

酒石酸イオンとコハク酸イオンのMP2計算による配座解析

(愛知県立大学情報科学部) ○田浦俊明、須山健、梶田典子

【序論】

生体内で重要な役割を演じているリンゴ酸やアスパラギン酸のようなコハク酸の置換体には数種類の回転異性体が存在する。リンゴ酸とアスパラギン酸については、異性体の存在比はプロトンNMRのスペクトル解析によって求めることができる。前回の討論会では、MP2とDFT計算によって得られた各回転異性体のエネルギーが、スペクトル解析で得られた異性体の存在比を比較的良好に再現するという報告を行なった。今回は、NMRでは存在比が求まりにくいコハク酸と酒石酸のジアニオンについてMP2計算による構造の最適化とエネルギー計算を行った。得られた各回転異性体のエネルギーの値から異性体の存在比を求め、実験から得られた結果と比較した。実験的には分子認識試薬による回転異性体の構造認識の解析から存在比を推定することができる¹⁾。

【方法】

量子化学計算には Gaussian 社の Gaussian03 プログラムパッケージを用いた。GaussView で作成した初期構造に対して MP2/6-31G(d) レベルでの構造最適化を行った。コハク酸イオンと酒石酸イオンにはカルボキシル基とその他の置換基の相対位置によって 2 種類から 3 種類の回転異性体が生ずる。構造最適化はそれぞれの異性体について行った。また、コハク酸イオンについては 6-311++G(d,p) など数種の基底系を用いて構造最適化を行い、酒石酸イオンについては 6-31G(d) で最適化した構造に対して 6-311++G(d,p) などいくつか異なったレベルの基底系を用いてエネルギーの計算を行った。水溶液中での最適化計算には分極連続体モデル (IEFPCM) を使った。

尚、計算は CPU が Pentium 4 の Windows マシンで実行した。

【結果と考察】

コハク酸についてジアニオンの回転異性体を図 1 に示す。1 はカルボキシル基が互いに 60 度の位置 (ゴーシュ位) にあり、2 は 180 度の位置 (トランス位) にある。この構造に対して

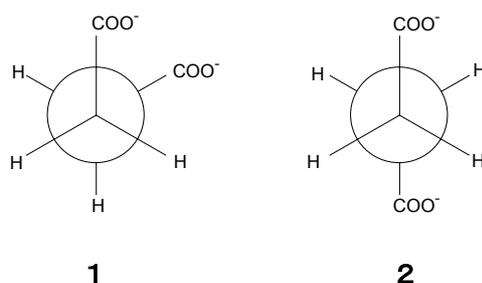


図 1

座標の最適化を行った。基底系に 6-31G(d) を用いた場合、両異性体ともエネルギーは拮抗してい

