

誘導体の基準振動計算

(名工大院工) 多賀圭次郎・安西基裕・山本 靖

【序】 昨年の分子構造総合討論会で、密度汎関数(DFT)法を用いた一連の脂肪酸 Na 塩の振動スペクトル解析について報告した。この DFT 法をアルキルリン酸 Na 塩の振動スペクトル解析に応用したところ、実測スペクトルをほとんど再現しないことがわかった。そこで、本研究ではリン原子を含む化合物について種々の計算法を適用し、理論計算における基礎的知見を得ることを目的とした。取り上げた化合物は、オキシ塩化リンとその一連のメトキシ基誘導体である。これらの化合物については、すでに経験的計算法である Urey-Bradley 力場[1]と原子価力場[2]を用いた報告があるが、ここでは DFT(B3LYP)法、HF 法、及び MP2 法を用いて実測ラマンスペクトルと計算スペクトルの比較検討を行った。また、回転異性体を有する化合物については、実験的に得られた異性体間の安定性と計算からの安定性とを比較検討した。

【実験と計算】 試料のオキシ塩化リン [POCl_3 : PCl_3] とリン酸トリメチル [$\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$: PM_3] は市販の化合物を用い、メチルジクロロリン酸 [$\text{PO}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_2$: MPCl_2] とジメチルクロロリン酸 [$\text{PO}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}$: M_2PCl] は、オキシ塩化リンとそれぞれ当量のメタノールを用いて合成した。理論計算は、Gaussian03 を用いて、種々の基底関数での DFT (B3LYP) 法、HF 法、及び MP2 法で計算を行い、得られた構造と力の定数を用いて NCTB[3]により基準振動解析を行った。計算ラマンスペクトルは、得られた計算ラマン強度と振動数からローレンツ関数 (半値幅 10cm^{-1}) を用いて行った。また、溶媒効果の計算には ipcm モデルを用い、種々の誘電率の溶媒で計算を行った。

【結果と考察】 図 1 に PCl_3 について、上から順に実測の液体ラマンスペクトル、MP2 法、DFT(B3LYP)法、及び HF 法 (すべて 6-311+G(d)基底) により得られた計算ラマンスペクトルを示した。一般に、計算値は実測値よりも 10%ほど高波数側に計算されることから、実測スペクトルを再現する方法としてスケールアップがある。実測スペクトルの 487cm^{-1} のバンドに注目すると、HF 法では通常理論計算と同様に高波数側に計算され、MP2 法はスケールアップを行わなくても実測値をほぼ再現した。しかしながら、DFT 法では計算値は実測値より低波数側に計算されており、通常の化合物とは異なってスケールアップする必要があることがわかった。スケールアップを行った最終的な計算スペクトルの中では、HF 法が最もよく実測を再現した。

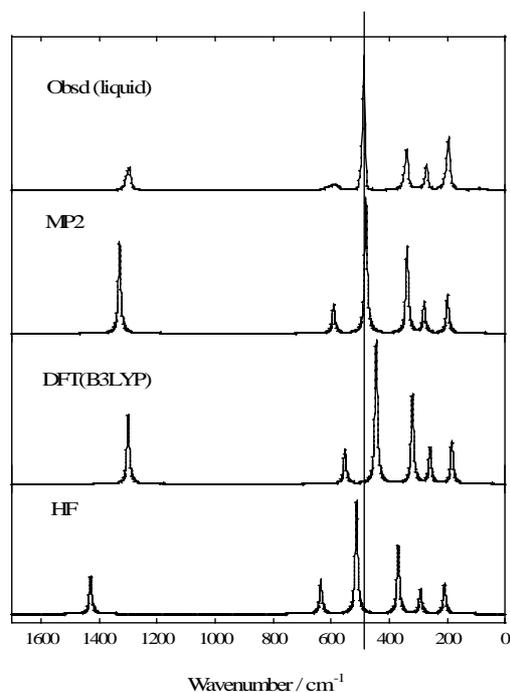


Fig. 1. Observed liquid and calculated Raman spectra of PCl_3 for the 6-311+G(d) basis set.

この結果を受けて、塩素原子の1つがメトキシ基に置き換わった MPC12 についても計算を行った。図 2 に MPC12 について、上から順に実測の固体ラマンスペクトル、MP2 法、DFT(B3LYP)法、及び HF 法(すべて 6-311+G(d)基底)により得られた計算ラマンスペクトルを示した。MPC12 のラマンスペクトルにおいては、液体から固体への相転移において何本かのバンドの消失が見られ、経験的基準振動計算から、液体中ではトランス (*T*) 形とゴーシュ(*G*)形が共存し、固体では *T* 形のみが存在することが報告されている[1,2]。本研究においても固体で *T* 形のみが存在することを確認した。PC13 の計算と同様、HF 法では高波数側に計算され、MP2 法では実測値をほぼ再現し、DFT 法では低波数側に計算された。しかしながら、PC13 とは異なり、スケールリングを行った最終的な計算スペクトルの中で、MP2 法が最もよく実測スペクトルを再現した。

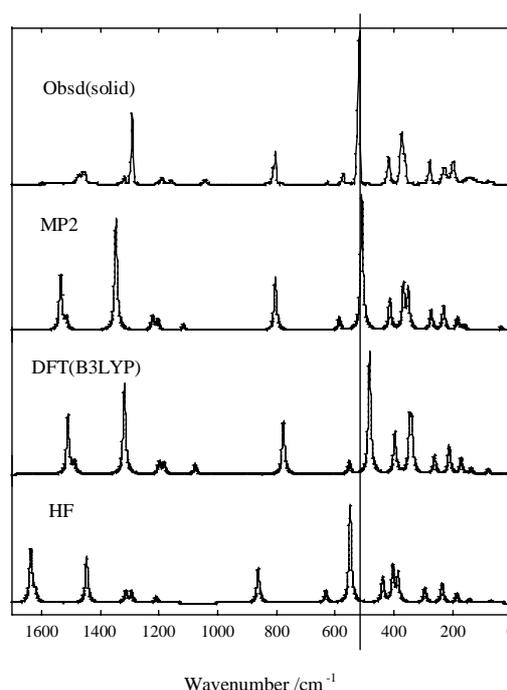


Fig. 2. Observed solid and calculated Raman spectra (*T* form) of MPC12 for the 6-311+G(d) basis set .

MPC12 の回転異性体の液体状態における安定性について、液体の温度変化の測定による *T* 形と *G* 形のバンドの強度比より、*T* 形が 0.94 ± 0.09 kcal mol⁻¹ ほど安定であることが報告されている[1]。しかしながら、それぞれの計算法の *T* 形と *G* 形のエネルギー差をみると、いずれの計算法も *G* 形が安定であることがわかった(表 1)。この実測と計算が異なる原因として、MPC12 の *T* 形と *G* 形で分子全体の双極子モーメントに大きな違いがあることが考えられる。そこで、ipcm モデルを用いて溶媒効果の計算を行った。ipcm モデルには誘電率が必要であるが、MPC12 の誘電率は報告されていないので、種々の化合物の誘電率で計算を行った。その結果、MP2 法以外は、誘電率の値が大きくなるにつれて、*T* 形がより安定となる結果が得られた。

M2PC1 と PM3 についても同様のスペクトルシミュレーションを行い、また、回転異性体の溶媒効果の計算も行ったので、当日報告する。

Table 1. Calculated and observed energy differences (kcal mol⁻¹) between the *T* and *G* forms of MPC12

	Obsd	HF/6-311+G(d)	B3LYP/6-311+G(d)
$\Delta E(G-T)$ [kcal mol ⁻¹]	0.94 ± 0.09	-1.065	-0.174
	MP2/6-31G(d)	MP2/6-31+G(d)	MP2/6-311+G(d)
$\Delta E(G-T)$ [kcal mol ⁻¹]	-1.519	-1.272	-1.035
MP2 energy[kcal mol ⁻¹]	-1.371	-0.961	-0.654

【参考文献】

- [1] K. Taga, N. Hirabayashi and H. Okabayashi, J. Mol. Struct., 178 (1988) 89.
 [2] H. Oberhammer, J. Mol. Struct., 29 (1975) 370.
 [3] H. Yoshida and M. Tasumi, J. Chem. Phys., 89 (1988) 2803.