

部分重水素化オクタン酸ナトリウムの振動分光解析

(名工大院工) 吉田鉄平, 加賀啓太, 山本 靖, 多賀圭次郎, 吉田忠義

【目的】 両親媒性分子は、溶液中でその濃度を増加させると、ミセルをはじめとして種々の自己組織化集合体を形成することが知られており、振動スペクトルを用いた構造解析や基準振動解析が多く報告されている。しかしながら、これらの基準振動解析の報告は、ほとんどが経験的力場を用いており、ときには研究者により異なった帰属が報告されている。そこで、本研究では理論的計算のなかでも、特に振動解析に有用である密度汎関数(DFT)法を用いて、両親媒性モデル分子であるオクタン酸ナトリウム(NaOct)の固体状態における基準振動解析を行うことを目的とした。さらに、NaOctの親分子種(d_0)に加えて、一連の部分重水素化物(NaOct-8,8,8- d_3 、-7,7- d_2 、-6,6- d_2 、-5,5- d_2 、-4,4- d_2 、-3,3- d_2 、及び-2,2- d_2)についても同様な解析を行った。また、DFT計算の結果にもとづいたIR及びRamanスペクトルシミュレーションを行い、実測IR及びRamanスペクトルと比較検討した。

【方法】 一連の化合物は、グリニャール法と重水素化リチウムアルミニウム等を用いて合成したものを使用した。一連の化合物の構造最適化及び分子エネルギー計算は、Gaussian 03プログラムを用いてDFT計算(B3LYP/6-31G*及び6-311+G**基底)により行い、得られた計算値のスケージングは、Wavenumber-Linear Scaling(WLS)法¹⁾を用いた。また、DFT計算で得られた最適化構造と力の定数を用いて基準振動計算を行い、それぞれの振動数のポテンシャルエネルギー分布(PED)を得た。スペクトルシミュレーションは、DFT計算で得られたIR intensityとRaman activityを用い、Lorentz関数(半値幅 10cm^{-1})で行った。

【結果及び考察】 Fig. 1 に、一連のNaOctの $1400\text{--}1200\text{cm}^{-1}$ 領域の実測IRスペクトルを示す。飽和脂肪酸塩では、アルキル鎖が平面トランス形をとっている場合、IRスペクトルのこの領域には、Band Progressionとよばれる一連の等間隔で同程度の強度をもつバンドが現れ、これらは CH_2 縦ゆれ振動の組み合わせによると考えられている。このBand Progressionのバンド

の数 N は、飽和脂肪酸の炭素数 n が偶数の場合は $[N=n/2]$ 、奇数の場合は $[N=(n+1)/2]$ である²⁾。

ところで、一連のNaOct化合物では、重水素化された基の位置が末端カルボキシル基に近くなるほどBand Progressionのバンドの数が減少し、2,2- d_2 では観測されていない(Fig. 1)。

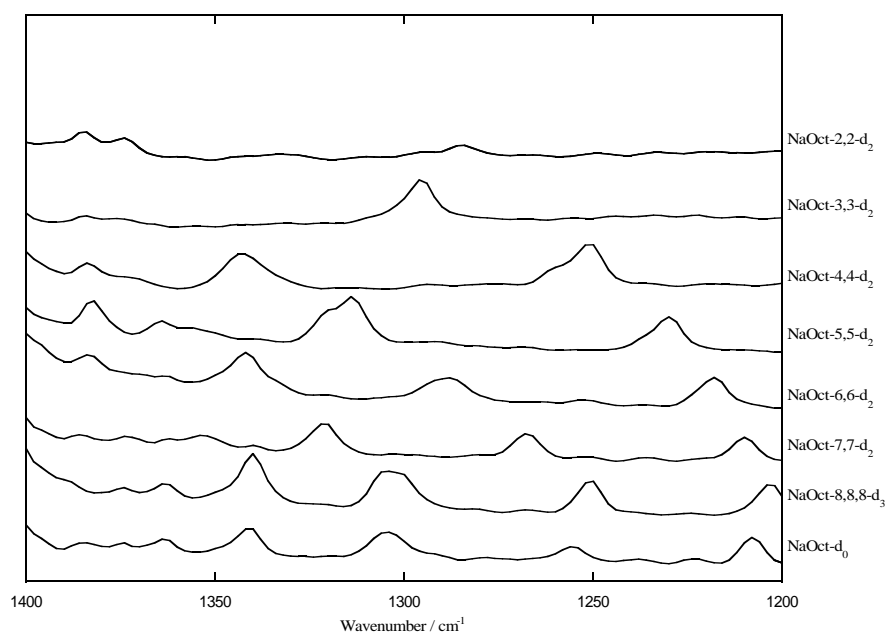


Fig. 1. Observed IR spectra for a series of NaOct in the $1400\text{--}1200\text{cm}^{-1}$ region.

上で述べた飽和脂肪酸の炭素数 n の偶数則と奇数則を参考にすると、バンドの数 N は、重水素化された基の隣のメチレン基から末端カルボキシル基炭素までの炭素数に依存していることがわかった。したがって、NaOct- d_0 は偶数則から4本、また、NaOct-8,8,8- d_3 は奇数則から4本、同様にNaOct-7,7- d_2 とNaOct-6,6- d_2 は3本、NaOct-5,5- d_2 とNaOct-4,4- d_2 は2本、NaOct-3,3- d_2 は1本、そしてNaOct-2,2- d_2 はメチレン基がないので0本であり、Fig. 1はこれらのことを支持している。

Fig. 2には、DFT計算(B3LYP/6-31G*)で得られたIR intensityと、WLS法で得られた波数をもとにした1400-1200 cm^{-1} の領域の計算IRスペクトルを示したが、計算スペクトルは実測スペクトルをよく

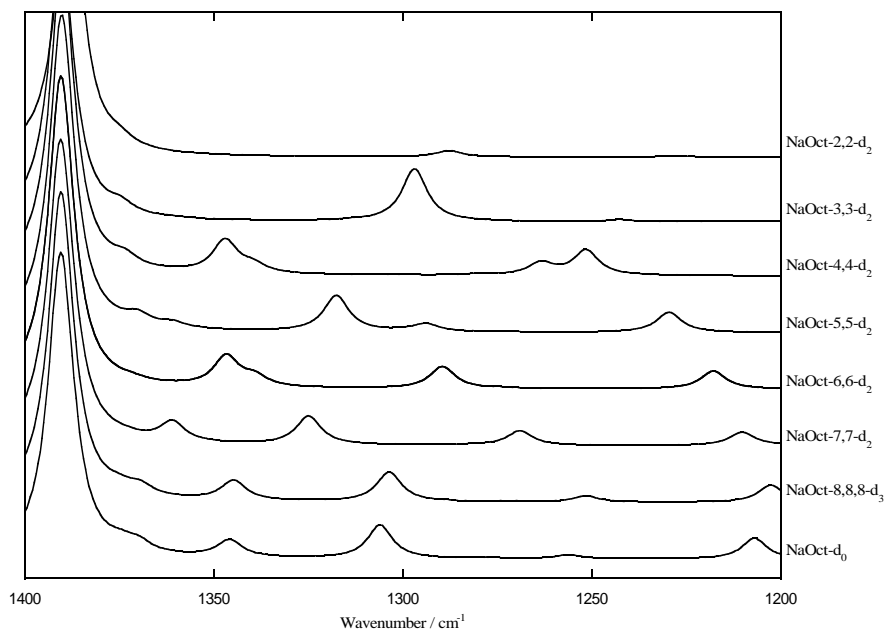


Fig. 2. Calculated IR spectra for a series of NaOct in the 1400–1200 cm^{-1} region.

再現していることがわかる。しかしながら、Fig. 2では、1380 cm^{-1} 付近に強いバンドが現れているが、これらのバンドは、実測のFig. 1では観測されていない。PEDよりこれらのバンドは CO_2 対称伸縮振動に帰属されたが、実測ではこれらのバンドは1420 cm^{-1} 付近に現れており、WLS法では CO_2 対称伸縮、及び逆対称伸縮振動をよく再現していないことがわかる。

また、Band Progressionに関する振動モードについてPEDを見てみると、Band Progressionのすべてが CH_2 縦ゆれ振動の組み合わせによるという結果が明らかになった。Fig. 3に、NaOct- d_0 のBand Progression(4本のバンド)の高波数(1340 cm^{-1})と低波数(1208 cm^{-1})のバンドの各メチレン基の振動を矢印で表した。Fig. 3に見られるように、1208 cm^{-1} のバンドはすべてのメチレン基の振動が同一方向(1組)に、1340 cm^{-1} のバンドは交互(4組)に振動しており、4本のバンドの振動の方向の組が、低波数のバンドから高波数のバンドに向かって順を追って増加していることがわかった。他の領域の解析結果についても報告する。

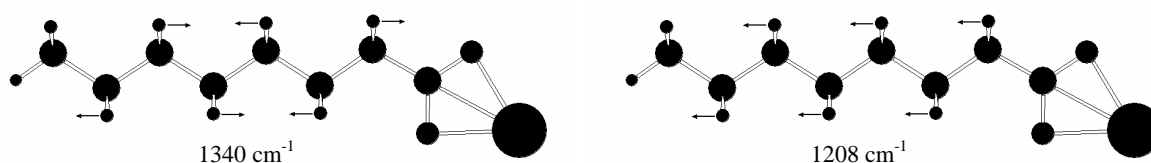


Fig. 3. Vibrational modes of the highest and the lowest band in the band progression.

- 1) H.Yoshida, K.Takeda, J.Okamura, A.Ehara, H.Matsuura, J.Phys.Chem.A, 106 (2002) 3580.
- 2) R.A.Meiklejohn, R.J.Meyer, S.M.Aronovic, H.A.Shuette, V.W.Meloch, Anal.Chem., 29 (1957) 329.