

2P020 一連の部分重水素化ヘキサン酸ナトリウムの振動スペクトル解析

(名工大院工) 加賀啓太, 三島宏之, 山本靖, 多賀圭次郎, 吉田忠義

【目的】両親媒性分子は、溶液中で濃度増加にともなって種々の自己組織化集合体を形成することが知られている。本研究では、両親媒性モデル分子としてヘキサン酸ナトリウム (NaHex) を取り上げ、親分子種(d_0)及び一連の部分重水素化NaHex($6,6,6-d_3$, $5,5-d_2$, $4,4-d_2$, $3,3-d_2$, $2,2-d_2$)について、密度汎関数(DFT)法による基準振動計算を行い、実測値と計算値との比較検討を行うことを目的とする。また、DFT法を用いた計算赤外及びラマンスペクトルと、実測赤外及びラマンスペクトルとの比較検討も行う。

【方法】理論計算は、NaHex- d_0 について分子組み立てソフト(Molda)で平面トランス構造をとるようにデータを作成し、Gaussian98 プログラムを用いてDFT法(B3LYP/6-31G*及びB3LYP/6-311+G**基底)により、一連の化合物について構造最適化及び基準振動計算を行った。

【結果及び考察】図1に、一連のNaHexの $1400 - 1200\text{cm}^{-1}$ 領域の実測固体赤外スペクトルを示す。この領域には、分子内の炭素鎖が平面トランス形をとっている場合、赤外スペクトルにBand Progressionとよばれる一連の等間隔かつ同程度の強度をもつバンドが観測されることが知られている¹⁾。このバンドの数 N は、炭素鎖数 n が偶数の場合は、 $N = n/2$ 、奇数の場合は、 $N = (n+1)/2$ である。図1に見られるように、重水素の位置がカルボキシ基に近くなるほどBand Progressionのバンドの数が減少していき、 $2,2-d_2$ では観測されないことがわかる。

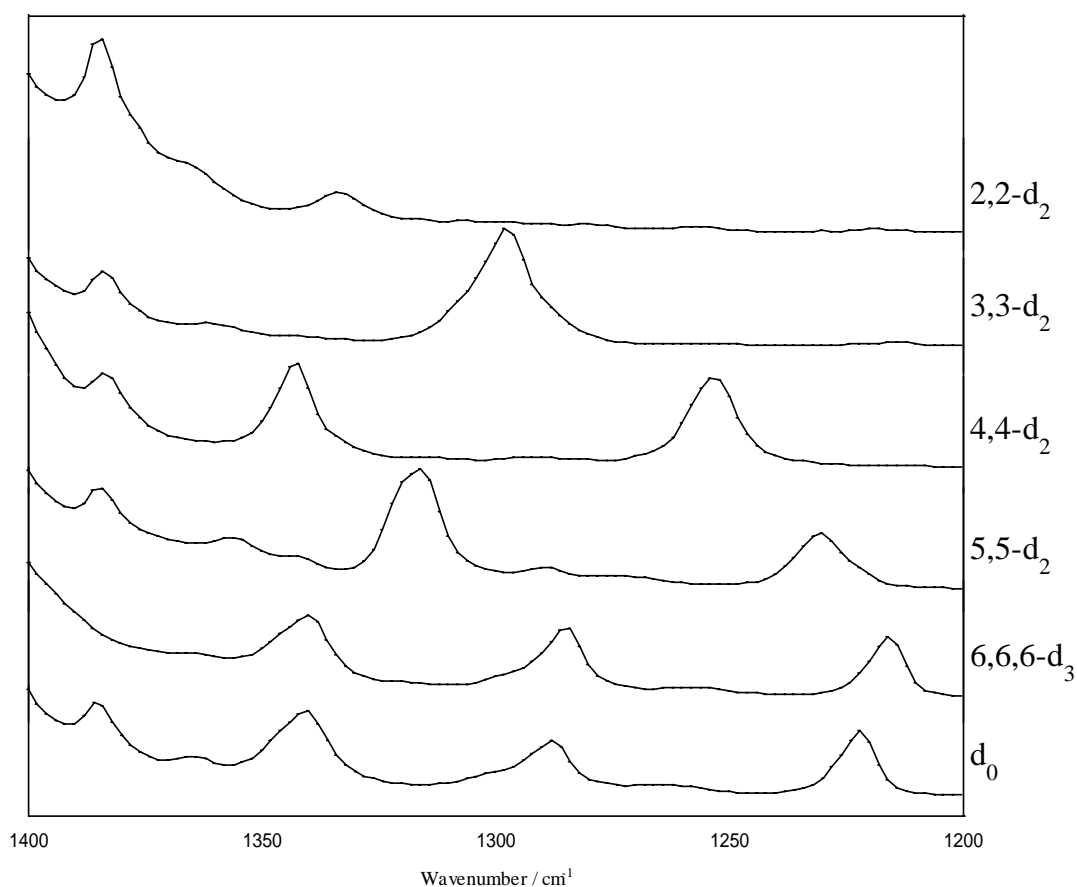


Fig.1 IR spectra of a series of NaHex in the $1400 - 1200\text{ cm}^{-1}$ region

この領域のB3LYP/6-31G*基底による基準振動計算の結果及び帰属をTable 1 に示す。一般に理論計算で得られる計算値は、実測値より約 10% 高波数側に計算されるので、Wavenumber-Linear Scaling(WLS)法²⁾を用いて補正し、実測値の再現を試みた。Table 1 の太字で示したものがBand Progressionに関するバンドであるが、これらのバンドのすべてがCH₂縦ゆれ振動の組み合わせによるという結果が得られた。

また、他の領域についても同様に振動スペクトル解析を行い、実測赤外及びラマンスペクトルと計算赤外及びラマンスペクトルとの比較検討を行う。

Table 1. Observed and calculated wavenumbers (cm⁻¹) for a series of NaHex in the 1400–1200 cm⁻¹ region

d ₀				6,6,6-d ₃					
Observed		6-31G*		Assignment	Observed		6-31G*		Assignment
IR	Raman	Calc.	WLS		IR	Raman	Calc.	WLS	
1385	1382	1443	1391	v _s CO ₂ +δ _s CH ₃ +vC ₂ -C ₁					
		1442	1390	δ _s CH ₃ +v _s CO ₂					
1365		1424	1373	wC ₄ H ₂ +wC ₃ H ₂ +wC ₅ H ₂	1363		1423	1372	wC ₄ H ₂ +wC ₃ H ₂ +wC ₅ H ₂
1341		1395	1346	wC ₃ H ₂ +wC ₅ H ₂	1340		1394	1345	wC ₅ H ₂ +wC ₃ H ₂
1302		1347	1301	tC ₅ H ₂ +tC ₄ H ₂			1345	1299	tC ₄ H ₂ +tC ₅ H ₂
	1298	1338	1293	tC ₃ H ₂ +tC ₄ H ₂		1294	1337	1292	tC ₃ H ₂ +tC ₂ H ₂
1288		1334	1289	wC ₄ H ₂ +wC ₃ H ₂ +wC ₅ H ₂	1285		1329	1284	wC ₂ H ₂ +wC ₅ H ₂ +wC ₄ H ₂
1265	1261	1304	1261	tC ₂ H ₂ +tC ₅ H ₂	1256	1249	1291	1249	tC ₅ H ₂ +tC ₂ H ₂
1222	1225	1261	1221	wC ₃ H ₂ +wC ₂ H ₂ +wC ₄ H ₂	1216	1217	1254	1214	wC ₃ H ₂ +wC ₂ H ₂ +wC ₄ H ₂
1200	1196	1240	1201	v _s CO ₂ +r _s CH ₃ +vC ₂ -C ₁					

5,5-d ₂				4,4-d ₂					
Observed		6-31G*		Assignment	Observed		6-31G*		Assignment
IR	Raman	Calc.	WLS		IR	Raman	Calc.	WLS	
1385	1382	1441	1389	δ _s CH ₃ +v _s CO ₂	1384	1381	1443	1390	v _s CO ₂ +δ _s CH ₃ +vC ₂ -C ₁
		1415	1365	wC ₃ H ₂ +wC ₄ H ₂			1442	1390	δ _s CH ₃ +v _s CO ₂
1356		1363	1316	wC ₄ H ₂ +wC ₂ H ₂	1343		1397	1348	wC ₃ H ₂ +wC ₂ H ₂
1316		1337	1292	tC ₃ H ₂ +tC ₄ H ₂			1385	1336	wC ₅ H ₂
1289	1291	1337	1292	tC ₃ H ₂ +tC ₄ H ₂	1293		1332	1287	tC ₃ H ₂ +tC ₂ H ₂ +tC ₅ H ₂
1275		1314	1271	tC ₄ H ₂ +tC ₂ H ₂		1266	1308	1265	tC ₅ H ₂
1231	1233	1269	1229	wC ₂ H ₂ +wC ₃ H ₂	1253		1292	1250	wC ₂ H ₂ +wC ₃ H ₂

3,3-d ₂				2,2-d ₂					
Observed		6-31G*		Assignment	Observed		6-31G*		Assignment
IR	Raman	Calc.	WLS		IR	Raman	Calc.	WLS	
1384	1382	1441	1389	δ _s CH ₃ +v _s CO ₂	1385	1383	1443	1390	δ _s CH ₃
1362	1366	1415	1365	wC ₃ H ₂ +wC ₄ H ₂			1440	1388	v _s CO ₂ +sCO ₂ +vC ₂ -C ₁
		1344	1299	tC ₅ H ₂ +tC ₄ H ₂	1365		1423	1372	wC ₄ H ₂ +wC ₅ H ₂ +wC ₃ H ₂
1298	1294	1344	1298	wC ₂ H ₂ +wC ₄ H ₂ +wC ₅ H ₂	1334		1384	1336	wC ₃ H ₂ +wC ₅ H ₂
		1334	1289	wC ₂ H ₂ +wC ₄ H ₂ +wC ₅ H ₂	1299	1299	1346	1300	tC ₄ H ₂ +tC ₅ H ₂
1250		1290	1248	tC ₄ H ₂ +tC ₅ H ₂	1281	1281	1326	1282	tC ₃ H ₂ +tC ₅ H ₂
1214	1216	1249	1210	tC ₂ H ₂			1302	1259	wC ₄ H ₂ +wC ₃ H ₂ +wC ₅ H ₂
					1219		1263	1222	tC ₃ H ₂ +r _a CH ₃

1) R.A.Meiklejohn, R.J.Meyer, S.M.Aronovic, H.A.Shuette, V.W.Meloch, Anal.Chem., 29 (1957) 329.

2) H.Yoshida, K.Takeda, J.Okamura, A.Ehara, H.Matsuura, J.Phys.Chem.A, 106 (2002) 3580.