

密度汎関数法と振動分光法による一連のクロロ メチルリン酸の液体状態での構造安定性の解析

(名工大院しくみ¹・名工大院おもひ²・広大院理³) ○多賀圭次郎¹・荒川将之¹・
志田典弘²・吉田弘³・大野啓一³・松浦博厚³

【序】リン脂質あるいは核酸のモデル分子として、これまで経験的力場を用いた方法により、P=O 基を有する多くの有機リン酸化合物の基準振動解析が行われてきた。本研究では P=O 基を有する分子のリン酸基周辺の構造安定性についての知見を得るために、一連のクロロメチルリン酸 $\text{Cl}_n(\text{OCH}_3)_{3-n}\text{P}=\text{O}$ ($n=0-3$) を取り上げ、実測スペクトルと理論計算の結果を比較検討した。

【実験と計算】 $\text{Cl}_3\text{P}=\text{O}$ (POCl_3) と $(\text{OCH}_3)_3\text{P}=\text{O}$ (TMPO) は市販品を、 $\text{Cl}_2(\text{OCH}_3)\text{P}=\text{O}$ (MPOCl_2) と $\text{Cl}(\text{OCH}_3)_2\text{P}=\text{O}$ (DMPOCl) は、 POCl_3 とメタノールを用いて合成したものを使用した。一連の化合物の液体及び固体状態のラマンスペクトルを測定し、理論計算は分子組立ソフト(Molda)で作成した分子形データを、Gaussian98 プログラムを用いて密度汎関数法(DFT:B3LYP/6-311+G**レベル)で、真空中の各コンホマーについて構造最適化と基準振動解析を行った。安定に計算されたコンホマーについては、MP2 計算(6-311+G**レベル)も行った。また、 MPOCl_2 については、PCM モデルを用いた液体中のコンホマーについての溶媒効果を計算した。

【結果と考察】 POCl_3 は 1 分子形のみで存在するが、 MPOCl_2 には C-O 軸の回りに、*T* および *G*(=*G*) の 2 種類の分子形が考えられる。 MPOCl_2 については、すでに Urey-Bradley 力場を用いた振動スペクトル解析を報告している¹⁾。Table 1 に、 MPOCl_2 について構造最適化を行った結果の骨格部分の構造パラメータ、エネルギー差ならびに分子全体の双極子モーメントを示す。

Table 1. Skeletal structural parameters (Å and deg), relative energy (kcal mol⁻¹) and dipole moment (Debye) of the *T* and *G* forms of MPOCl_2 .

Structural parameter	Obsd ¹⁾	B3LYP/6-311+G**		MP2/6-311+G**	
		<i>T</i> form	<i>G</i> form	<i>T</i> form	<i>G</i> form
P=O	1.456	1.463	1.469	1.462	1.469
P-OC	1.575	1.586	1.593	1.583	1.589
PO-C	1.431	1.445	1.453	1.440	1.447
P-Cl(o.p.)	1.992	2.057	2.057	2.023	2.028
P-Cl(i.p.)	1.992	2.057	2.032	2.023	2.003
C-O-P	117.8	127.034	120.832	124.859	118.454
O-P=O	119.1	114.750	117.810	115.126	117.782
C-O-P=O	-	180.000	41.558	180.000	42.183
Relative energy	-	0.198	0.000	0.623	0.000
dipole moment	-	4.645	3.112	5.215	3.275

¹⁾ Ref.2

Table 1 より、構造最適化により得られた骨格部分の構造パラメータは気体の電子線回折から求められた実測値²⁾をよく再現していることがわかる。また、分子エネルギーを比較すると、B3LYP、MP2 計算ともに、*G*形が *T*形よりも安定であることがわかる。

一般に理論計算では計算値は実測値に比べて 10%ほど高波数に計算されるので、通常はスケールリングを行って実測値を再現する。本研究の一連の化合物の B3LYP 計算では、P(O)Cl_n 基周辺のグループ振動は実測値に比べて計算値の方が低波数に計算されたが、MP2 計算は実測値をよく再現した。また、構造最適化で得られた力の定数をもとに、分子振動計算プログラム NCTB^{3, 4)}を用いてスペクトルの帰属を行った。Table 2 に低波数領域の MPOCl₂ の実測値と、B3LYP と MP2 の計算値ならびに帰属をあわせて示す。

Table 2. Observed and calculated wavenumbers (cm⁻¹) for MPOCl₂.

Observed		B3LYP		MP2		Assignment
Liquid	Solid	<i>T</i> form	<i>G</i> form	<i>T</i> form	<i>G</i> form	
806m	808w,sh 801m	775	783	803	818	vP-O+vC-O
610vvw,sh	624vvw		585		620	v _a PCl ₂ +r PCl ₂ +t PCl ₂
581vvw,sh	570w	551		587		v _a PCl ₂ +r PCl ₂ +t PCl ₂
546m			522		548	v _s PCl ₂ +δPOCl ₂
517vvs	517vvs	481		508		v _s PCl ₂ +δPOCl ₂
406m	415m	394	385	413	406	w PCl ₂ +δCOP(<i>T</i>), v _s PCl ₂ +δPOCl ₂ (<i>G</i>)
367m	372s	344	354	366	379	r PCl ₂ +t PCl ₂ +v _a PCl ₂ (<i>T</i>), r PCl ₂ +v _a PCl ₂ (<i>G</i>)
358m	358m,sh	337		350		w PCl ₂ +t PCl ₂ +δPOCl ₂
318vw			303		319	w PCl ₂ +t PCl ₂
269w	276m	260	257	272	271	t PCl ₂ (<i>T</i>), t PCl ₂ +δCOP(<i>G</i>)
223w	227w	211		230		s PCl ₂ +t PCl ₂ +w PCl ₂
206w			199		215	s PCl ₂

Table 2 より、MPOCl₂ は既報の結果¹⁾と同様に、液体では *T*形と *G*形が、固体では *T*形のみが存在していることがわかる。また、温度変化の測定より、液体状態では *T*形が安定であることを示した。この結果は、Table 1 の構造最適化による分子エネルギーの結果と異なっている。しかしながら、二つの分子形で双極子モーメントが大きく異なっているので、PCM モデルを用いて液体中の溶媒効果を計算したところ、*T*形が *G*形よりも 0.359 kcal mol⁻¹安定という結果が得られた。このことより、MPOCl₂ は、液体中で双極子相互作用により *T*形が安定化していることがわかる。DMPOCl および TMPO についても同様の考察を行う。

1) K. Taga, N. Hirabayashi and H. Okabayashi, J. Mol. Struct., 178 (1988) 89.

2) H. Oberhammer, J. Mol. Struct., 29 (1975) 370.

3) T. Shimanouchi, Computer Programs for Normal Coordinate Treatment of Polyatomic Molecules, The University of Tokyo, 1968.

4) H. Yoshida and M. Tasumi, J. Chem. Phys., 89 (1988) 2803.