-T, そして D-T 同位体交換反応における平衡定数の計算結果を示す。

5.5 結論

本章においては Berney⁴⁾等および Haurie³⁾等の信頼性の高い酢酸単量体の実験の基準振動数のデータに基づき、酢酸単量体の3つの力の定数から構成される一般原子価力場を決定した。この力場の場、および第三章ならびに4章で得られた酢酸イオンの力の定数を用い、これらのトリフルウロ化合物の基準振動数の予測値、さらに水素同位体交換(H-D, H-T, ならびに D-T)に関する換算分配関数比を与えた。さらに、以上の結果ならびに第二章の結果を用い、酢酸-酢酸系における水素同位体交換(H-D, H-T, および D-T)反応の300 Kでの平衡定数を報告した。

第5章の文献

- 1) Weltner, W. J. Amer. Chem. Soc. 1955, 77, 3941.
- 2) Wilmshurst, J.K. J. Chem. Phys. 1956, 6, 1171.
- 3) Hawrie, M.; Novak, A. J. Chem. Phys. 1965, 62, 137.
- 4) Berney, C.V.; Redington, R.L.; Lin, K.C. 1970, 53, 1713.
- 5) Nakamoto, K.; Kishida, S. J. Chem. Phys. 1964, 41, 1554.
- 6) Brooks, W.V.F.; Haas, C.M. J. Phys. Chem. 1967, 71, 650.
- 7) Fukushima, K.; Zublinski, J. J. Chem. Phys. 1969, 50, 737.
- 8) Meyer, R.; Ho, T.K.; Frei, H.; Grünthard, H.H. Chem. Phys. 1975, 9, 393.
- 9) Derissen, J.L. J. Mol. Struct. 1971, 9, 67.
- 10) Wilson Jr. E.B.; Decius, J. C.; Cross, P.C. "Molecular Vibrations", McGraw-Hill: New York, 1955.
- 11) Hollenstein, H.; Grünthard, H.H. J. Mol. Spectrosc. 1980, 84, 457.
- 12) Fateley, W.G.; Miller, F.A. Spectrochim. Acta, 1961, 17, 857.
- 13) Krisher, L.C.; Saegbarth, E. J. Chem. Phys. 1971, 55, 4553.

TABLE 5.1 Observed and Calculated Fundamental Frequencies for $^{12}\text{CH}_3^{12}\text{COONa}$

Represent- ation C_s	Assign- ment	Obsd. Freq./ cm^{-1}		Calcd. Freq./ cm^{-1}	Potential Energy Distribution ^{a)}
		290 K	80 K		
A'	ν_1	3000.9	3002.8*	3006.0	99 $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
	ν_2	2933.6	2930.1*	2928.8	100 $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
	ν_3	1583.7*	1579.5	1583.6	86 $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$, 13 $\gamma_{\text{in}}(\text{OCO})$
	ν_4	~1440 [†]	1423.7*	1427.7	66 $\nu_{\text{s}}(\text{CO})$, 18 $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, 15 $\delta(\text{OCO})$, 12 $\nu(\text{C-C})$
	ν_5	~1420	1407.3*	1411.4	74 $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, 20 $\nu_{\text{s}}(\text{CO})$
	ν_6	1333.8	1332.5*	1333.7	89 $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, 10 $\nu(\text{C-C})$
	ν_7	1011.8*	1012.8	1013.4	70 $\gamma_{\text{in}}(\text{CH}_3)$, 16 $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$
	ν_8	923.6*	922.8	924.9	53 $\nu(\text{C-C})$, 26 $\delta(\text{OCO})$, 17 $\nu_{\text{s}}(\text{CO})$
	ν_9	650.7*	650.3	651.1	57 $\delta(\text{OCO})$, 25 $\nu(\text{C-C})$
	ν_{10}	462.4*	467.9	465.6	98 $\gamma_{\text{in}}(\text{OCO})$, 28 $\gamma_{\text{in}}(\text{CH}_3)$
A''	ν_{11}	2983.2	2974.4*	2978.7	99 $\nu(\text{CH}_3)$
	ν_{12}	~1440 [†]	1447.3*	1439.2	97 $\delta(\text{CH}_3)$
	ν_{13}	1044.4*	1045.0	1045.4	59 $\pi(\text{CH}_3)$, 25 $\pi(\text{OCO})$
	ν_{14}	622.1*	625.1	622.5	78 $\pi(\text{OCO})$, 39 $\pi(\text{CH}_3)$
	ν_{15}	not obsd.		204.1	100 $\tau(\text{CH}_3)$

TABLE 5.2 Observed and Calculated Fundamental Frequencies for $^{12}\text{CD}_3^{12}\text{COONa}$

Represent- ation C_s	Assign- ment	Obsd. Freq./ cm^{-1}		Calcd. Freq./ cm^{-1}	Potential Energy Distribution ^{a)}
		290 K	80 K		
A'	ν_1	2255.2	2255.3*	2251.5	97 $\nu_{\text{as}}(\text{CD}_3)$
	ν_2	not obsd.		2105.9	98 $\nu_{\text{s}}(\text{CD}_3)$
	ν_3	1568.4*	1566.1	1564.9	94 $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$, 13 $\gamma_{\text{in}}(\text{OCO})$
	ν_4	1423.2*	1425.4	1420.3	88 $\nu_{\text{s}}(\text{CO})$, 21 $\nu(\text{C-C})$, 20 $\delta(\text{OCO})$
	ν_5	1082.5*	1083.4	1081.8	76 $\delta_{\text{s}}(\text{CD}_3)$, 30 $\nu(\text{C-C})$
	ν_6	1031.2	1027.8*	1027.3	88 $\delta_{\text{as}}(\text{CD}_3)$
	ν_7	880.7*	880.0	879.3	37 $\delta(\text{OCO})$, 25 $\nu(\text{C-C})$, 15 $\delta_{\text{s}}(\text{CD}_3)$, 14 $\nu_{\text{s}}(\text{CO})$
	ν_8	827.8*	828.7	823.9	57 $\gamma_{\text{in}}(\text{CD}_3)$, 11 $\gamma_{\text{in}}(\text{OCO})$ 10 $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$
	ν_9	613.4*	613.1	609.3	46 $\delta(\text{OCO})$, 28 $\nu(\text{C-C})$
	ν_{10}	412.6*	409.8	405.6	88 $\gamma_{\text{in}}(\text{OCO})$, 44 $\gamma_{\text{in}}(\text{CD}_3)$
A''	ν_{11}	2231.0	2227.2*	2223.8	98 $\nu(\text{CD}_3)$
	ν_{12}	~1040 [†]	1040.5*	1040.2	98 $\delta(\text{CD}_3)$
	ν_{13}	928.2*	929.8	924.8	49 $\pi(\text{OCO})$, 36 $\pi(\text{CD}_3)$
	ν_{14}	525.5*	529.0	521.0	65 $\pi(\text{CD}_3)$, 53 $\pi(\text{OCO})$
	ν_{15}	not obsd.		149.8	100 $\tau(\text{CD}_3)$

* Frequency used for the determination of the force field.

† Not resolved.

a) Contributions smaller than 10% are omitted.

Table 5.3 : Calculated Fundamental Frequencies for $^{12}\text{CH}_2\text{D}^{12}\text{COONa}$

Representation C_s	Assignment	Calcd. Freq./ cm^{-1}	Potential Energy Distribution ^{a)}
A'	ν_1	2954.4	60 $\nu_s(\text{CH}_2\text{D})$, 39 $\nu_{as}(\text{CH}_2\text{D})$
	ν_2	2205.3	58 $\nu_{as}(\text{CH}_2\text{D})$, 39 $\nu_s(\text{CH}_2\text{D})$
	ν_3	1567.6	93 $\nu_{as}(\text{CO})$, 13 $\gamma_{in}(\text{OCO})$
	ν_4	1421.9	87 $\nu_s(\text{CO})$, 20 $\nu(\text{C-C})$, 20 $\delta(\text{OCO})$
	ν_5	1382.3	95 $\delta_{as}(\text{CH}_2\text{D})$
	ν_6	1277.5	91 $\delta_s(\text{CH}_2\text{D})$, 11 $\nu(\text{C-C})$
	ν_7	933.9	44 $\nu(\text{C-C})$, 19 $\delta(\text{OCO})$, 13 $\gamma_{in}(\text{CH}_2\text{D})$, 13 $\nu_s(\text{CO})$
	ν_8	852.2	44 $\gamma_{in}(\text{CH}_2\text{D})$, 11 $\delta(\text{OCO})$
	ν_9	645.3	52 $\delta(\text{OCO})$, 27 $\nu(\text{C-C})$
	ν_{10}	421.3	89 $\gamma_{in}(\text{OCO})$, 40 $\gamma_{in}(\text{CH}_2\text{D})$
A''	ν_{11}	2978.3	99 $\nu(\text{CH}_2\text{D})$
	ν_{12}	1247.3	85 $\delta(\text{CH}_2\text{D})$, 16 $\pi(\text{CH}_2\text{D})$
	ν_{13}	1025.7	46 $\pi(\text{CH}_2\text{D})$, 27 $\pi(\text{OCO})$, 12 $\delta(\text{CH}_2\text{D})$
	ν_{14}	613.6	75 $\pi(\text{OCO})$, 40 $\pi(\text{CH}_2\text{D})$
	ν_{15}	181.6	100 $\tau(\text{CH}_2\text{D})$

Table 5.4 : Calculated Fundamental Frequencies for $^{12}\text{CHD}_2^{12}\text{COONa}$

Representation C_s	Assignment	Calcd. Freq./ cm^{-1}	Potential Energy Distribution ^{a)}
A'	ν_1	2985.3	71 $\nu_{as}(\text{CHD}_2)$, 28 $\nu_s(\text{CHD}_2)$
	ν_2	2151.0	71 $\nu_s(\text{CHD}_2)$, 27 $\nu_{as}(\text{CHD}_2)$
	ν_3	1581.0	87 $\nu_{as}(\text{CO})$, 12 $\gamma_{in}(\text{OCO})$
	ν_4	1421.5	88 $\nu_s(\text{CO})$, 21 $\nu(\text{C-C})$, 20 $\delta(\text{OCO})$
	ν_5	1216.4	72 $\delta_s(\text{CHD}_2)$, 18 $\delta_{as}(\text{CHD}_2)$, 10 $\nu(\text{C-C})$, 10 $\gamma_{in}(\text{CHD}_2)$
	ν_6	1033.2	78 $\delta_{as}(\text{CHD}_2)$
	ν_7	953.4	36 $\nu(\text{C-C})$, 32 $\gamma_{in}(\text{CHD}_2)$
	ν_8	862.4	27 $\delta(\text{OCO})$, 21 $\gamma_{in}(\text{CHD}_2)$, 15 $\delta_s(\text{CHD}_2)$
	ν_9	614.8	48 $\delta(\text{OCO})$, 27 $\nu(\text{C-C})$
	ν_{10}	439.9	94 $\gamma_{in}(\text{OCO})$, 33 $\gamma_{in}(\text{CHD}_2)$
A''	ν_{11}	2225.5	98 $\nu(\text{CHD}_2)$
	ν_{12}	1281.9	98 $\delta(\text{CHD}_2)$
	ν_{13}	924.9	49 $\pi(\text{OCO})$, 37 $\pi(\text{CHD}_2)$
	ν_{14}	525.8	65 $\pi(\text{CHD}_2)$, 54 $\pi(\text{OCO})$
	ν_{15}	162.2	100 $\tau(\text{CHD}_2)$

a) Contributions smaller than 10% are omitted.

Table 5.5 : Calculated Fundamental Frequencies for $^{12}\text{CH}_2^{12}\text{COONa}$

Representation C_s	Assignment	Calcd. Freq./ cm^{-1}	Potential Energy Distribution ^{a)}
A'	ν_1	2953.8	62 $\nu_s(\text{CH}_2\text{T})$, 38 $\nu_{as}(\text{CH}_2\text{T})$
	ν_2	1892.8	55 $\nu_{as}(\text{CH}_2\text{T})$, 36 $\nu_s(\text{CH}_2\text{T})$
	ν_3	1561.9	93 $\nu_{as}(\text{CO})$, 12 $\gamma_{in}(\text{OCO})$
	ν_4	1421.4	88 $\nu_s(\text{CO})$, 20 $\nu(\text{C-C})$, 20 $\delta(\text{OCO})$
	ν_5	1372.4	87 $\delta_{as}(\text{CH}_2\text{T})$
	ν_6	1250.9	81 $\delta_s(\text{CH}_2\text{T})$, 10 $\nu(\text{C-C})$
	ν_7	931.5	48 $\nu(\text{C-C})$, 22 $\delta(\text{OCO})$, 15 $\nu_s(\text{CO})$
	ν_8	786.9	39 $\gamma_{in}(\text{CH}_2\text{T})$, 15 $\delta(\text{OCO})$, 15 $\gamma_{in}(\text{OCO})$
	ν_9	638.3	46 $\delta(\text{OCO})$, 27 $\nu(\text{C-C})$
	ν_{10}	386.4	81 $\gamma_{in}(\text{OCO})$, 49 $\gamma_{in}(\text{CH}_2\text{T})$, 10 $\delta_s(\text{CH}_2\text{T})$
A''	ν_{11}	2978.3	100 $\nu(\text{CH}_2\text{T})$
	ν_{12}	1188.4	72 $\delta(\text{CH}_2\text{T})$, 28 $\pi(\text{CH}_2\text{T})$
	ν_{13}	1007.6	35 $\pi(\text{CH}_2\text{T})$, 28 $\pi(\text{OCO})$, 24 $\delta(\text{CH}_2\text{T})$
	ν_{14}	608.4	74 $\pi(\text{OCO})$, 40 $\pi(\text{CH}_2\text{T})$
	ν_{15}	167.7	99 $\tau(\text{CH}_2\text{T})$

a) Contributions smaller than 10% are omitted.

Table 5.6 : Calculated Fundamental Frequencies for $^{12}\text{CH}_2^{12}\text{COONa}$

Representation C_s	Assignment	Calcd. Freq./ cm^{-1}	Potential Energy Distribution ^{a)}
A'	ν_1	2984.8	70 $\nu_{as}(\text{CH}_2\text{T})$, 29 $\nu_s(\text{CH}_2\text{T})$
	ν_2	1821.2	66 $\nu_s(\text{CH}_2\text{T})$, 26 $\nu_{as}(\text{CH}_2\text{T})$
	ν_3	1575.5	87 $\nu_{as}(\text{CO})$, 11 $\gamma_{in}(\text{OCO})$
	ν_4	1420.8	88 $\nu_s(\text{CO})$, 21 $\nu(\text{C-C})$, 20 $\delta(\text{OCO})$
	ν_5	1175.8	68 $\delta_s(\text{CH}_2\text{T})$, 17 $\gamma_{in}(\text{CH}_2\text{T})$, 12 $\delta_{as}(\text{CH}_2\text{T})$, 11 $\nu(\text{C-C})$
ν_6	946.4	50 $\nu(\text{C-C})$, 18 $\gamma_{in}(\text{CH}_2\text{T})$, 14 $\delta(\text{OCO})$, 11 $\nu_s(\text{CO})$	
ν_7	902.0	69 $\delta_{as}(\text{CH}_2\text{T})$	
ν_8	796.7	32 $\delta(\text{OCO})$, 20 $\delta_s(\text{CH}_2\text{T})$, 18 $\gamma_{in}(\text{CH}_2\text{T})$, 13 $\delta_{as}(\text{CH}_2\text{T})$	
ν_9	576.2	38 $\delta(\text{OCO})$, 25 $\nu(\text{C-C})$, 14 $\delta_s(\text{CH}_2\text{T})$	
ν_{10}	417.9	88 $\gamma_{in}(\text{OCO})$, 37 $\gamma_{in}(\text{CH}_2\text{T})$	
A''	ν_{11}	1918.0	95 $\nu(\text{CH}_2\text{T})$
	ν_{12}	1222.1	96 $\delta(\text{CH}_2\text{T})$
	ν_{13}	884.0	60 $\pi(\text{OCO})$, 26 $\pi(\text{CH}_2\text{T})$
	ν_{14}	461.6	76 $\pi(\text{CH}_2\text{T})$, 42 $\pi(\text{OCO})$
	ν_{15}	141.3	100 $\tau(\text{CH}_2\text{T})$

a) Contributions smaller than 10% are omitted.

Table 5.7 : Calculated Fundamental frequencies for $^{12}\text{CD}_2\text{T}^{14}\text{COONa}$

125

Representation C_s	Assignment	Calcd. Freq./ cm^{-1}	Potential Energy Distribution ^{a)}
A'	ν_1	2172.4	57 $\nu_{as}(\text{CD}_2\text{T})$, 40 $\nu_s(\text{CD}_2\text{T})$
	ν_2	1865.5	57 $\nu_s(\text{CD}_2\text{T})$, 37 $\nu_{as}(\text{CD}_2\text{T})$
	ν_3	1559.8	94 $\nu_{as}(\text{CO})$, 12 $\gamma_{in}(\text{OCO})$
	ν_4	1419.8	88 $\nu_s(\text{CO})$, 21 $\nu(\text{C-C})$, 20 $\delta(\text{OCO})$
	ν_5	1053.8	70 $\delta_s(\text{CD}_2\text{T})$, 37 $\nu(\text{C-C})$
	ν_6	1014.6	92 $\delta_{as}(\text{CD}_2\text{T})$
	ν_7	871.4	38 $\delta(\text{OCO})$, 19 $\delta_s(\text{CD}_2\text{T})$, 19 $\nu(\text{C-C})$, 13 $\nu_s(\text{CO})$
	ν_8	764.0	48 $\gamma_{in}(\text{CD}_2\text{T})$, 17 $\gamma_{in}(\text{OCO})$
	ν_9	603.5	42 $\delta(\text{OCO})$, 29 $\nu(\text{C-C})$
	ν_{10}	376.5	81 $\gamma_{in}(\text{OCO})$, 51 $\gamma_{in}(\text{CD}_2\text{T})$
A''	ν_{11}	2223.4	98 $\nu(\text{CD}_2\text{T})$
	ν_{12}	948.0	96 $\delta(\text{CD}_2\text{T})$
	ν_{13}	924.4	50 $\pi(\text{OCO})$, 34 $\pi(\text{CD}_2\text{T})$
	ν_{14}	517.5	64 $\pi(\text{CD}_2\text{T})$, 53 $\pi(\text{OCO})$
	ν_{15}	141.3	100 $\tau(\text{CD}_2\text{T})$

Table 5.8 : Calculated Fundamental Frequencies for $^{12}\text{CDT}_2^{12}\text{COONa}$

Representation C_s	Assignment	Calcd. Freq./ cm^{-1}	Potential Energy Distribution ^{a)}
A'	ν_1	2219.0	80 $\nu_{as}(\text{CDT}_2)$, 17 $\nu_s(\text{CDT}_2)$
	ν_2	1804.0	79 $\nu_s(\text{CDT}_2)$, 15 $\nu_{as}(\text{CDT}_2)$
	ν_3	1561.6	93 $\nu_{as}(\text{CO})$, 12 $\gamma_{in}(\text{OCO})$
	ν_4	1419.6	88 $\nu_s(\text{CO})$, 21 $\nu(\text{C-C})$, 20 $\delta(\text{OCO})$
	ν_5	1032.5	62 $\delta_s(\text{CDT}_2)$, 42 $\nu(\text{C-C})$
	ν_6	890.9	76 $\delta_{as}(\text{CDT}_2)$
	ν_7	863.9	30 $\delta(\text{OCO})$, 18 $\delta_s(\text{CDT}_2)$, 15 $\nu(\text{C-C})$, 12 $\gamma_{in}(\text{CDT}_2)$
	ν_8	771.7	38 $\gamma_{in}(\text{CDT}_2)$, 17 $\delta_{as}(\text{CDT}_2)$, 13 $\delta(\text{OCO})$
	ν_9	570.6	36 $\delta(\text{OCO})$, 26 $\nu(\text{C-C})$, 15 $\delta_s(\text{CDT}_2)$
	ν_{10}	391.2	85 $\gamma_{in}(\text{OCO})$, 47 $\gamma_{in}(\text{CDT}_2)$
A''	ν_{11}	1913.6	96 $\nu(\text{CDT}_2)$
	ν_{12}	970.1	94 $\delta(\text{CDT}_2)$
	ν_{13}	881.5	57 $\pi(\text{OCO})$, 26 $\pi(\text{CDT}_2)$
	ν_{14}	459.6	76 $\pi(\text{CDT}_2)$, 43 $\pi(\text{OCO})$
	ν_{15}	132.8	100 $\tau(\text{CDT}_2)$

a) Contributions smaller than 10% are omitted.

Table 5.9 : Calculated Fundamental Frequencies for $^{12}\text{CT}_3^{12}\text{COONa}$

Represent- tation C_s	Assign- ment	Calcd. Freq./cm ⁻¹	Potential Energy Distribution ^{a)}
A'	ν_1	1945.6	93 $\nu_{as}(\text{CT}_3)$
	ν_2	1755.1	96 $\nu_s(\text{CT}_3)$
	ν_3	1557.7	95 $\nu_{as}(\text{CO})$, 12 $\gamma_{in}(\text{OCO})$
	ν_4	1418.9	88 $\nu_s(\text{CO})$, 20 $\nu(\text{C-C})$, 20 $\delta(\text{OCO})$
	ν_5	1005.6	51 $\nu(\text{C-C})$, 50 $\delta_s(\text{CT}_3)$
	ν_6	877.1	79 $\delta_{as}(\text{CT}_3)$
	ν_7	832.9	44 $\delta(\text{OCO})$, 31 $\delta_s(\text{CT}_3)$
	ν_8	729.5	44 $\gamma_{in}(\text{CT}_3)$, 17 $\delta_{as}(\text{CT}_3)$, 14 $\gamma_{in}(\text{OCO})$
	ν_9	565.2	34 $\delta(\text{OCO})$, 27 $\nu(\text{C-C})$, 17 $\delta_s(\text{CT}_3)$
	ν_{10}	367.0	80 $\gamma_{in}(\text{OCO})$, 54 $\gamma_{in}(\text{CT}_3)$
A''	ν_{11}	1912.5	96 $\nu(\text{CT}_3)$
	ν_{12}	894.6	48 $\pi(\text{OCO})$, 24 $\delta(\text{CT}_3)$, 15 $\pi(\text{CT}_3)$
	ν_{13}	856.1	74 $\delta(\text{CT}_3)$, 12 $\pi(\text{CT}_3)$, 12 $\pi(\text{OCO})$
	ν_{14}	458.1	75 $\pi(\text{CT}_3)$, 43 $\pi(\text{OCO})$
	ν_{15}	126.7	100 $\tau(\text{CT}_3)$

a) Contributions smaller than 10% are omitted.

TABLE 5.10 Calculated Reduced Partition Function Ratios of Acetate Ion Molecules with respect to Isotope Substitution of Deuterium for Hydrogen

Pairs of Isotopic Species	Temperature/K				
	300	350	400	450	500
$\text{CHD}_2\text{COO}^-/\text{CH}_2\text{DCOO}^-$	10.368	6.720	4.883	3.827	3.162
$\text{CH}_2\text{DCOO}^-/\text{CH}_3\text{COO}^-$	10.285	6.701	4.884	3.835	3.172
$\text{CD}_3\text{COO}^-/\text{CHD}_2\text{COO}^-$	10.269	6.677	4.861	3.816	3.156
$\text{CDT}_2\text{COO}^-/\text{CHT}_2\text{COO}^-$	10.954	7.016	5.055	3.938	3.240

TABLE 5.11 Calculated Reduced Partition Function Ratios of Acetate Ion Molecules with respect to Isotope Substitution of Tritium for Hydrogen

Pairs of Isotopic Species	Temperature/K				
	300	350	400	450	500
$\text{CHT}_2\text{COO}^-/\text{CH}_2\text{TCOO}^-$	26.020	14.086	8.974	6.370	4.874
$\text{CH}_2\text{TCOO}^-/\text{CH}_3\text{COO}^-$	25.751	14.056	8.999	6.405	4.908
$\text{CD}_2\text{TCOO}^-/\text{CHD}_2\text{COO}^-$	27.428	14.719	9.315	6.578	5.012
$\text{CT}_3\text{COO}^-/\text{CHT}_2\text{COO}^-$	27.909	14.890	9.389	6.614	5.032

TABLE 5.12 Calculated Reduced Partition Function Ratios of Acetate Ion Molecules with respect to Isotope Substitution of Tritium for Deuterium

Pairs of Isotopic Species	Temperature/K				
	300	350	400	450	500
$\text{CH}_2\text{TCOO}^-/\text{CH}_2\text{DCOO}^-$	2.504	2.098	1.843	1.670	1.547
$\text{CDT}_2\text{COO}^-/\text{CD}_2\text{TCOO}^-$	2.510	2.096	1.838	1.664	1.541
$\text{CD}_2\text{TCOO}^-/\text{CD}_3\text{COO}^-$	2.671	2.204	1.916	1.724	1.588
$\text{CT}_3\text{COO}^-/\text{CDT}_2\text{COO}^-$	2.548	2.122	1.857	1.679	1.553

Table 5.13 Structural Parameters of Acetic Acid Monomer^{a)}

Bond Length ^{b)}		Bond Angle ^{b)}	
r_1 (C-H) = r_2 (C-H) = r_3 (C-H)	0.1102	α_1 (HCH) = α_2 (HCH) = α_3 (HCH)	109.47°
l (C-C)	0.1520	β_1 (HCC) = β_2 (HCC) = β_3 (HCC)	109.47°
d (C=O)	0.1214	ψ	110.6°
s (C-O)	0.1364	ϵ	107.0°
h (O-H)	0.097	γ	1.9°

a) Geometry at equilibrium according to Reference [9].

b) Symbols are in accord with the notations given in Figure 5.1.

Table 5.14 : Symmetry Coordinates for Acetic Acid Monomer

Representation C_s	Symmetry Coordinate	Notation	Description
A'	$(1/\sqrt{6})(2\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3)$	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	Asym. CH_3 Stretch
	$(1/\sqrt{3})(\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3)$	$\nu_s(\text{CH}_3)$	Sym. CH_3 Stretch
	Δh	$\nu(\text{OH})$	OH Stretch
	Δd	$\nu(\text{C=O})$	C=O Stretch
	Δs	$\nu(\text{C-O})$	C-O Stretch
	Δl	$\nu(\text{C-C})$	C-C Stretch
	$(1/\sqrt{6})(2\Delta\alpha_1 - \Delta\alpha_2 - \Delta\alpha_3)$	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	Asym. CH_3 Deform.
	$(1/\sqrt{6})(\Delta\alpha_1 + \Delta\alpha_2 + \Delta\alpha_3 - \Delta\beta_1 - \Delta\beta_2 - \Delta\beta_3)$	$\delta_s(\text{CH}_3)$	Sym. CH_3 Deform.
	$(1/\sqrt{6})(2\Delta\beta_1 - \Delta\beta_2 - \Delta\beta_3)$	$\gamma_{in}(\text{CH}_3)$	In-Plane CH_3 Rock
	$\Delta\epsilon$	$\delta(\text{COH})$	COH Bend
	$\Delta\psi$	$\delta(\text{O-CC})$	OCC Bend
	$\Delta\gamma$	$\gamma_{in}(\text{C=O})$	In-Plane C=O Rock
	$(1/\sqrt{6})(\Delta\alpha_1 + \Delta\alpha_2 + \Delta\alpha_3 + \Delta\beta_1 + \Delta\beta_2 + \Delta\beta_3)$		Redundant
A''	$(1/\sqrt{2})(\Delta r_2 - \Delta r_3)$	$\nu(\text{CH}_3)$	CH_3 Stretch
	$(1/\sqrt{2})(\Delta\alpha_2 - \Delta\alpha_3)$	$\delta(\text{CH}_3)$	CH_3 Deform.
	$(1/\sqrt{2})(\Delta\beta_2 - \Delta\beta_3)$	$\pi(\text{CH}_3)$	Out-of-Plane CH_3 Rock
	$\Delta\pi$	$\pi(\text{C=O})$	Out-of-Plane C=O Rock
	$\Delta\tau_1$	$\tau(\text{OH})$	OH Torsion
	$\Delta\tau_2$	$\tau(\text{CH}_3)$	CH_3 Torsion

Table 5.15 : Harmonic Force Constants for Acetic Acid Monomer^{a)}

Notation	Diagonal Force Constants	Notation	Off-Diagonal Force Constants
	Stretch 10^7 K/N nm^{-1}		Stret.-stret. interaction 10^7 K/N nm^{-1}
\underline{K}_{r1}	5.057 ± 0.021	\underline{k}_r	0.050 ± 0.013
\underline{K}_{r2}	4.823 ± 0.008	\underline{k}_{ds}	0.832 ± 0.277
\underline{K}_h	7.135 ± 0.007	\underline{k}_{ld}	1.123 ± 0.343
\underline{K}_d	12.512 ± 0.024	\underline{k}_{ls}	0.634 ± 0.064
\underline{K}_s	5.381 ± 0.060		Stret.-bend interaction 10^8 f/N
\underline{K}_l	4.876 ± 0.032		
	Bend 10^9 H/N nm	$\underline{f}_{d\psi}$	1.257 ± 0.181
\underline{H}_α	0.531 ± 0.004	$\underline{f}_{d\gamma}$	-0.231 ± 0.114
$\underline{H}_{\beta 1}$	0.705 ± 0.033	$\underline{f}_{s\psi}$	0.094 ± 0.049
$\underline{H}_{\beta 2}$	0.566 ± 0.017	$\underline{f}_{s\gamma}$	-0.451 ± 0.070
$\underline{H}_\varepsilon$	0.704 ± 0.007	$\underline{f}_{s\varepsilon}$	-0.346 ± 0.020
\underline{H}_ψ	1.822 ± 0.015	$\underline{f}_{l\alpha}$	-0.324 ± 0.007
\underline{H}_γ	2.543 ± 0.018	$\underline{f}_{l\psi}$	0.943 ± 0.070
\underline{H}_π	0.676 ± 0.009	$\underline{f}_{l\gamma}$	-0.894 ± 0.079
$\underline{H}_{\tau 1}$	0.161 ± 0.001		Bend-bend interaction 10^9 h/N nm
$\underline{H}_{\tau 2}$	0.0150^*	\underline{h}_β	0.009 ± 0.026
		$\underline{h}_{\alpha\beta}$	0.002 ± 0.009
		$\underline{h}_{\beta 2\pi}$	-0.084 ± 0.002
		$\underline{h}_{\psi\varepsilon}$	0.216 ± 0.022
		$\underline{h}_{\gamma\varepsilon}$	-0.132 ± 0.016
		$\underline{h}_{\gamma\psi}$	-0.383 ± 0.043
		$\underline{h}_{\pi\tau 1}$	0.005 ± 0.002

a) The errors shown are standard deviations.

* Derived from a three-fold \underline{V}_3 barrier for acetic acid (ref. (13)).

Table 5.16 : Observed^{a)} and Calculated Fundamental Frequencies for CH₃COOH

Representation C _s	Assignment	Freq./cm ⁻¹		Potential Energy Distribution *
		Obsd. a)	Calcd.	
A'	v ₁	3566	3577.8	100 v(OH)
	v ₂	3051 ^{b)}	3048.3	97 v _{as} (CH ₃)
	v ₃	2944 ^{b)}	2944.4	98 v _s (CH ₃)
	v ₄	1779	1777.6	95 v(C=O)
	v ₅	1439	1439.0	90 δ _{as} (CH ₃)
	v ₆	1380	1382.1	63 δ _s (CH ₃), 14 δ(COH), 11 v(C-O)
	v ₇	not obsd.	1313.4	38 δ _s (CH ₃), 37 δ(COH), 30 v(C-C)
	v ₈	1181	1183.9	46 v(C-O), 32 δ(COH), 12 v(C-C)
	v ₉	987	988.5	74 γ _{in} (CH ₃), 12 v(C-C)
	v ₁₀	847	846.4	64 v(C-C), 14 v(C-O)
	v ₁₁	581	580.6	85 γ _{in} (C=O), 11 δ(COH), 10 v(C-O)
A''	v ₁₂	428	435.2	104 δ(O-CC), 11 δ(COH), 10 v(C-O)
	v ₁₃	2996 ^{b)}	2996.3	99 v(CH ₃)
A''	v ₁₄	1434	1431.2	94 δ(CH ₃)
	v ₁₅	1044	1049.0	61 π(CH ₃), 20 π(C=O)
	v ₁₆	639	642.1	56 τ(OH), 36 π(C=O), 19 π(CH ₃)
	v ₁₇	535	537.0	48 π(C=O), 43 τ(OH), 18 π(CH ₃)
	v ₁₈	not obsd.	91.7	100 τ(CH ₃)

a) Vibrational frequencies of the monomer isolated in an argon matrix taken from Ref. (4).
 b) Gas-phase frequencies taken from Ref. (3).
 * Contributions smaller than 10% are omitted.

Table 5.17 : Observed^{a)} and Calculated Fundamental Frequencies for CH₃COOD

Representation C _s	Assignment	Freq./cm ⁻¹		Potential Energy Distribution *
		Obsd. a)	Calcd.	
A'	v ₁	3039 ^{b)}	3048.3	97 v _{as} (CH ₃)
	v ₂	2952 ^{b)}	2944.4	98 v _s (CH ₃)
	v ₃	2631	2613.6	99 v(OD)
	v ₄	1770	1771.8	94 v(C=O)
	v ₅	1436	1438.8	91 δ _{as} (CH ₃)
	v ₆	1377	1372.0	85 δ _s (CH ₃)
	v ₇	1267	1264.7	47 v(C-C), 43 v(C-O), 18 δ _s (CH ₃), 14 δ(O-CC)
	v ₈	not obsd.	1025.4	38 γ _{in} (CH ₃), 28 δ(COD)
	v ₉	956	957.1	43 γ _{in} (CH ₃), 23 δ(COD), 21 v(C-O)
	v ₁₀	835	831.4	63 v(C-C), 10 δ(COD)
	A''	v ₁₁	545	547.4
v ₁₂		418	417.0	101 δ(O-CC), 21 δ(COD), 12 v(C-O)
v ₁₃		2997 ^{b)}	2996.3	99 v(CH ₃)
v ₁₄		1429	1431.2	94 δ(CH ₃)
v ₁₅		1051	1048.8	62 π(CH ₃), 20 π(C=O)
v ₁₆		604	605.6	73 π(C=O), 33 π(CH ₃), 13 τ(OD)
v ₁₇		422	420.2	87 τ(OD), 11 π(C=O)
v ₁₈		not obsd.	91.6	100 τ(CH ₃)

a) Vibrational frequencies of the monomer isolated in an argon matrix taken from Ref. (4).
 b) Gas-phase frequencies taken from Ref. (3).
 * Contributions smaller than 10% are omitted.

Table 5.18 : Observed^{a)} and Calculated Fundamental Frequencies for CD₃COOH

Representation C _s	Assignment	Freq./cm ⁻¹		Potential Energy Distribution *
		Obsd. a)	Calcd.	
A'	v ₁	3563	3577.7	100 v(OH)
	v ₂	2285 ^{b)}	2275.7	97 v _{as} (CD ₃)
	v ₃	2118 ^{b)}	2121.9	98 v _s (CD ₃)
	v ₄	1774	1772.9	96 v(C=O)
	v ₅	1332	1334.9	50 δ(COH), 22 v(C-C), 21 v(C-O), 10 γ _{in} (C=O), 10 δ(O-CC)
	v ₆	not obsd.	1181.1	51 v(C-O), 32 δ(COH)
	v ₇	1070	1073.8	83 δ _s (CD ₃), 34 v(C-C)
	v ₈	1034	1034.1	90 δ _{as} (CD ₃)
	v ₉	817	826.2	37 γ _{in} (CD ₃), 29 v(C-C)
	v ₁₀	not obsd.	732.4	43 γ _{in} (CD ₃), 24 v(C-C), 12 v(C-O), 10 δ _s (CD ₃)
A''	v ₁₁	563	563.7	75 γ _{in} (C=O), 13 δ(COH), 12 v(C-O)
	v ₁₂	408	401.3	96 δ(O-CC), 10 γ _{in} (CD ₃)
	v ₁₃	2230 ^{b)}	2235.3	98 v(CD ₃)
	v ₁₄	1034	1030.7	96 δ(CD ₃)
	v ₁₅	919	917.9	41 π(C=O), 39 π(CD ₃)
	v ₁₆	610	610.3	85 τ(OH), 13 π(CD ₃)
	v ₁₇	479	479.4	57 π(C=O), 48 π(CD ₃), 13 τ(OH)
	v ₁₈	not obsd.	67.1	100 τ(CD ₃)

a) Vibrational frequencies of the monomer isolated in an argon matrix taken from Ref. (4).

b) Gas-phase frequencies taken from Ref. (3).

* Contributions smaller than 10% are omitted.

Table 5.19 : Observed^{a)} and Calculated Fundamental Frequencies for CD₃COOD

Representation C _s	Assignment	Freq./cm ⁻¹		Potential Energy Distribution *
		Obsd. a)	Calcd.	
A'	v ₁	2633	2613.7	99 v(OD)
	v ₂	2275 ^{b)}	2275.6	97 v _{as} (CD ₃)
	v ₃	2116 ^{b)}	2121.9	98 v _s (CD ₃)
	v ₄	1766	1767.0	96 v(C=O)
	v ₅	not obsd.	1275.1	54 v(C-O), 34 v(C-C), 15 δ(O-CC), 11 γ _{in} (C=O)
	v ₆	1073	1074.0	83 δ _s (CD ₃), 33 v(C-C)
	v ₇	1035	1035.4	89 δ _{as} (CD ₃)
	v ₈	1001	996.1	48 δ(COD), 23 v(C-O)
	v ₉	818	806.2	43 γ _{in} (CD ₃), 22 v(C-C)
	v ₁₀	not obsd.	728.8	35 γ _{in} (CD ₃), 28 v(C-C), 11 δ _s (CD ₃)
A''	v ₁₁	531	528.0	75 γ _{in} (C=O), 22 δ(COD)
	v ₁₂	not obsd.	388.5	98 δ(O-CC), 15 δ(COD)
	v ₁₃	2240 ^{b)}	2235.3	98 v(CD ₃)
	v ₁₄	not obsd.	1030.6	96 δ(CD ₃)
	v ₁₅	919	917.1	41 π(C=O), 40 π(CD ₃)
	v ₁₆	535	529.2	49 π(CD ₃), 42 π(C=O), 27 τ(OD)
	v ₁₇	409	407.5	72 τ(OD), 20 π(C=O), 12 π(CD ₃)
	v ₁₈	not obsd.	67.0	100 τ(CD ₃)

a) Vibrational frequencies of the monomer isolated in an argon matrix taken from Ref. (4).

b) Gas-phase frequencies taken from Ref. (3).

* Contributions smaller than 10% are omitted.

Table 5.20 : Calculated Fundamental Frequencies for CH₂D¹³COOH

Representation C _s	Assignment	Calcd. Freq. cm ⁻¹	Potential Energy Distribution *
A'	ν ₁	3577.8	100 ν(OH)
	ν ₂	2969.4	60 ν _s (CH ₂ D), 40 ν _{as} (CH ₂ D)
	ν ₃	2233.2	58 ν _{as} (CH ₂ D), 39 ν _s (CH ₂ D)
	ν ₄	1773.1	96 ν(C=O)
	ν ₅	1413.4	77 δ _{as} (CH ₂ D), 15 δ _s (CH ₂ D)
	ν ₆	1344.4	40 δ(COH), 19 ν(C-O), 16 ν(C-C), 10 δ(O-CC)
	ν ₇	1245.2	70 δ _s (CH ₂ D), 17 δ(COH), 11 ν(C-C), 11 δ _{as} (CH ₂ D)
	ν ₈	1172.9	47 ν(C-O), 25 δ(COH), 24 ν(C-C), 14 δ _s (CH ₂ D)
	ν ₉	846.6	52 ν(C-C), 23 γ _{in} (CH ₂ D), 15 ν(C-O)
	ν ₁₀	825.9	55 γ _{in} (CH ₂ D), 16 ν(C-C), 10 γ _{in} (C=O)
	ν ₁₁	566.0	76 γ _{in} (C=O), 13 δ(COH), 12 ν(C-O)
	ν ₁₂	420.7	100 δ(O-CC)
A''	ν ₁₃	2996.1	100 ν(CH ₂ D)
	ν ₁₄	1248.3	79 δ(CH ₂ D), 19 π(CH ₂ D)
	ν ₁₅	1023.9	47 π(CH ₂ D), 21 π(C=O), 18 δ(CH ₂ D)
	ν ₁₆	639.5	59 τ(OH), 32 π(C=O), 18 π(CH ₂ D)
	ν ₁₇	532.7	50 π(C=O), 40 τ(OH), 19 π(CH ₂ D)
	ν ₁₈	81.1	100 τ(CH ₂ D)

* Contributions smaller than 10% are omitted.

Table 5.21 : Calculated Fundamental Frequencies for CHD₂COOH

Representation C _s	Assignment	Calcd. Freq. cm ⁻¹	Potential Energy Distribution a)
A'	ν ₁	3577.8	100 ν(OH)
	ν ₂	3029.6	71 ν _{as} (CHD ₂), 27 ν _s (CHD ₂)
	ν ₃	2160.6	71 ν _s (CHD ₂), 27 ν _{as} (CHD ₂)
	ν ₄	1777.0	95 ν(C=O)
	ν ₅	1337.6	49 δ(COH), 20 ν(C-O), 17 ν(C-C)
	ν ₆	1271.9	58 δ _s (CHD ₂), 19 γ _{in} (CHD ₂), 17 δ _{as} (CHD ₂), 14 ν(C-C)
	ν ₇	1180.9	50 ν(C-O), 32 δ(COH)
	ν ₈	1038.9	68 δ _{as} (CHD ₂), 27 δ _s (CHD ₂), 12 ν(C-C)
	ν ₉	930.5	41 ν(C-C), 37 γ _{in} (CHD ₂)
	ν ₁₀	736.3	31 γ _{in} (CHD ₂), 30 ν(C-C), 14 ν(C-O), 13 δ _s (CHD ₂)
	ν ₁₁	575.7	82 γ _{in} (C=O), 12 δ(COH), 10 ν(C-O)
	ν ₁₂	412.5	100 δ(O-CC)
A''	ν ₁₃	2236.6	98 ν(CHD ₂)
	ν ₁₄	1265.9	98 δ(CHD ₂)
	ν ₁₅	919.0	41 π(CHD ₂), 41 π(C=O)
	ν ₁₆	610.5	85 τ(OH), 14 π(CHD ₂)
	ν ₁₇	483.4	57 π(C=O), 48 π(CHD ₂), 14 τ(OH)
	ν ₁₈	73.0	100 τ(CHD ₂)

a) Contributions smaller than 10% are omitted.

Table 5.22 : Calculated Fundamental Frequencies for CH₂TCCOOH

Representation C _s	Assignment	Calcd. Freq. cm ⁻¹	Potential Energy Distribution ^{a)}
A'	ν ₁	3577.8	100 ν(OH)
	ν ₂	2968.6	62 ν _s (CH ₂ T), 39 ν _{as} (CH ₂ T)
	ν ₃	1909.9	57 ν _{as} (CH ₂ T), 36 ν _s (CH ₂ T)
	ν ₄	1771.9	97 ν(C=O)
	ν ₅	1409.6	70 δ _{as} (CH ₂ T), 21 δ _s (CH ₂ T)
	ν ₆	1339.9	43 δ(COH), 20 ν(C-C), 19 ν(C-O), 10 δ(O-CC), 10 δ _{as} (CH ₂ T)
	ν ₇	1218.9	48 δ _s (CH ₂ T), 21 δ(COH), 14 δ _{as} (CH ₂ T)
	ν ₈	1163.7	40 ν(C-O), 30 δ _s (CH ₂ T), 29 ν(C-C), 17 δ(COH)
	ν ₉	844.5	62 ν(C-C), 15 ν(C-O), 11 γ _{in} (CH ₂ T)
	ν ₁₀	742.8	54 γ _{in} (CH ₂ T), 22 γ _{in} (C=O)
	ν ₁₁	550.2	62 γ _{in} (C=O), 14 δ(COH), 13 ν(C-O), 10 γ _{in} (CH ₂ T)
	ν ₁₂	405.7	93 δ(O-CC), 12 γ _{in} (CH ₂ T)
A''	ν ₁₃	2996.0	100 ν(CH ₂ T)
	ν ₁₄	1193.9	64 δ(CH ₂ T), 31 π(CH ₂ T)
	ν ₁₅	1001.8	35 π(CH ₂ T), 32 δ(CH ₂ T), 22 π(C=O)
	ν ₁₆	637.9	61 τ(OH), 30 π(C=O), 18 π(CH ₂ T)
	ν ₁₇	530.1	50 π(C=O), 39 τ(OH), 20 π(CH ₂ T)
	ν ₁₈	74.7	100 τ(CH ₂ T)

a) Contributions smaller than 10% are omitted.

Table 5.23 : Calculated Fundamental Frequencies for CHT₂COOH

Representation C _s	Assignment	Calcd. Freq. cm ⁻¹	Potential Energy Distribution ^{a)}
A'	ν ₁	3577.8	100 ν(OH)
	ν ₂	3029.0	70 ν _{as} (CHT ₂), 28 ν _s (CHT ₂)
	ν ₃	1828.7	63 ν _s (CHT ₂), 25 ν _{as} (CHT ₂)
	ν ₄	1772.9	89 ν(C=O)
	ν ₅	1334.4	51 δ(COH), 20 ν(C-O), 19 ν(C-C), 10 γ _{in} (C=O)
	ν ₆	1242.3	56 δ _s (CHT ₂), 24 γ _{in} (CHT ₂), 12 δ _{as} (CHT ₂), 12 ν(C-C)
	ν ₇	1177.8	52 ν(C-O), 31 δ(COH)
	ν ₈	931.4	60 ν(C-C), 23 γ _{in} (CHT ₂), 15 δ _s (CHT ₂)
	ν ₉	873.3	75 δ _{as} (CHT ₂)
	ν ₁₀	655.5	34 γ _{in} (CHT ₂), 22 δ _s (CHT ₂), 21 ν(C-C), 14 ν(C-O)
	ν ₁₁	571.0	80 γ _{in} (C=O), 12 δ(COH), 10 ν(C-O)
	ν ₁₂	392.9	94 δ(O-CC), 10 γ _{in} (CHT ₂)
A''	ν ₁₃	1925.4	95 ν(CHT ₂)
	ν ₁₄	1204.3	97 δ(CHT ₂)
	ν ₁₅	873.0	51 π(C=O), 30 π(CHT ₂)
	ν ₁₆	599.5	91 τ(OH)
	ν ₁₇	435.5	64 π(CHT ₂), 51 π(C=O)
	ν ₁₈	63.6	100 τ(CHT ₂)

a) Contributions smaller than 10% are omitted.

Table 5.24: Calculated Fundamental Frequencies for CD₂T₂COOH

Representation C _s	Assignment	Calcd. Freq. cm ⁻¹	Potential Energy Distribution ^{a)}
A'	ν ₁	3577.8	100 ν(OH)
	ν ₂	2183.0	59 ν _{as} (CD ₂ T), 40 ν _s (CD ₂ T)
	ν ₃	1886.5	57 ν _s (CD ₂ T), 38 ν _{as} (CD ₂ T)
	ν ₄	1771.8	97 ν(C=O)
	ν ₅	1334.8	50 δ(COH), 22 ν(C-C), 21 ν(C-O), 10 γ _{in} (C=O), 10 δ(O-CC)
	ν ₆	1181.0	51 ν(C-O), 32 δ(COH)
	ν ₇	1046.1	69 δ _s (CD ₂ T), 32 ν(C-C), 21 δ _{as} (CD ₂ T)
	ν ₈	1008.7	74 δ _{as} (CD ₂ T), 15 δ _s (CD ₂ T), 12 ν(C-C)
	ν ₉	762.2	38 ν(C-C), 19 δ _s (CD ₂ T)
	ν ₁₀	716.7	68 γ _{in} (CD ₂ T), 12 γ _{in} (C=O)
	ν ₁₁	549.4	62 γ _{in} (C=O), 13 δ(COH), 13 ν(C-O)
	ν ₁₂	389.6	91 δ(O-CC), 15 γ _{in} (CD ₂ T)
A''	ν ₁₃	2234.9	98 ν(CD ₂ T)
	ν ₁₄	945.1	76 δ(CD ₂ T), 16 π(CD ₂ T)
	ν ₁₅	912.4	38 π(C=O), 27 π(CD ₂ T), 21 δ(CD ₂ T)
	ν ₁₆	610.2	85 τ(OH), 13 π(CD ₂ T)
	ν ₁₇	476.7	57 π(C=O), 48 π(CD ₂ T), 13 τ(OH)
	ν ₁₈	62.9	100 τ(CD ₂ T)

a) Contributions smaller than 10% are omitted.

Table 5.25: Calculated Fundamental Frequencies for CDT₂COOH

Representation C _s	Assignment	Calcd. Freq. cm ⁻¹	Potential Energy Distribution ^{a)}
A'	ν ₁	3577.7	100 ν(OH)
	ν ₂	2247.5	80 ν _{as} (CDT ₂), 17 ν _s (CDT ₂)
	ν ₃	1814.6	74 ν _s (CDT ₂), 16 ν _{as} (CDT ₂)
	ν ₄	1770.0	91 ν(C=O)
	ν ₅	1332.7	51 δ(COH), 21 ν(C-C), 20 ν(C-O), 10 γ _{in} (C=O)
	ν ₆	1179.2	52 ν(C-O), 31 δ(COH), 10 ν(C-C)
	ν ₇	1027.9	72 δ _s (CDT ₂), 38 ν(C-C)
	ν ₈	878.5	86 δ _{as} (CDT ₂)
	ν ₉	824.2	36 γ _{in} (CDT ₂), 23 ν(C-C), 10 γ _{in} (C=O)
	ν ₁₀	652.8	39 γ _{in} (CDT ₂), 20 δ _s (CDT ₂), 19 ν(C-C), 12 ν(C-O)
	ν ₁₁	561.1	74 γ _{in} (C=O), 13 δ(COH), 11 ν(C-O)
	ν ₁₂	384.2	92 δ(O-CC), 14 γ _{in} (CDT ₂)
A''	ν ₁₃	1921.9	96 ν(CDT ₂)
	ν ₁₄	956.0	97 δ(CDT ₂)
	ν ₁₅	872.5	50 π(C=O), 30 π(CDT ₂)
	ν ₁₆	599.4	91 τ(OH)
	ν ₁₇	433.6	64 π(CDT ₂), 51 π(C=O)
	ν ₁₈	59.5	100 τ(CDT ₂)

a) Contributions smaller than 10% are omitted.

Table 5.26 : Calculated Fundamental Frequencies for CH₃COOT

Representation C _s	Assignment	Calcd. Freq. cm ⁻¹	Potential Energy Distribution ^{a)}
A'	v ₁	3048.3	97 ν _{as} (CH ₃)
	v ₂	2944.4	98 ν _s (CH ₃)
	v ₃	2209.7	95 ν(OT)
	v ₄	1762.1	92 ν(C=O)
	v ₅	1438.8	91 δ _{as} (CH ₃)
	v ₆	1371.0	87 δ _s (CH ₃)
	v ₇	1259.0	48 ν(C-C), 47 ν(C-O), 16 δ _s (CH ₃), 14 δ(O-CC)
	v ₈	1005.8	63 γ _{in} (CH ₃), 13 ν(C-C)
	v ₉	910.8	32 ν(C-O), 23 δ(COT), 19 γ _{in} (CH ₃)
	v ₁₀	807.8	50 ν(C-C), 20 δ(COT)
	v ₁₁	523.2	75 γ _{in} (C=O), 18 δ(COT), 11 δ(O-CC)
	v ₁₂	396.8	91 δ(O-CC), 34 δ(COT), 12 ν(C-O)
A''	v ₁₃	2996.3	99 ν(CH ₃)
	v ₁₄	1431.1	94 δ(CH ₃)
	v ₁₅	1048.8	62 π(CH ₃), 20 π(C=O)
	v ₁₆	601.4	77 π(C=O), 35 π(CH ₃)
	v ₁₇	359.4	91 τ(OT)
	v ₁₈	91.5	100 τ(CH ₃)

a) Contributions smaller than 10% are omitted.

Table 5.27 : Calculated Fundamental Frequencies for CD₃COOT

Representation C _s	Assignment	Calcd. Freq. cm ⁻¹	Potential Energy Distribution ^{a)}
A'	v ₁	2275.8	97 ν _{as} (CD ₃)
	v ₂	2209.7	95 ν(OT)
	v ₃	2121.7	98 ν _s (CD ₃)
	v ₄	1757.3	94 ν(C=O)
	v ₅	1267.9	57 ν(C-O), 35 ν(C-C), 15 δ(O-CC), 10 γ _{in} (C=O)
	v ₆	1073.6	83 δ _s (CD ₃), 33 ν(C-C)
	v ₇	1034.7	90 δ _{as} (CD ₃)
	v ₈	932.4	33 δ(COT), 22 ν(C-O), 15 γ _{in} (C=O)
	v ₉	785.0	51 γ _{in} (CD ₃), 11 δ(COT), 11 ν(C-C)
	v ₁₀	723.5	32 ν(C-C), 24 γ _{in} (CD ₃), 12 δ _s (CD ₃)
	v ₁₁	499.8	71 γ _{in} (C=O), 26 δ(COT)
	v ₁₂	374.2	94 δ(O-CC), 25 δ(COT)
A''	v ₁₃	2235.3	98 ν(CD ₃)
	v ₁₄	1030.6	96 δ(CD ₃)
	v ₁₅	916.9	41 π(C=O), 40 π(CD ₃)
	v ₁₆	519.7	55 π(CD ₃), 51 π(C=O), 14 τ(OT)
	v ₁₇	351.9	85 τ(OT), 11 π(C=O)
	v ₁₈	66.9	100 τ(CD ₃)

a) Contributions smaller than 10% are omitted.

Table 5.28 : Calculated Fundamental Frequencies for CT₃COOH

Representation C _s	Assignment	Calcd. Freq. cm ⁻¹	Potential Energy Distribution ^{a)}
A'	ν ₁	3577.7	100 ν(OH)
	ν ₂	1958.5	95 ν _{as} (CT ₃)
	ν ₃	1777.8	50 ν _s (CT ₃), 46 ν(C=O)
	ν ₄	1765.5	51 ν(C=O), 46 ν _s (CT ₃)
	ν ₅	1332.6	51 δ(COH), 21 ν(C-C), 20 ν(C-O), 10 γ _{in} (C=O)
	ν ₆	1179.1	52 ν(C-O), 31 δ(COH), 10 ν(C-C)
	ν ₇	985.5	67 δ _s (CT ₃), 52 ν(C-C)
	ν ₈	864.8	93 δ _{as} (CT ₃)
	ν ₉	746.8	26 γ _{in} (CT ₃), 18 ν(C-C), 16 γ _{in} (C=O), 16 δ _s (CT ₃)
	ν ₁₀	648.7	45 γ _{in} (CT ₃), 16 δ _s (CT ₃), 15 ν(C-C), 10 ν(C-O)
A''	ν ₁₁	548.2	63 γ _{in} (C=O), 13 δ(COH), 12 ν(C-O)
	ν ₁₂	375.1	87 δ(O-CC), 18 γ _{in} (CT ₃)
	ν ₁₃	1921.0	96 ν(CT ₃)
	ν ₁₄	876.4	47 δ(COH), 22 π(CT ₃), 14 δ(CT ₃)
	ν ₁₅	853.3	84 δ(CT ₃)
	ν ₁₆	599.4	91 τ(OH)
	ν ₁₇	432.1	63 π(CT ₃), 51 π(C=O)
	ν ₁₈	56.6	100 τ(CT ₃)

a) Contributions smaller than 10% are omitted.

Table 5.29 : Calculated Fundamental Frequencies for CT₃COOD

Representation C _s	Assignment	Calcd. Freq. cm ⁻¹	Potential Energy Distribution ^{a)}
A'	ν ₁	2613.7	99 ν(OD)
	ν ₂	1958.4	95 ν _{as} (CT ₃)
	ν ₃	1775.2	71 ν _s (CT ₃), 24 ν(C=O)
	ν ₄	1762.2	72 ν(C=O), 24 ν _s (CT ₃)
	ν ₅	1271.3	54 ν(C-O), 35 ν(C-C), 15 δ(O-CC), 11 γ _{in} (C=O)
	ν ₆	1005.1	31 δ(COD), 21 ν(C-O), 21 ν(C-C), 19 δ _s (CT ₃)
	ν ₇	972.4	50 δ _s (CT ₃), 28 ν(C-C), 22 δ(COD)
	ν ₈	864.7	93 δ _{as} (CT ₃)
	ν ₉	726.0	33 γ _{in} (CT ₃), 16 ν(C-C), 13 δ _s (CT ₃)
	ν ₁₀	646.5	38 γ _{in} (CT ₃), 19 δ _s (CT ₃), 18 ν(C-C)
	ν ₁₁	514.0	66 γ _{in} (C=O), 24 δ(COH), 10 ν(C-O)
	ν ₁₂	365.1	91 δ(O-CC), 16 γ _{in} (CT ₃), 12 δ(COD)
A''	ν ₁₃	1921.0	96 ν(CT ₃)
	ν ₁₄	875.3	46 π(C=O), 22 π(CT ₃), 16 δ(CT ₃)
	ν ₁₅	852.7	81 δ(CT ₃)
	ν ₁₆	488.1	47 τ(OD), 43 π(CT ₃), 21 π(C=O)
	ν ₁₇	390.9	51 τ(OD), 30 π(C=O), 29 π(CT ₃)
	ν ₁₈	56.5	100 τ(CT ₃)

a) Contributions smaller than 10% are omitted.

Table 5.30 : Calculated Fundamental Frequencies for CT₃COOT

Representation C _s	Assignment	Calcd. Freq. cm ⁻¹	Potential Energy Distribution ^{a)}
A'	v ₁	2209.8	95 v(OT)
	v ₂	1958.4	95 v _{as} (CT ₃)
	v ₃	1773.3	88 v _s (CT ₃)
	v ₄	1754.3	87 v(C=O)
	v ₅	1264.1	58 v(C-O), 35 v(C-C), 15 δ(O-CC), 11 γ _{in} (C=O)
	v ₆	989.1	59 δ _s (CT ₃), 50 v(C-C)
	v ₇	915.2	38 δ(COT), 18 v(C-O), 14 γ _{in} (C=O), 13 δ _s (CT ₃)
	v ₈	864.6	94 δ _{as} (CT ₃)
	v ₉	707.9	39 γ _{in} (CT ₃), 11 v(C-C)
	v ₁₀	644.3	31 γ _{in} (CT ₃), 22 δ _s (CT ₃), 20 v(C-C)
	v ₁₁	484.9	65 γ _{in} (C=O), 31 δ(COT), 11 γ _{in} (CT ₃)
	v ₁₂	354.3	91 δ(O-CC), 19 δ(COT), 14 γ _{in} (CT ₃)
A''	v ₁₃	1921.0	96 v(CT ₃)
	v ₁₄	875.0	46 π(C=O), 22 π(CT ₃), 17 δ(CT ₃)
	v ₁₅	852.6	81 δ(CT ₃), 10 π(CT ₃)
	v ₁₆	469.9	60 π(CT ₃), 35 π(C=O), 23 τ(OT)
	v ₁₇	344.1	76 τ(OT), 16 π(C=O), 12 π(CT ₃)
	v ₁₈	56.4	100 τ(CT ₃)

a) Contributions smaller than 10% are omitted.

Table 5.31 : Calculated Reduced Partition Function Ratios of Acetic Acid Monomer with Respect to Isotope Substitution of Deuterium for Hydrogen

Pairs of Isotopic Species	Temperature/K				
	300	350	400	450	500
CH ₃ COOD/CH ₃ COOH	12.361	7.900	5.678	4.411	3.616
CD ₃ COOD/CD ₃ COOH	12.014	7.720	5.571	4.341	3.567
CT ₃ COOD/CT ₃ COOH	13.367	8.417	5.985	4.612	3.757
CHD ₂ COOH/CH ₂ D ₂ COOH	9.778	6.414	4.701	3.708	3.079
CH ₂ D ₂ COOH/CH ₃ COOH	10.905	7.035	5.089	3.973	3.271
CD ₃ COOH/CHD ₂ COOH	12.194	7.677	5.459	4.209	3.433
CDT ₂ COOH/CHT ₂ COOH	11.853	7.485	5.337	4.124	3.371

Table 5.32 : Calculated Reduced Partition Function Ratios of Acetic Acid Monomer with Respect to Isotope Substitution of Tritium for Hydrogen

Pairs of Isotopic Species	Temperature/K				
	300	350	400	450	500
CH ₃ COOT/CH ₃ COOH	36.198	18.954	11.770	8.179	6.144
CD ₃ COOT/CD ₃ COOH	36.177	18.928	11.749	8.163	6.132
CT ₃ COOT/CT ₃ COOH	37.678	19.573	12.085	8.363	6.262
CHT ₂ COOH/CH ₂ TCOOH	23.983	13.204	8.516	6.100	4.700
CH ₂ TCOOH/CH ₃ COOH	28.166	15.136	9.576	6.754	5.138
CD ₂ TCOOH/CHD ₂ COOH	30.612	16.101	10.040	7.009	5.294
CT ₃ COOH/CHT ₂ COOH	31.180	16.300	10.124	7.051	5.316

Table 5.33 : Calculated Reduced Partition Function Ratios of Acetic Acid Monomer with Respect to Isotope Substitution of Tritium for Deuterium

Pairs of Isotopic Species	Temperature/K				
	300	350	400	450	500
CH ₃ COOT/CH ₃ COOD	2.928	2.399	2.073	1.854	1.699
CD ₃ COOT/CD ₃ COOD	3.011	2.452	2.109	1.880	1.719
CT ₃ COOT/CT ₃ COOD	2.819	2.325	2.019	1.813	1.667
CH ₂ TCOOH/CH ₂ D ₂ COOH	2.583	2.151	1.882	1.700	1.571
CDT ₂ COOH/CD ₂ TCOOH	2.453	2.059	1.812	1.645	1.526
CD ₂ TCOOH/CD ₃ COOH	2.510	2.097	1.839	1.665	1.542
CT ₃ COOH/CDT ₂ COOH	2.631	2.178	1.897	1.710	1.577

Table 5.34: Reduced Partition Function Ratios of Simple Carboxylic Acids and Their Salts and Equilibrium Constants for H-D Isotopic Exchange Reactions at 300 K.

(s/s')f	DCO ⁻	HCOOH	DCOOD	DCOOH	DCOOD	DCOOD	CHD ₂ COO ⁻	CH ₂ DCOO ⁻	CD ₃ COO ⁻	CH ₃ COOD	CD ₃ COOD	CHD ₂ COOH	CH ₂ DCOOH	CD ₃ COOH	CHD ₂ COOH
	9.507	11.235	11.354	10.454	10.565	10.368	10.285	10.259	12.361	12.014	9.778	10.905	10.905	12.194	12.194
DCO ⁻ /HCO ⁻	1.000	1.182	1.194	1.100	1.111	1.091	1.082	1.080	1.300	1.264	1.029	1.147	1.147	1.283	1.283
HCOOD/HCOOH		1.000	1.011	0.930	0.940	0.923	0.915	0.914	1.100	1.069	0.870	0.971	0.971	1.085	1.085
DCOOD/DCOOH			1.000	0.921	0.931	0.913	0.906	0.904	1.089	1.058	0.861	0.960	0.960	1.074	1.074
DCOOH/HCOOH				1.000	1.011	0.992	0.984	0.982	1.182	1.149	0.935	1.043	1.043	1.166	1.166
DCOOD/HCOOD					1.000	0.981	0.973	0.972	1.170	1.137	0.926	1.032	1.032	1.154	1.154
CHD ₂ COO ⁻ /CH ₂ DCOO ⁻						1.000	0.992	0.990	1.192	1.159	0.943	1.052	1.052	1.176	1.176
CH ₂ DCOO ⁻ /CH ₃ COO ⁻							1.000	0.998	1.202	1.168	0.951	1.060	1.060	1.186	1.186
CD ₃ COO ⁻ /CHD ₂ COO ⁻								1.000	1.204	1.170	0.952	1.062	1.062	1.187	1.187
CH ₃ COOD/CH ₃ COOH									1.000	0.972	0.791	0.882	0.882	0.986	0.986
CD ₃ COOD/CD ₃ COOH										1.000	0.814	0.908	0.908	1.015	1.015
CHD ₂ COOH/CH ₂ DCOOH											1.000	1.115	1.115	1.247	1.247
CH ₂ DCOOH/CH ₃ COOH												1.000	1.000	1.118	1.118
CD ₃ COOH/CHD ₂ COOH														1.000	1.000

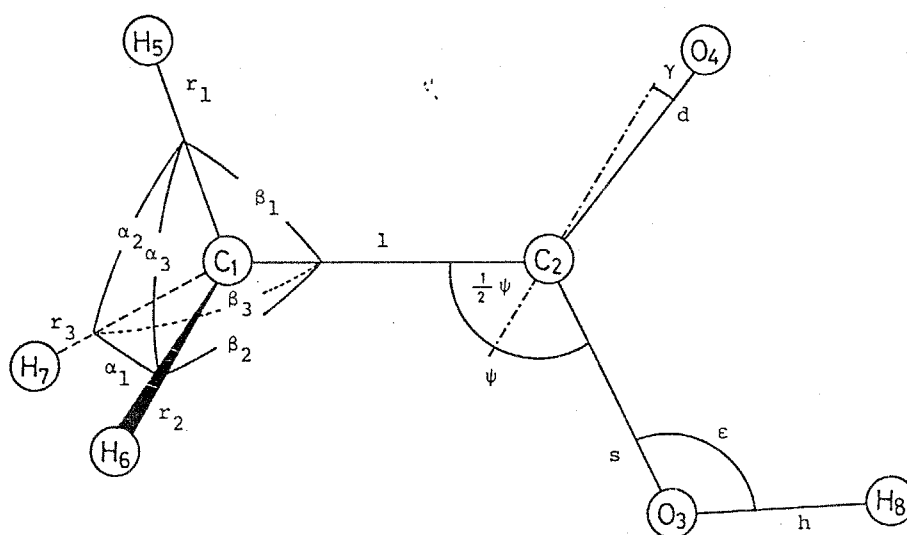


Fig. 5.1 Definition of stretching, bending and in-plane rocking coordinates for acetic acid monomer

第6章 分子の動力学的同位体効果に関する一知見——核磁気緩和法による77°K——

6.1 緒言

6.2 実験

6.3 重水中における酢酸イオンの分子
相関時間における水素同位体効果

6.4 酢酸イオンの重水裏核を77°K
とした溶液の水素同位体効果

6.5 重水裏核を77°Kとした水の分
子相関時間における水素同位体効
果

6.6 結論

6.1 緒言

近年、高分解NMRの分野にパルスフーリエ変換(FT)法が導入されて以来、緩和時間測定による分子運動に関する研究が飛躍的に増大した。これらの研究では従来のCW(continuous wave)NMR法の感度を対象とあることが可能な薄い希薄な溶液系や小さな核種までもが測定の対象とされるようになった。核スピンの緩和時間は化学シフトやスピン結合定数とは異なり、分子の再配向過程つまり分子運動の具体的様相に強く依存する。このため、一般に緩和時間は凝縮相における分子間および分子内双方の運動の力強い情報源となる。このように情報は、たとえば分子内束縛回転、回転軸、セグメント運動などの研究に積極的に利用されてきた。しかしながら、この種の研究では、次に示すようないくつかの問題が起り得るので、それぞれの系に応じて測定核種を適当に選択しなければならない。以下は、

- i) 分離の困難な他の緩和機構(たとえば、スピン-回転、スカラー結合、化学シフト異方性など)からの緩和時間への寄与。
- ii) 分子の回転拡散と並進拡散の緩和時間への寄与の分離の困難なこと。
- iii) 常磁性不純物からくる緩和時間への寄与。

などである。たとえばプロトンの緩和時間を利用した研究では常に上記3つの問題について非常に慎重な注意を払わなければならない。これは、プロトンはその磁気回転比が大きいため、分子内および分子間双方の相互作用に基づく緩和機構が存在し、また痕跡量の常磁性物質(たとえば溶存酸素、重金属イオンなど)と強く相互作用するなど一般にその緩和機構が複雑なためである。また、このように種々の相互作用に基づく項の相対的寄与を正確に知ることは非常に困難である。これに対し、炭素-13核や核四極子を有する重水素核等の場合は、その緩和の機構は著しく単純化されるため、これらの核の緩和時間測定は

分子の動力学的研究に強力な方法を提供する。

炭素-13核の場合、緩和は本質的には直接結合しているプロトンとの双極子-双極子相互作用による、と決まり、としよう。しかもこれは分子内における相互作用であるから、プロトンの場合と異なり、分子間相互作用に基づく項を分離する必要がない。プロトン化した ^{13}C のスピン-格子緩和時間 $T_1(^{13}\text{C}-\text{H})$ は式(4.10)に示したように次のように与えられる。¹⁾

$$\frac{1}{T_1(^{13}\text{C}-\text{H})} = n_{\text{H}} \frac{\mu_0^2}{16\pi^2} \cdot \frac{\hbar^2 \gamma_{\text{C}}^2 \gamma_{\text{H}}^2}{r_{\text{CH}}^6} \cdot T_{\text{eff}}(\text{CH}) \quad (6.1)$$

ここで n_{H} は炭素に直接結合しているプロトンの数、 μ_0 は真空の透磁率、 \hbar はプランクの定数を 2π で割ったもの、 γ_{C} , γ_{H} はそれぞれ炭素核、水素核の磁気回転比、 r_{CH} は C-H 結合距離、 $T_{\text{eff}}(\text{CH})$ は分子相関時間である。このように ^{13}C の緩和の機構は単純であるため、この緩和時間測定により分子相関時間を精度よく決定することが可能である。

これに対し重水素核の場合、本来この検出感度が低い上に、天然存在比が低く、かつ核四極子相互作用の影響による線幅の広がり等の測定上の困難があるため、重水素核をプローブとした分子運動に関する研究はこれまで積極的に行われてこなかった。しかしながら 1973年 Briggs 等²⁾ により、重水素核 NMR が天然存在比のままでも測定可能であることが示され、また Glasel 等³⁾ および Mantsch 等⁴⁾ により、重水素核の緩和はこの機構が単純な分子の動力学的研究に有効な方法を提供することが示されて以来、次第に重水素核 NMR の重要性が認識されるようになった。⁵⁾ 重水素核の緩和は圧倒的に核四極子相互作用による、と決まり、このスピン-格子緩和時間 $T_1(\text{D})$ は次のように与えられる。¹⁾

$$\frac{1}{T_1(\text{D})} = \frac{3}{8} \left(1 + \frac{\epsilon^2}{3}\right) \cdot \left(\frac{e^2 q \eta}{\hbar}\right)^2 T_{\text{eff}}(\text{D}) \quad (6.2)$$

$\gamma = (e^2 Q q / h)$ は核四極子結合定数, δ は非対称パラメーター, $T_{\text{eff}}(D)$ は分子相関時間である。核四極子相互作用は極めて有効な分子内における相互作用であり、重水素核の緩和時間を測定するに依り (6.2) 式から明らかになるように、もし $\delta, (e^2 Q q / h)$ が知られていけば、分子相関時間 $T_{\text{eff}}(D)$ は間違いなく決定する事ができる。ところが核四極子を有する核の δ および $(e^2 Q q / h)$ を決定する方法としては直接的な核四極子共鳴スペクトルを観測する方法、あるいは液晶中におけるその核の NMR スペクトルの分裂のパターンを観測する等間接的な方法⁹⁾⁻¹¹⁾ とがある。しかしながら重水素核のこれらのパラメーターを実験的に決定する場合には、1) 四極子共鳴スペクトルは他の四極子を有する核とは異なり低周波数領域 (100 kHz 前後) に観測されるため高分解能スペクトルを得ることが容易でない、2) NMR の共鳴周波数が低く化学シフト差も大きくないため高分解能 NMR スペクトルの観測が容易でない等の困難が伴うために現在までに報告されている重水素核の δ および $(e^2 Q q / h)$ はごく少数に限られて化合物についてのみである。6)-8) より Saito 等¹²⁾ は ^{13}C のスピン格子緩和時間を測定して重水素核の四極結合定数を決定する新しい簡便な方法を提案した。まず通常の方法で、プロトン化した ^{13}C のスピン格子緩和時間を測定し、(6.1) 式から分子相関時間 $T_{\text{eff}}(\text{CH})$ を決定する。次に重水素化した同じ化合物から、重水素核のスピン格子緩和時間を測定し、 $T_{\text{eff}}(\text{CH}) = T_{\text{eff}}(D)$ とし、(6.2) 式から $(1 + \frac{\delta^2}{3}) (\frac{e^2 Q q}{h})^2$ を求める。C-D 結合の場合には δ が 0 に非常に近い場合には、このような方法で $(\frac{e^2 Q q}{h})^2$ を決定する事ができる。この方法を重水素核の四極子結合定数を決定した例として、Jackman 等¹³⁾ および Jacobsen 等¹⁴⁾ の研究がある。しかしながら、Jacobsen 等¹⁴⁾ はこの方法で得られた結果は液晶中において重水素核の高分解能 NMR を観測して得られた結果と一致しないことを見出し、分子相関時間に同位体効果が存在する事を示唆した (つまり、 $T_{\text{eff}}(\text{CH}) \neq T_{\text{eff}}(D)$)。このような分子相関時間における同位体効果の存在の可能

性は, Spiess等¹⁵⁾, Leipert等¹⁶⁾ により指摘され、その後Bjorholm等¹⁷⁾, Jacobsen¹⁸⁾ により実験的に立証された。これらの研究を除いて現在までに行われた分子相関時間を決定する研究では、すべてこのような同位体効果を無視している。しかしながら分子相関時間における同位体効果は分子運動の性質あるいは溶液の構造性質などに敏感なものと期待されるので、このような同位体効果の存在を実験的に正しく評価することは重要な課題であると考えられる。

本研究は、次のような系を用いて分子相関時間における水素-重水素間の同位体効果の存在を実験的に立証する目的で行われた。

i) 重水中における酢酸イオンの分子相関時間における水素同位体効果

重水中において $^{13}\text{CH}_3\text{COO}^-$ の炭素-13核および CD_3COO^- の重水素核のスピン格子緩和時間の測定を行い、分子相関時間を決定し、この水素同位体効果の存在を立証する。

ii) 酢酸イオンの重水素核をプローブとした溶媒の水素同位体効果

軽水 (H_2O) および重水 (D_2O) 中において、 CD_3COO^- の重水素核のスピン格子緩和時間の測定を行い、(6.2)式より分子相関時間を決定し、溶媒の水素同位体効果の存在を立証する。

iii) 重水素核をプローブとした水の分子相関時間における水素同位体効果

軽水 (H_2O) および重水 (D_2O) を種々の割合で混合し、重水素核のスピン格子緩和時間の測定を行い、(6.2)式より水の分子相関時間を決定し、この水素同位体効果の存在を立証する。

6.2 実験

a) 試薬および試料調製方法

使用した試薬および製造元は次の通りである。

$^{13}\text{CH}_3\ ^{12}\text{COONa}$ (^{13}C 同位体濃縮率 90%, Prochem, London).

$\text{CD}_3\ \text{COONa}$ (D 同位体濃縮率 99%, Merck Sharp and Dohme, Canada).

D_2O (D 同位体濃縮率 99.7%, Merck Sharp and Dohme, Canada).

D_2O および銅製蒸留器で 1 回蒸留した H_2O はパイレックスガラス製蒸留器で 2 回蒸留して使用した。他の試薬は特に精製せずともそのまま使用した。酢酸トリウム溶液は $0.5\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ にイオン強度を調整した。溶存酸素を除くために、溶液には Ar 雰囲気下で Ar ガスを通じた。使用した試料管は第 4 章で使用したものと同一である (4.2-(a) 参照)。

b) 測定器機材および測定方法

使用した測定器機材および測定方法は第 4 章と同様である (4.2-(b) 参照)。

ただし、重水素核のスピン格子緩和時間の測定は D の共鳴周波数 $30.7\ \text{MHz}$ を行い磁場のロックは行わずであった。

6.3 重水中における酢酸イオンの分子相関時間における水素同位体効果

重水中における $^{13}\text{CH}_3\ ^{12}\text{COO}^-$ のメチル炭素核の緩和スペクトルの例はすでに第 4 章図 4.3 に紹介したので、ここでは省略する。メチル炭素核の観測したスピン格子緩和時間 $T_1(\text{Me})$ およびプロト×NOE (nuclear Overhauser enhancement) 因子の測定結果を表 6.1 に示す。これらの結果の一部はすでに第 4 章表 4.3 に紹介されている。ここでは $T_1(\text{Me})$ のうち $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ 双極子-双極子相互作用に基づく緩和項, $T_1(^{13}\text{C}-^1\text{H})$, を分離する目的で測定した。 $T_1(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ は ϕ および $T_1(\text{Me})$

と次のような関係にある⁽⁹⁾ (第4章式(4.9)参照)。

$$T_1(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = \frac{\gamma_{\text{H}}}{2 \cdot \gamma_{\text{C}}} \cdot \frac{T_1(\text{Me})}{\phi} \quad (6.3)$$

(6.3)式から $T_1(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ を計算し、さらに $\rho = 2$ を用いて (6.1)式から分子相関時間 $\tau_{\text{eff}(\text{CH})}$ を計算した結果を表 6.2 に示す。なお、 ρ_{CH} とし 0.1095 nm の値⁽²⁰⁾ を使用した。

次に図 6.1-(a) に重水中における CD_3COO^- の重水素核の種々の遅延時間 (delay time; t) において 25°C で測定した緩和スペクトルの例を示す。共振線の強度 S の t に対するプロットを図 6.1-(b) に示す。これは実線は S を単一指数関数型の式 (6.4) に直接最小自乗法を fitting させたときの曲線である (第1章 1.44 式参照)。

$$S = A + B \exp(-t/T_1) \quad (6.4)$$

A, B , および T_1 を調整パラメータとし、最適値 T_1 を決定し、さらに $\rho = 2$ を用いて (6.2)式から分子相関時間 $\tau_{\text{eff}(\text{CH})}$ を計算した結果を表 6.3 に示す。これは $\delta = 0$ とし (C-D結合の場合、 ρ は $\rho = 1$ に近似であることが知られている⁽⁵⁾)、核四極子結合定数 ($e^2 Qq/h$) は Jacobsen 等⁽¹⁴⁾ に基づく報告された値 (193.6 kHz) を使用した。

表 6.4 からは図 6.2 に炭素-13核の双極子緩和から得た分子相関時間 $\tau_{\text{eff}(\text{CH})}$ および重水素核の核四極子緩和から得た分子相関時間 $\tau_{\text{eff}(\text{CD})}$ の比較を示す。この表からは図から明らかになるように、実験誤差の範囲を越えて酢酸イオンに属する分子相関時間に顕著な水素同位体効果が観測された。同一温度を比較すれば、酢酸イオンの水素を重水素で置き換えると分子相関時間は長くなり、つまり分子運動がより遅くなることばかりである。分子相関時間は分子運動の具体的様相に依存しているため、その温度依存性を調べるとともに、これで見出された同位体効果の原因について何らかの知見が得られるものと期待される。

通常分子相関時間の温度依存性は良い近似で次に示す Arrhenius 式に従う。

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta E_a / RT) \quad (6.5)$$

ここで ΔE_a は分子の再配向過程に対する活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は温度である。したがって $\ln[\tau/s]$ を $1/T$ に対してプロットすれば傾き $\frac{\Delta E_a}{R}$ の直線が得られるはずである。

図 6.3 に分子相関時間の Arrhenius プロットを示す。興味深いことに、重水素核の四極子緩和から得た分子相関時間 $\tau_{\text{eff}}(\text{CD})$ の Arrhenius プロットは直線的でないことが見出された。この原因としては、やはり第 4 章で明らかにしたように、メチル基の分子内回転の分子相関時間への寄与が考えられる。もし、分子全体の回転運動およびメチル基の分子内運動が回転拡散モデルで記述できるとすれば、 $\tau_{\text{eff}}(\text{CD})$ は次のように示される。(21)–(23)

$$\tau_{\text{eff}}(\text{CD}) = \frac{(3 \cos^2 \alpha - 1)^2}{24 D} + \frac{3 \sin^2 \alpha \cos^2 \alpha}{6D + D_{\text{int}}} + \frac{3}{4} \cdot \frac{\sin^4 \alpha}{(6D + 4D_{\text{int}})} \quad (6.6)$$

ここで D は分子全体の回転拡散定数、 D_{int} はメチル基の分子内回転拡散定数、 α はメチル基の H-C-H 結合角である。この式は第 4 章で紹介した (4.11) 式と同一の形である。D および D_{int} の温度依存性は (6.5) 式に示したように Arrhenius 式に従う。また分子内回転を伴わない等方的な分子運動に対して、その分子相関時間、 τ_{eff} は回転拡散定数 D と次のように関係 (24) にある (第 4 章, (4.6) 式参照)、この場合 τ_{eff} の温度依存性は Arrhenius 式に従うと考えられる。

$$\tau_{\text{eff}} = \frac{1}{6D} \quad (6.7)$$

以上から明らかにように、一般に D および D_{int} の活性化エネルギーはそれぞれ異なり、 $\tau_{\text{eff}}(\text{CD})$ の温度依存性は Arrhenius の式に従わないことはむしろ

当然である。一方炭素核の双極子緩和から得た分子相関時間 $T_{eff}(CH)$ の Arrhenius プロットは直線に外れず。しかし $T_{eff}(CH)$ を $T_{eff}(CO)$ の Arrhenius 型 α 因子 α からの外れは実験誤差の範囲内に入り、 α 因子と考えるべきである。 $T_{eff}(CH)$ は、 \times 干ル炭素核のスピン格子緩和時間、 $T_1(Me)$ 、から直接決定されず、 (6.3) 式に示すようにプロトン NOE 因子の測定と \times 干ル双極子緩和項、 $T_2(C-^1H)$ 、の分離操作を通じて決定されるので、比較的誤差が大きくなる。これを正し、 $T_{eff}(CO)$ は、重水素核の四極子緩和から直接決定されるので、 $T_{eff}(CH)$ に比べて当然誤差は小さくなる。しかし、分子相関時間の温度依存性に同位体効果があるかどうか、つまり $T_{eff}(CH)$ および $T_{eff}(CO)$ の活性化パラメータに差があるかどうかを、図 6.3 から判断することは、 α 因子を得られず実験精度を考慮すれば、かなりの無理があると考えられる。

分子相関時間に同位体効果が存在する原因としては次のようなことが考えられる。

i) 同位体置換により分子の慣性モーメントが変化すること、

ii) 同位体置換により、溶媒である水（この場合は重水である）との相互作用が変化すること

などである。このうち i) の効果は純粋に質量効果であるが、相関時間の温度依存性から得られる活性化パラメータ α を変化させる原因にはならないものがある。回転拡散定数は慣性モーメントと密接な関係にあると考えられるので、^{25) 26)} (6.6) 式から予想する通りに分子相関時間の同位体効果は回転拡散定数の質量依存性に基づいているものと考えられる。さらに、 \times 干ル基の木素を重水素で置換することにより、分子全体の慣性モーメントは、それほど大きく変化しなくても、 \times 干ル基の分子内回転軸まわりの慣性モーメントは大きく変化するから、分子相関時間の同位体効果は主として \times 干ル基の分子内回転拡散定数 D_{int} の質量依存性に基づいているものと推論される。一方 ii) の効果は溶媒の構造、

性質などと密接な関係にあり、分子相関時間の温度依存性から得られる活性化パラメータを変化させる原因となりうるものがある。一般に、重水素は水素と比べてより構造形成 (structure-making) 的であり、また水素結合は重水素核の方がより強いことが知られている。²⁹⁾ 前者の効果が分子相関時間に及ぼす影響は、 $\tau_{\text{eff}}(\text{CO})$ が $\tau_{\text{eff}}(\text{CH})$ より長くなるという実験的事実と方向が一致している。後者の効果は、分子相関時間の温度依存性に関する同位体効果を定性的に解釈する上で役に立つであろう。すなわち図6.3に言及したように、本システムでは温度依存性に関する同位体効果を有意な差として実験的に見出すことはできなかった。3.2.2節では、酢酸イオンの重水素核をプローブとした溶媒 (H_2O 及び D_2O) の水素同位体効果を観測し、(ii)に相当する効果を評価することにした。

6.4 酢酸イオンの重水素核をプローブとした溶媒の水素同位体効果

軽水 (H_2O) 中における CD_3COO^- の重水素核のスピン格子緩和時間の測定値および、これを用いた (6.2) 式から計算した分子相関時間 $\tau_{\text{eff}}(\text{CO})$ の値を表6.5に示す。解析の方法は6.3節で述べたのと同じである。表6.6ならびに図6.4に軽水中および重水中における酢酸イオンの重水素核四極子緩和から得た分子相関時間 $\tau_{\text{eff}}(\text{CO})$ の比較を示す。この表または図から明らかになるように、実験誤差の範囲を越えて、酢酸イオンの分子相関時間に対して顕著な溶媒同位体効果が観測された。同一温度を比較すれば、重水中の酢酸イオンの分子相関時間はより長くなる、つまり分子運動がより遅くなることがわかる。これは同じ分子 (CD_3COO^-) を測定対象としているので、前節で述べた分子の慣性モーメントの差に基づく効果は、分子相関時間の差に起因しないので、これを観測された

同位体効果は CD_3COO^- 分子と H_2O および D_2O との相互作用が異なることに帰因している。従って、この場合、分子相関時間の温度依存性にも同位体効果が観測されるものと期待される。図 6.5 に、分子相関時間の Arrhenius プロットを示す。どちらの場合も、そのプロットは直線的な傾向を見出された。これは、6-3 節で議論したようにメチル基の分子内回転が分子相関時間に寄与しているからである。図から明らかのように、相関時間の温度依存性は H_2O の場合と D_2O の場合とでは異なる。このことを、より明確にするために、低温側の 4 点の実測値を直線近似し(図 6.5 の直線を示す。) (6.5) 式から、この温度範囲における見かけの活性化エネルギーを計算した。表 6.6 に示してあるように、軽水および重水中の酢酸イオンの再配向過程に対する活性化エネルギーはそれぞれ、 16.6 ± 0.5 , $18.9 \pm 0.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ であり、この温度範囲においては実験誤差の範囲を越え、活性化パラメーターに顕著な同位体効果が見出された。この実験事実を、やはり 6-3 節で述べたように、重水が軽水よりも密に水素結合を形成 (structure-making) 的に働か、またより強く水素結合を²⁷⁾ 示すことと矛盾しないものではない。ところで、分子相関時間の内容に溶液の巨視的な性質(たとえば粘度)を調べることにより、理解できる場合がある。電気双極子モーメントの誘電緩和における Debye の取り扱い²⁸⁾ は、その代表例である。核スピンの緩和も同じように取り扱うことができ、球形の分子について分子相関時間 τ_{eff} は、溶液の粘度 η と次のような関係にある。⁷⁾

$$\tau_{\text{eff}} = \frac{4\pi}{3} \frac{\eta a^3}{k\theta} \quad (6.8)$$

ここで、 a は分子の半径、 k はボルツマン定数、 T は温度である。したがって、もし (6.8) 式が有効であれば、分子相関時間の同位体効果は H_2O と D_2O の粘度の差に基づくものとされる。つまり

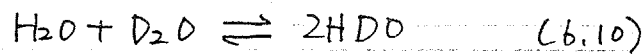
$$\frac{\tau_{\text{eff}}(\text{D}_2\text{O})}{\tau_{\text{eff}}(\text{H}_2\text{O})} = \frac{\eta_{\text{D}_2\text{O}}}{\eta_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (6.9)$$

という関係が近似的に成立するであろう。表6.7に H_2O および D_2O の粘度およびその比、そして相関時間の比を示す。表から明らかになるように(6.9)式は満足に成立しているが温度変化に対してこれらの比は同様の変化傾向を示している。さらに、どの温度においても、粘度の比の方が大きくなっていることは注目すべきである。本節では酢酸イオンの重水素核の四極子緩和をプローブとし、 H_2O と D_2O との性質の差を見ようとしているわけであるから、もちろん純水としての水素同位体効果を見ているわけではない。一般に大きな F の単原子カチオンおよびアニオンは水の構造破壊(structure-breaking)性イオンである²⁹⁾。本節を対象としている酢酸トリウムは水の構造性を減少させているものと考えられる。したがって純水(H_2O および D_2O)の粘度のデータを用いた場合、分子相関時間に対して(6.9)式から期待されるような大きな水素同位体効果が得られるとは限らない。しかしながら本節を述べた方法のように電解質溶液を用いた純水のみの分子相関時間を測定すれば、(6.8)あるいは(6.9)式の関係はよりよく成立するものと期待される。そこで、次節では重水素核をプローブとした純水の分子相関時間における水素同位体効果を観測し、この点を明らかにすることにした。

6.5 重水素核をプローブとした水の分子相関時間における水素同位体効果

純水の動力学的性質は核磁気緩和法によって幅広く研究されてきた。 H_2O のスピン格子緩和時間はKrynicky³⁰⁾によって精密に測定されたが、分子間および分子内双極子相互作用に基づく項を分離するのが容易でないため精度は H_2O の分子相関時間を決定するのが困難であった。すなわち何回か繰り返すように

このように研究をするのには、その緩和の機構が、より詳しい重水素核のプロトンと電子が最もよいと考えられる。重水のスピン格子緩和時間は、Woessner³¹⁾, Hertz等³²⁾, Powels等³³⁾, そしてHindman等³⁴⁾ により測定されたが、結果は互いに一致しなかった。そこで、D₂OおよびH₂OとD₂Oとを種々の割合で混合した溶液について重水素核のスピン格子緩和時間を精密に測定した。図6.6-(a)に重水素のモル分率(n) 6.8×10⁻³のH₂O-D₂O混合溶液における重水素核の種々の遅延時間(delay time)tにおいり15°Cで測定した緩和スペクトルの例を示す。共鳴線の強度のtに対するプロットを図6.6-(b)に示す。これを(6.4)式にfittingせよばスピン格子緩和時間を決定する。表6.8に、重水素のモル分率の異なる色々の重水溶液について得られた重水素核のスピン格子緩和時間を示す。溶液の中には、次のような同位体交換反応が起きているので、重水素のモル分率によりH₂O, D₂O, およびHDOの組成が異なり、



この反応の平衡定数は同位体効果が無視できるとすれば4である。したがって、表6.8を、Tとせばn=6.8×10⁻² および6.8×10⁻³の溶液では水分子はHDOおよびH₂Oの形が存在し、D₂Oの形は存在する水分子は非常に少くはない。一方、n=0.25および0.50の溶液では、水分子はH₂O, HDO およびD₂Oの形は存在する。したがって、(6.2)式から分子相関時間を決定するためには、HDOおよびD₂O双方のδおよび(e²Qq/h)の値が必要となる。Edmonds等³⁵⁾ はD₂OおよびHDOについて直接核四極子共鳴スペクトルを観測し、これらのパラメータを次のように決定した。

$$\text{i) D}_2\text{O分子} \quad e^2Qq/h = (213.4 \pm 0.3) \text{ kHz}, \quad \delta = 0.112 \pm 0.005$$

$$\text{ii) HDO分子} \quad e^2Qq/h = (213.9 \pm 0.3) \text{ kHz}, \quad \delta = 0.121 \pm 0.005$$

以上から明らかのように、これらのパラメータは実験誤差の範囲内で互いに

よく一致した。3.2以下²⁾の解析では、これらのパラメータとして、平均値を τ_{eff} 、 H_2O 両分子に適用するとしてした。表6.9に、(6.2)式から計算した分子相関時間 τ_{eff} の値を示す。図6.7にこれらの分子相関時間のArrheniusプロットを示す。ただし、 $\eta = 6.8 \times 10^{-2}$ および 6.8×10^{-3} の結果は実験誤差の範囲内不一致のため図のプロットは $\eta = 6.8 \times 10^{-3}$ のデータを代表させた。この表または図から明らかになるように、水分子の相関時間には、重水素のモル分率に依存するかなり大きな同位体効果が見出された。同一温度で比較すれば、重水素のモル分率が増加するにつれて、水分子の分子相関時間はより長くなる。つまり分子運動がより遅くなることとなる。また図6.7から明らかになるように分子相関時間のArrheniusプロットを直線近似してその傾斜から得られる見かけの活性化エネルギーは、重水素のモル分率が増加するにつれて大きくなる。表6.9に示してあるように、 $\eta = 6.8 \times 10^{-3}$ および0.997の場合には、見かけの活性化エネルギーはそれぞれ $(20.6 \pm 0.4) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ および $(23.0 \pm 0.4) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であった。このような活性化パラメータを観測した同位体効果は、6.3、6.4節に述べたように、 D_2O のより構造形成 (structure-making) 的な性質に基づいていえるものと考えられる。

次に、 $\eta = 6.8 \times 10^{-3}$ および0.997の溶液について得られた結果を式(6.8)に基づいて簡単に解析する。もし、式(6.8)がこの系に有効であれば、 $\tau_{eff} \times \theta \times \eta^{-1}$ は、温度に関係なく定数になるはずである。表6.10に $\eta = 6.8 \times 10^{-3}$ の溶液に対するこの値が 15°C の値で標準化した $[\tau_{eff} \times \theta \times \eta^{-1}] / [\tau_{eff} \times \theta \times \eta^{-1}]_{15^\circ\text{C}}$ の値を示す。この溶液の重水素のモル分率は充分低くまた $\eta = 6.8 \times 10^{-3}$ および 6.8×10^{-3} の溶液について得られた分子相関時間は実験誤差内よく一致したため、この計算には H_2O の粘度を使用した。表から明らかになるように、標準化した値は15°Cの温度において1に近い。この系での分子相関時間の温度依存性は、(6.8)式をよく表わしていることとなる。

表6.111に $n=0.999$ の溶液に対するこれらの値を示す。同様に標準化した値はいずれの温度においても1に近いが、(6.8)式はこの系においても有効であると結論できない。しかしながら、ここでは最後に注目したいのは、個々の系の分子相関時間の温度依存性は古典的Debyeの式(6.8)をよく表現しないにもかかわらず、双方の系において $\tau_{\text{eff}} \times \Omega \times \eta^2$ の平均値はそれぞれから有意の差を示していることである。このことは、この系の分子相関時間の水素同位体効果はおおむね巨視的な溶液の粘度の差を説明できないが、これ以外に何らかの他の要因に基づく同位体効果が存在していることを意味している。この系の場合には、双方の溶液において共鳴化学種が同位体的に異なることによる要因になると考えられる。つまり $n=6.8 \times 10^{-3}$ の溶液の共鳴化学種はHDOであり $n=0.999$ の溶液のそれはD₂Oである。したがって、双方の共鳴化学種の慣性モーメントの違いあるいは水素結合のエネルギーの違い等が、これらの分子の動的挙動の差となり観測されたものと考えられる。

6.6 結論

本章における研究は、溶液中における分子の動的挙動の同位体効果を実験的に評価する目的で行われた。

分子の動的挙動を特徴づける分子相関時間は炭素13ならびに重水素核スピンの磁気緩和法により精度よく決定できることが明らかにされた。本研究において、以下の3つの系において、分子相関時間における水素同位体効果の存在が明らかにされた。すなわち、

i) D₂O中におけるCH₃COO⁻およびCD₃COO⁻の分子相関時間

ii) H_2O から D_2O 中における CD_3COO^- の分子相関時間, 等

iii) $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ 混合系における HDO あるいは D_2O の分子相関時間

には, それぞれ顕著な水素同位体効果が見出された。観測されたこれらの同位体効果のうち, ある場合には (I と之は iii) の系において), 溶媒の巨視的粘度の差を考慮した Debye の古典的取り扱いにより, 概ね説明されることを見出された。しかしながら, これらの同位体効果には, 同位体置換による

a) 分子の慣性モーメントの変化

b) 溶質-溶媒系における種々の相互作用の変化

等, 同位体分子間の微視的性質の差が深く関わっていることが, 定性的ではあるけれども明らかになった。さらに, 本研究において, 同位体効果を考慮した核磁気緩和法によるアプローチは,

i) 溶液中における分子の動力学的挙動

ii) 分子間相互作用

iii) 溶媒の構造

等の解明に手段として応用できることが示唆された。このように応用研究を促進させるためには, さらに多種多様な系において同種の実験が積み重ねられ, 同位体効果の存在理由を定量的に評価できることが必要であることは, 言うまでもないところである。

第6章の文献

- 1) Abragam, A. "The Principles of Nuclear Magnetism", Oxford University Press: London, 1961; Chapter 8.
- 2) Briggs, J.M.; Farnell, L.F.; Raudall, E.W. Chem. Commun. 1973, 70.
- 3) Glasel, J.A.; Hruby, V.J.; McKelvy, J.F.; Spatola, A.F. J. Mol. Biol. 1973, 79, 555.
- 4) Mantsch, H.H.; Saitô, H.; Leitch, L.C.; Smith, I.C.P. J. Amer. Chem. Soc. 1974, 96, 256.
- 5) Mantsch, H.H.; Saitô, H.; Smith, I.C.P. "Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry", Pergamon Press: New York, 1977.
- 6) Lucken, E.A.C. "Nuclear Quadrupole Coupling Constants", Academic Press: New York, 1969.
- 7) Millet, F.S.; Dailey, B.P. J. Chem. Phys. 1972, 56, 3249.
- 8) Barnes, R.G. "Advances in Nuclear Quadrupole Resonance", vol.1, 1335, Heyden: London, 1974.
- 9) Diehl, P.; Khetrapal, C.L. "NMR - Basic Principles and Progress", vol. 1, Springer Verlag: New York, 1969.
- 10) Meiboom, S.; Snyder, L.C. Acc. Chem. Res. 1971, 4, 81.
- 11) Esley, J.W.; Limdon, J.C. "NMR Spectroscopy Using Liquid Crystal Solvents", Pergamon: Oxford, 1975.
- 12) Saitô, H.; Mantsch, H.H.; Smith, I.C.P. J. Amer. Chem. Soc. 1973, 95, 8453.
- 13) Jackman, L.M.; Greenberg, E.S.; Szeuerenyi, N.M.; Schnorr, G.K. J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974, 141.
- 14) Jacobsen, J.P.; Schaumburg, K. J. Magn. Reson. 1977, 28, 191.
- 15) Spess, H.W.; Schweitzer, D.; Haebleren, V. J. Magn. Reson. 1973, 9, 444.
- 16) Leipert, T.K.; Noggle, J.H.; Grillen, K.T. J. Magn. Reson. 1974, 13, 158.
- 17) Björholm, T.; Jacobsen, J.P. J. Magn. Reson. 1980, 39, 237.
- 18) Jacobsen, J.P. J. Magn. Reson. 1980, 41, 240.
- 19) Kuhlmann, K.F.; Grant, D.M.; Harris, R.K. J. Chem. Phys. 1970, 52, 3439.
- 20) Chen, D.M.; Reeves, L.W.; Tracey, A.S.; Tracey, M.M. J. Amer. Chem. Soc. 1974, 96, 5349.

- 21) Woessner, D.E. J. Chem. Phys. 1962, 36, 7.
- 22) Woessner, D.E. J. Chem. Phys. 1962, 37, 647.
- 23) Woessner, D.E.; Snowden, Jr. B.S.; Meyer, G.H. J. Chem. Phys. 1969, 50, 1719.
- 24) Hubbard, P.S. Phys. Rev. 1963, 131, 1155.
- 25) Bull, T.E. J. Chem. Phys. 1976, 65, 4802.
- 26) Bull, T.E. J. Chem. Phys. 1979, 90, 571.
- 27) Arnet, E.M.; McKelvey, D.R. "Solute-Solvent Interactions", Marcel Dekker: New York, 1969; Chapter 6.
- 28) Debye, P. "Polar Molecules", Dover Publications: New York, 1954.
- 29) Marcus, Y. "Introduction to Liquid State Chemistry", John Wiley, 1977; Chapter 6.
- 30) Krynicki, K. Physica, 1966, 32, 167.
- 31) Woessner, D.E. J. Chem. Phys. 1964, 40, 2341.
- 32) Von Hertz, H.G.; Zeidler, M.D. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1969, 68, 821.
- 33) Powles, J.G.; Rhodes, M.; Strange, J.H. Mol. Phys. 1966, 11, 515.
- 34) Hindman, J.C.; Zielen, A.J.; Svirnickas, A.; Wood, M. J. Chem. Phys. 1971, 54, 621.
- 35) Edmonds, D.T.; Mackay, A.L. J. Magn. Reson. 1975, 20, 515.
- 36) In "Kagaku Binran"; ed. by the Chemical Society of Japan; Maruzen: Tokyo, 1975; p. 574.

Table 6.1 : Methyl- ^{13}C Spin-Lattice Relaxation Times ($T_1(\text{Me})$) and Nuclear Overhauser Enhancement Factors (ϕ) for 0.5 mol dm^{-3} Solution of 2- ^{13}C Acetate in $\text{D}_2\text{O}^{\text{a}}$

θ/K	no. of runs		$T_1(\text{Me})/\text{s}$	ϕ
	T_1	NOE		
273.7	5	5	8.60 ± 0.35	1.44 ± 0.06
277.7	4	5	9.43 ± 0.13	1.36 ± 0.09
282.6	3	7	10.3 ± 0.4	1.32 ± 0.06
287.8	3	5	11.7 ± 0.3	1.30 ± 0.04
293.0	3	3	12.6 ± 0.1	1.24 ± 0.09
298.2	2	6	13.4	1.09 ± 0.08
303.2	4	11	14.6 ± 0.2	1.07 ± 0.06

a) The estimated uncertainty is 95 % confidence limit.

Table 6.2 : Dipolar Spin-Lattice Relaxation Times ($T_1(^{13}\text{C}-^1\text{H})$) and Effective Correlation Times ($\tau_{\text{eff}}(\text{CH})$) for Acetate in $\text{D}_2\text{O}^{\text{a}}$

θ/K	$T_1(^{13}\text{C}-^1\text{H})/\text{s}$	$10^{13} \tau_{\text{eff}}(\text{CH})/\text{s}$
273.7	11.9 ± 0.9	13.5 ± 1.1
277.7	13.8 ± 1.1	11.6 ± 1.0
282.6	15.5 ± 1.3	10.3 ± 0.9
287.8	17.9 ± 1.0	8.95 ± 0.53
293.0	20.2 ± 1.6	7.93 ± 0.68
298.2	24.4 ± 1.9	6.57 ± 0.55
303.2	27.1 ± 2.1	5.91 ± 0.49

a) The estimated uncertainty is 95 % confidence limit.

Table 6.3 : Deuterium Spin-Lattice Relaxation Times and Effective Correlation Times ($\tau_{\text{eff}}(\text{CD})$) for Deuterated Acetate in $\text{D}_2\text{O}^{\text{a}}$

θ/K	no. of runs	T_1/s	$10^{13} \tau_{\text{eff}}(\text{CD})/\text{s}$
277.7	4	1.306 ± 0.034	13.8 ± 0.4
282.6	4	1.527 ± 0.020	11.8 ± 0.2
287.8	4	1.755 ± 0.031	10.3 ± 0.2
293.0	3	1.994 ± 0.053	9.04 ± 0.25
298.2	3	2.205 ± 0.010	8.17 ± 0.04
303.2	4	2.396 ± 0.066	7.52 ± 0.21

a) The estimated uncertainty is 95 % confidence limit.

Table 6.4 : Hydrogen Isotope Effects on Correlation Times for Normal and Deuterated Acetates in D₂O^{a)}

θ/K	$10^{13} \tau_{\text{eff}}/s$	
	CH ₃ COO ⁻	CD ₃ COO ⁻
273.7	13.5 ± 1.1	—
277.7	11.6 ± 1.0	13.8 ± 0.4
282.6	10.3 ± 0.9	11.8 ± 0.2
287.8	8.95 ± 0.53	10.3 ± 0.2
293.0	7.93 ± 0.68	9.04 ± 0.25
298.2	6.57 ± 0.55	8.17 ± 0.04
303.2	5.91 ± 0.49	7.52 ± 0.21

a) The estimated uncertainty is 95 % confidence limit.

Table 6.5 : Deuterium Spin-Lattice Relaxation Times and Effective Correlation Times ($\tau_{\text{eff}}(\text{CD})$) for Deuterated Acetate in H₂O^{a)}

θ/K	no. of runs	T_1/s	$10^{13} \tau_{\text{eff}}(\text{CD})/s$
277.7	4	1.569 ± 0.010	11.5 ± 0.1
282.6	4	1.795 ± 0.025	10.0 ± 0.1
287.8	4	2.031 ± 0.008	8.88 ± 0.04
293.0	4	2.274 ± 0.013	7.92 ± 0.05
298.2	4	2.528 ± 0.010	7.13 ± 0.03
303.2	4	2.743 ± 0.050	6.57 ± 0.12

a) The estimated uncertainty is 95 % confidence limit.

Table 6.6 : Solvent Isotope Effects on Correlation Times Obtained from Quadrupolar Relaxation of Deuterium for Deuterated Acetate in H₂O and D₂O^{a)}

θ/K	$10^{13} \tau_{\text{eff}}(\text{CD})/s$	
	in H ₂ O	in D ₂ O
277.9	11.5 ± 0.1	13.8 ± 0.4
282.9	10.0 ± 0.1	11.8 ± 0.2
287.9	8.88 ± 0.04	10.3 ± 0.2
293.0	7.92 ± 0.05	9.04 ± 0.25
298.2	7.13 ± 0.03	8.17 ± 0.04
303.2	6.57 ± 0.12	7.52 ± 0.21
$\Delta E_a^*/\text{kJ mol}^{-1}$	16.6 ± 0.5	18.9 ± 0.3

a) The estimated uncertainty is 95 % confidence limit.

* Apparent activation energy between 277.9 and 293.0 K.

Table 6.7 : Comparison of Viscosities* with Correlation Times

θ/K	$10^3 \eta/N \text{ s m}^{-2}$		$\frac{\eta_{D_2O}}{\eta_{H_2O}}$	$\frac{\tau_{\text{eff}}(D_2O)}{\tau_{\text{eff}}(H_2O)}$
	H_2O	D_2O		
277.9	1.4971	1.982	1.32	1.20
282.9	1.3003	1.681	1.29	1.18
287.9	1.1397	1.442	1.27	1.16
293.0	1.002	1.248	1.25	1.14
298.2	0.890	1.097	1.23	1.15
303.2	0.7992	0.972	1.22	1.14

* Taken from Ref. (36).

TABLE 6.8 Deuterium Spin-Lattice Relaxation Times (T_1) of $H_2O - D_2O$ Mixtures^{a)}

$\frac{\theta}{K}$	deuterium atom fraction (\underline{n})				
	6.8×10^{-3}	6.8×10^{-2}	0.250	0.500	0.997
	T_1/s				
278.2	$0.295 \pm 0.002(4)^*$	$0.293 \pm 0.004(4)$	$0.272 \pm 0.003(4)$	$0.262 \pm 0.003(4)$	$0.231 \pm 0.002(5)$
283.2	$0.350 \pm 0.002(4)$	$0.345 \pm 0.005(4)$	$0.324 \pm 0.001(4)$	$0.314 \pm 0.002(4)$	$0.278 \pm 0.002(5)$
288.2	$0.406 \pm 0.004(4)$	$0.406 \pm 0.004(4)$	$0.378 \pm 0.001(4)$	$0.369 \pm 0.002(4)$	$0.329 \pm 0.001(5)$
293.2	$0.469 \pm 0.004(7)$	$0.468 \pm 0.005(4)$	$0.440 \pm 0.004(4)$	$0.430 \pm 0.003(5)$	$0.389 \pm 0.003(7)$
298.2	$0.537 \pm 0.005(4)$	$0.534 \pm 0.002(5)$	$0.504 \pm 0.003(4)$	$0.493 \pm 0.006(5)$	$0.450 \pm 0.003(5)$

a) The estimated uncertainty is 95% confidence limit.

* Numbers in parentheses indicate number of runs.

TABLE 6.9 Effective Correlation Times (τ_{eff}) Obtained from Quadrupolar Relaxation of deuterium for $H_2O - D_2O$ Mixtures

$\frac{\theta}{K}$	deuterium atom fraction (\underline{n})				
	6.8×10^{-3}	6.8×10^{-2}	0.250	0.500	0.997
	$10^{12} \tau_{\text{eff}}/s$				
278.2	4.99	5.03	5.42	5.62	6.38
283.2	4.21	4.27	4.55	4.69	5.30
288.2	3.63	3.63	3.90	3.99	4.48
293.2	3.14	3.15	3.35	3.43	3.79
298.2	2.74	2.76	2.92	2.99	3.27
$E_a^*/kJ \text{ mol}^{-1}$	20.6 ± 0.4	20.8 ± 0.4	21.2 ± 0.4	21.8 ± 0.5	23.0 ± 0.4

* Activation energies of molecular reorientational processes; the errors shown are standard deviations.

TABLE 6.10 Empirical Relationship between Correlation Time and Viscosity of H₂O at Various Temperatures.

θ/K	$10^3 \eta_{H_2O}^*/N \text{ s m}^{-2}$	$10^7 \tau_{\text{eff}} \cdot \theta \cdot \eta_{H_2O}^{-1}/N^{-1} \text{ m}^2 \text{ K}$	$[\tau_{\text{eff}} \cdot \theta \cdot \eta_{H_2O}^{-1}]/[\tau_{\text{eff}} \cdot \theta \cdot \eta_{H_2O}^{-1}]_{15^\circ\text{C}}$
278.2	1.520	9.12	0.995
283.2	1.307	9.10	0.992
288.2	1.138	9.16	1.000
293.2	1.002	9.17	1.000
298.2	0.890	9.16	1.000
	average **	9.14 ± 0.04	0.997 ± 0.004

* Taken from Ref. [18].

** The estimated uncertainty is 95% confidence limit.

TABLE 6.11 Empirical Relationship between Correlation Time and Viscosity of D₂O at Various Temperatures.

θ/K	$10^3 \eta_{D_2O}^*/N \text{ s m}^{-2}$	$10^7 \tau_{\text{eff}} \cdot \theta \cdot \eta_{D_2O}^{-1}/N^{-1} \text{ m}^2 \text{ K}$	$[\tau_{\text{eff}} \cdot \theta \cdot \eta_{D_2O}^{-1}]/[\tau_{\text{eff}} \cdot \theta \cdot \eta_{D_2O}^{-1}]_{15^\circ\text{C}}$
278.2	1.982	8.98	1.000
283.2	1.681	8.95	0.998
288.2	1.442	8.97	1.000
293.2	1.248	8.92	0.994
298.2	1.097	8.92	0.994
	average **	8.95 ± 0.03	0.997 ± 0.004

* Taken from Ref. [18].

** The estimated uncertainty is 95% confidence limit.

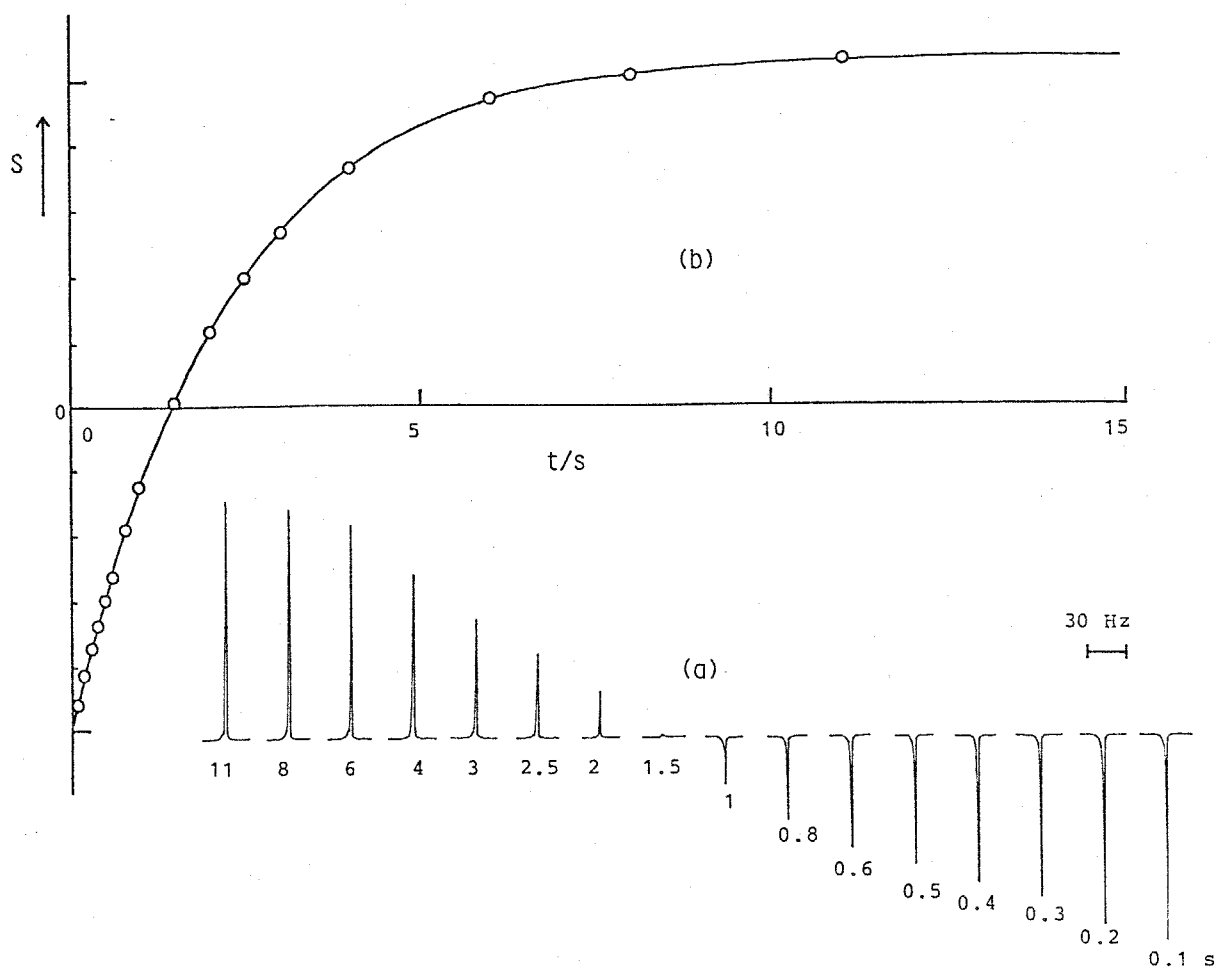


Figure 6.1 (a) Deuterium spin-lattice relaxation spectra for a solution of 0.5 mol dm⁻³ containing CD₃COONa at 298.2 K obtained using the inversion-recovery pulse sequence [T-180°-t-90° S(t)]_m with m=4 and T=12 s. The delay time t is indicated below each spectrum.

(b) The corresponding line intensity S(t)-delay time plot, the solid line indicating a fitted single-exponential curve, S in arbitrary units.

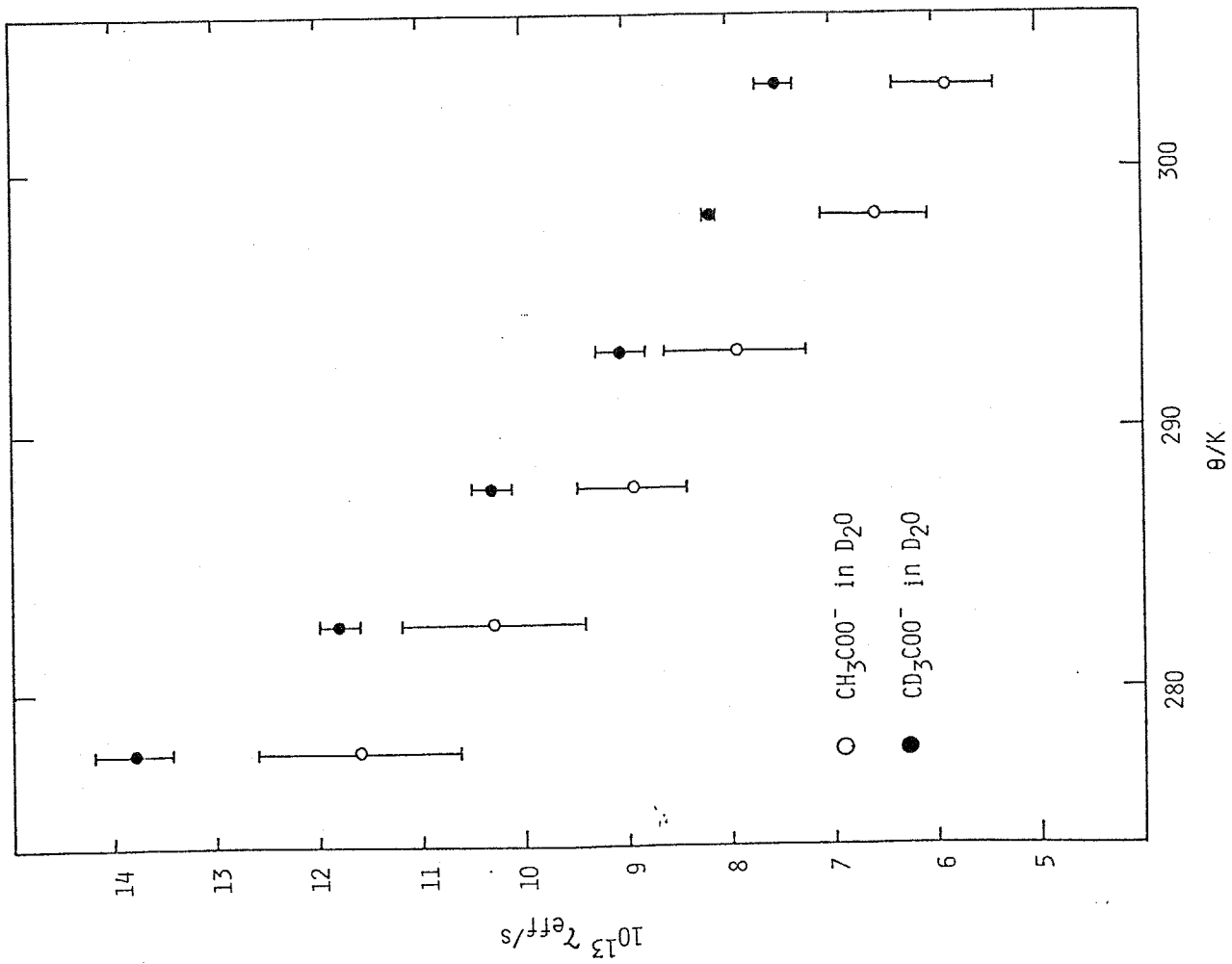


Figure 6.2 Hydrogen isotope effects on correlation times for normal and deuterated acetates in D_2O . The error bars correspond to the uncertainty at 95% confidence.

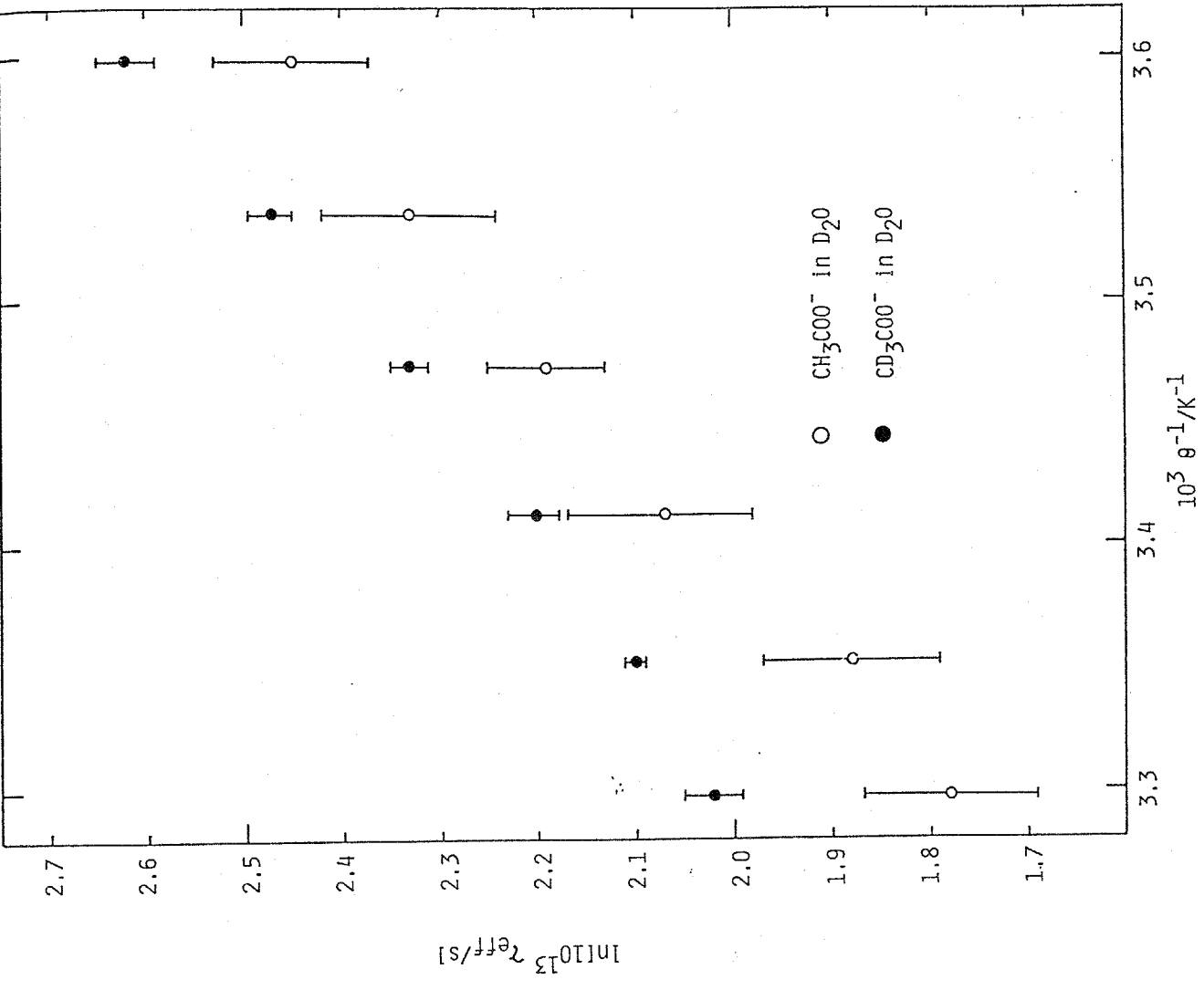


Figure 6.3 Arrhenius plots of correlation times for normal and deuterated acetates in D_2O . The error bars correspond to the uncertainty at 95% confidence.

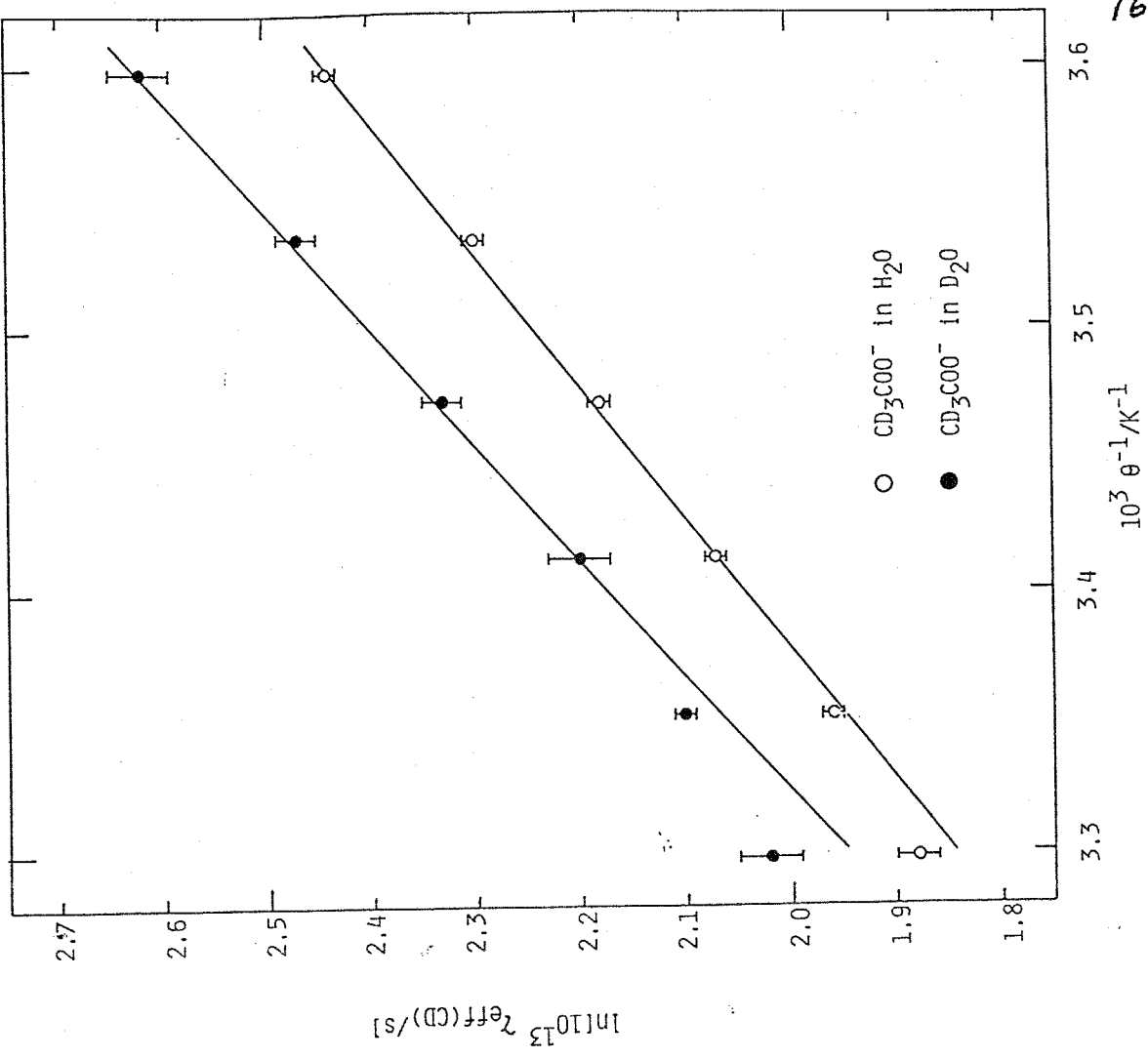


Figure 6.5 Arrhenius plots of correlation times for deuterated acetate in H_2O and D_2O . The error bars correspond to the uncertainty at 95% confidence.

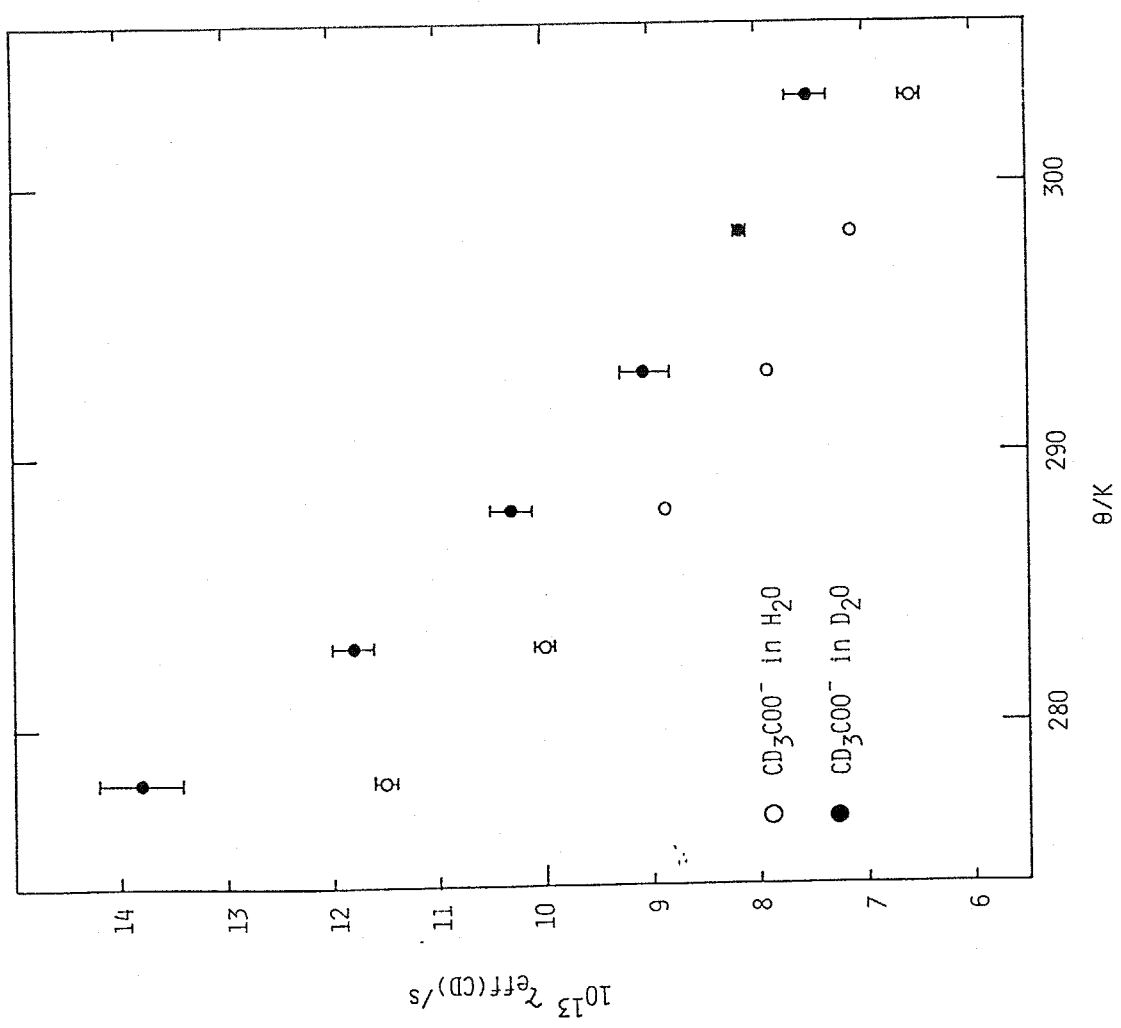


Figure 6.4 Solvent isotope effects on correlation times obtained from quadrupolar relaxation of deuterium for deuterated acetate in H_2O and D_2O . The error bars correspond to the uncertainty at 95% confidence.

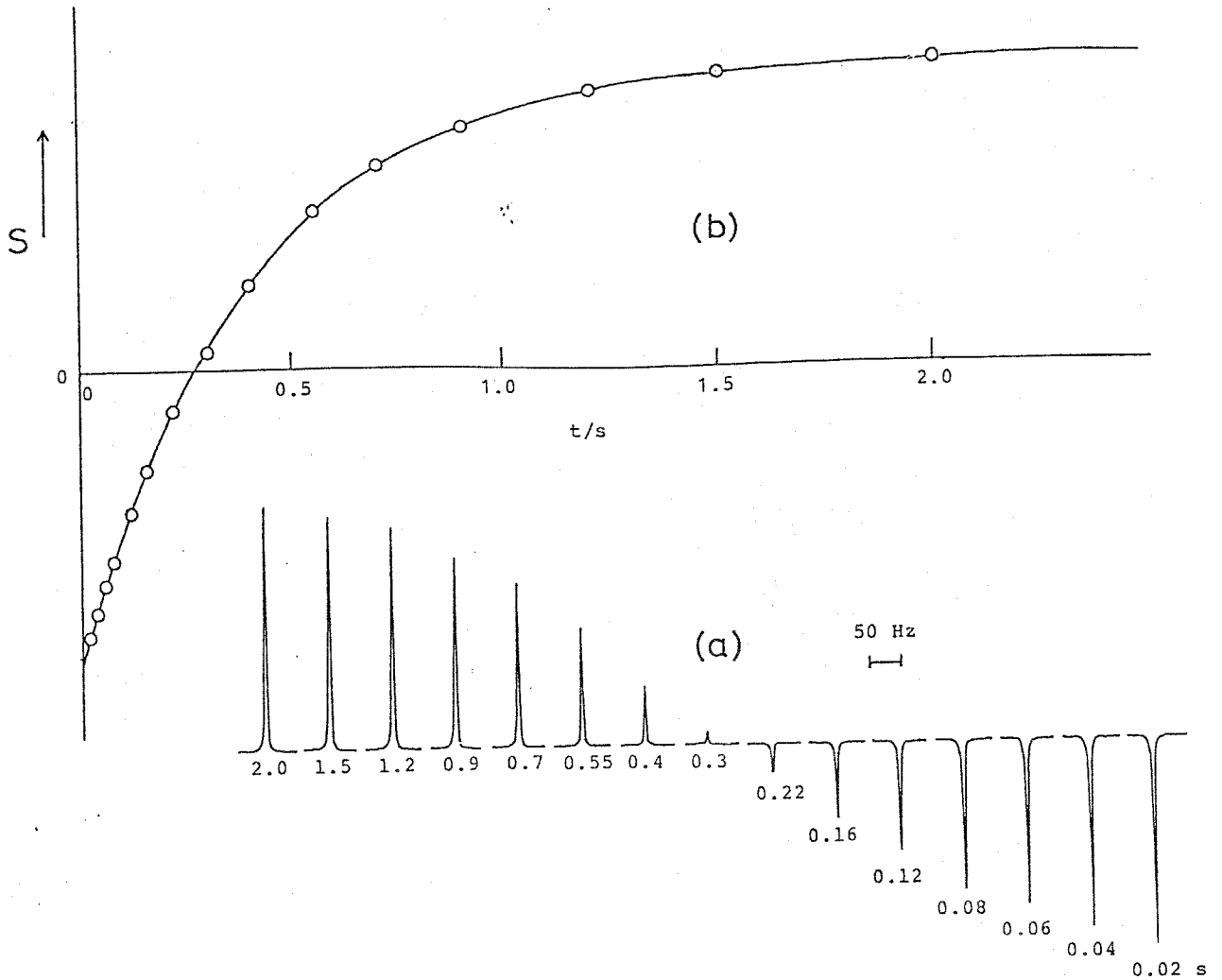


Figure 6.6 Deuterium spin-lattice relaxation spectra for a mixture of $\text{H}_2\text{O} - \text{D}_2\text{O}$ with a deuterium atom fraction of 6.8×10^{-3} at 298.2 K obtained using the inversion-recovery pulse sequence $[\underline{T}-180^\circ-\underline{t}-90^\circ \underline{S}(\underline{t})]_m$ with $m = 4$ accumulations and $\underline{T} = 2.3$ s, the delay time \underline{t} indicated below each spectrum (a); the corresponding line intensity $\underline{S}(\underline{t})$ - delay time \underline{t} plot, the solid line indicating a fitted single exponential curve, \underline{S} in arbitrary units (b).

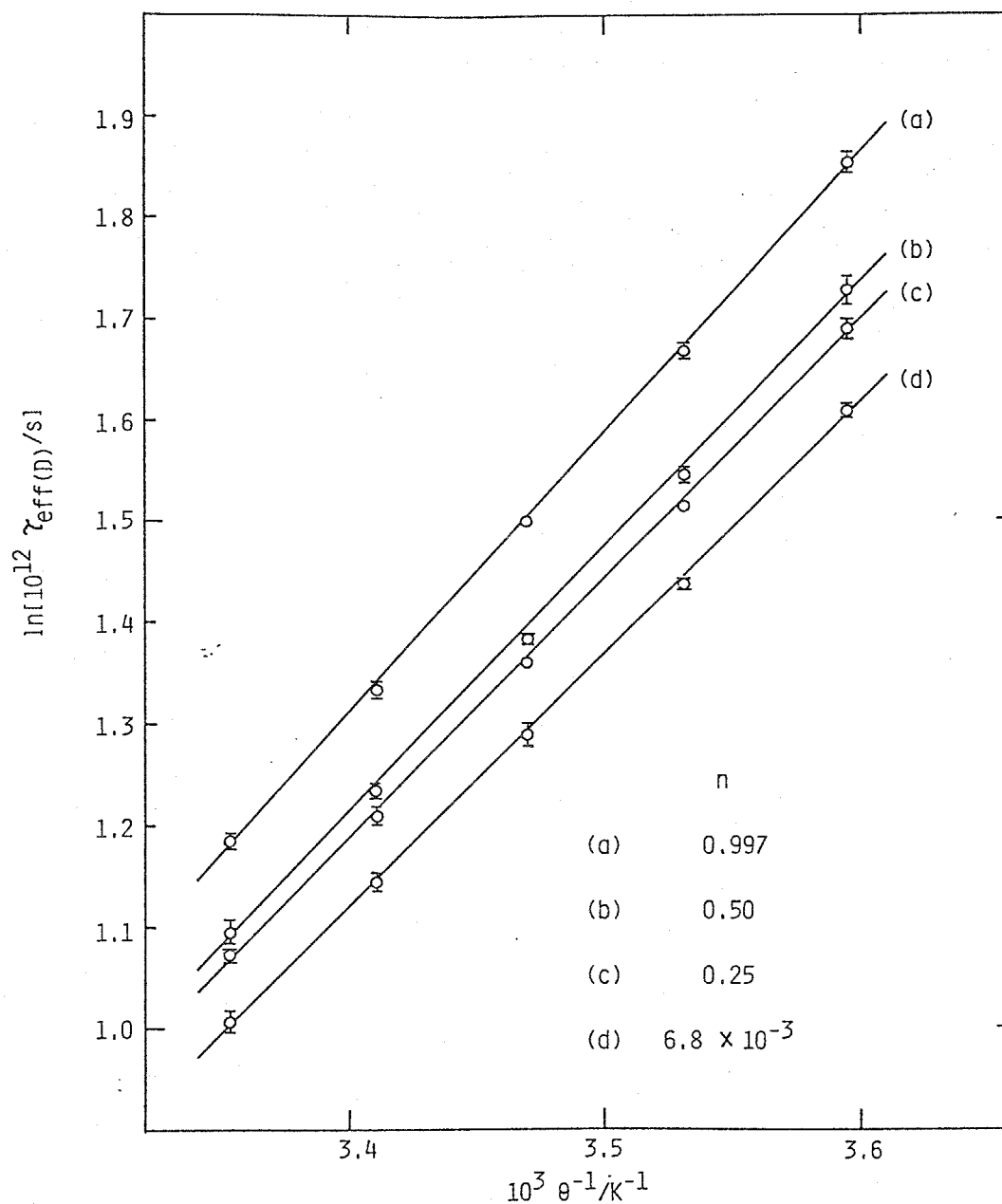


Figure 6.7 Arrhenius plots of correlation times obtained from quadrupolar relaxation of deuterium for $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ mixtures: deuterium atom fraction (n) = 0.997(a), 0.50(b), 0.25(c), and 6.8×10^{-3} (d).

The error bars correspond to the uncertainty at 95% confidence.

第七章 結語

本研究は、辛酸・酢酸・およびそれらのナトリウム塩を研究対象物質とし、分光学的手法を用いることにより、1) 水素同位体 (H, D, および T) 交換反応における同位体効果を、量子統計力学に基づき、精度よく評価すること、および 2) 水溶液中における分子の動力学的同位体効果を実験的に見出すことを目的として行われた。

同位体交換反応における同位体効果の評価は、その反応に関与する同位体分子の観測されている分光学的データあるいは Wilson の GF マトリックス法によって予測された基準振動数のデータを利用し、振動の分配関数を算出することによってなされた。しかしながら、この種の計算では、その結果は用いたポテンシャル関数 (F マトリックス) に非常に影響されるので、本研究では、辛酸単量体を除いた他の化合物について分子内ポテンシャル関数の吟味を慎重に行った。極低温測定により高い分解能のスペクトルを実現し、測定値の信頼性を高め、合わせて種々の同位体置換化合物の基準振動の同位体シフトを考慮することにより、スペクトル線の正確な帰属ならびに信頼性の高い分子内ポテンシャル場を評価できることが、酢酸イオンを中心とした本研究における分子振動スペクトル解析によって明らかにされた。本研究によって示されたマプロ-4 は、さらに複雑な有機化合物の振動スペクトルを解釈し、その水素同位体効果を評価する上で、1つの有効な指針を与えるものである。

一方、溶液中における分子の動力学的同位体効果の評価は、核磁気共鳴における緩和時間の測定から得られる分子相関時間を比較することによってなされた。本研究において

i) D_2O 中における酢酸イオン (CH_3COO^- ならびに CD_3COO^-) の分子相関時間、

ii) H_2O ならびに D_2O 中における重水素化した酢酸イオンの分子相関時間、
および

iii) $\text{H}_2\text{O} - \text{D}_2\text{O}$ 混合系における HDO あるいは D_2O の分子相関時間

に、顕著な水素同位体効果を実験的に見出した。このような分子相関時間における同位体効果に関する研究は、ほとんど行われていないのが現状であり、また従来そのような同位体効果の存在は、多くの場合、無視されてきた。しかしながら、種物換種の単純な適当な核種（炭素-13, 重水素核等）を選ぶことにより、そのような同位体効果の存在を確実に評価できることが、明らかにされた。本研究によって得られた分子の動力学的同位体効果に関する知見は、その存在理由を定量的に明らかにするまでには至らなかったが、重水素さらにはトリチウム化した化合物を含む系における分子の動力学的挙動・分子間相互作用・溶液の構造等の解明に大きく寄与するものと考えられる。

以上、本研究で、理論的あるいは実験的に得られた水素同位体効果に関する知見は、すべて質量効果に基づくものであり、トリチウムにおける増変効果は考慮されていない。しかしながら、本研究で得られた結果は、将来多くの研究者が遭遇すると思われるトリチウムの増変効果を質量効果からのずれという形で正しく評価する上で重要な基準となりうるものと考えられ、さらに多くの化合物について、質量効果に関する基礎的なデータの集積が大いに期待されるところである。

謝 辞

はじめに。本研究を進めるに当たり、東工大助教授・岡本 真実 先生からは、終始変わらぬ暖い御指導と力強い励ましとを賜りました。ここに深く御礼申し上げます。

機会あるごとに励まして下さった河村 知寿 教授ならびに佐藤 伸 教授に深く感謝致します。

力の定数決定のための計算機プログラムを御提供いただき、分子振動解析を進める上で貴重な御助言をいただきました立教大学・化学科の秋山 博士に深く御礼申し上げます。また、低温測定に当たり、クライオスタットの使用を快く承諾していただきました立教大学の三木 英一助教授に御礼申し上げます。

ニコレ・FT-7000の使用を許可していただき、IRスペクトルの測定に御協力いただいたニコレ Japan の藤島さんならびに大竹さんに御礼申し上げます。さらに、マナリティカの鈴木さん、串田さん、村田さんには Varian XL-200 の使用を快く御承諾いただきました。特に串田さんには、測定に当たり御丁寧な御指導・御助言をいただきました。マナリティカの皆様に深く感謝致します。

電通大助教授・山崎 咏 先生ならびに東京大学助教授・荒田 洋治先生には、特に NMR に関して貴重な御助言をいただきました。深く御礼申し上げます。

慶応大学の岩田 未磨先生ならびに分子科学研究所の加藤 重喜博士には、お忙しい研究の合間に *ab initio* 計算の御指導・御協力をいただきました。深く感謝致します。

研究全体にゆたかり御助言いただき、またいつも励まして下さった東工大助教授・岡田 勲 先生に深く御礼申し上げます。

上智大学化学科の佐藤 弦 先生，池内 温子博士，清水 都夫博士，
遠藤 明さんを始め分析化学研究室の皆様には，事あるごとに励ましていただ
き，また御助言をいただきました。また，名工大助教授・前田 益伸先生には
貴重な御助言をいただきました。深く感謝致します。

名大プラズマ研究所所長・垣花 秀武先生には，研究全般にわたり，いつ
も適切な御助言・御意見をいただきました。深く御礼申し上げます。

機会あるごとに御助言いただきました名大プラズマ研助教授・佐久間 洋一
先生，東工大の小高 正敬助手・藤井 靖彦助手，さらには，実験に当たり適
切な御助言・御協力をいただきました相田 昌男 技官ならびに野村 雅夫技官
に深く感謝致します。

最後に。良き友人として，いつも快く実験の手助けをし，またいつも励ま
し議論して下さいた木暮 和美さんを始めとする岡本研究室の皆様には心から御
礼申し上げます。

本当に皆様ありがとうございました。

1983年2月12日

垣花 真人