

3A01

一連の直鎖脂肪酸 Na 塩の MP2 及び DFT 計算

(名工大院工) 多賀圭次郎・山本 靖・吉田鉄平・加賀啓太

【序】生体関連分子のモデル分子として、直鎖脂肪酸塩の実験的な振動スペクトル解析はこれまで数多く報告されているが、基準振動解析に関してはほとんど報告されていない。報告例も経験的力場を用いたものばかりで、また、バンドの帰属も使用する力場によりかなり異なっている。一方、理論的計算を用いた基準振動解析の報告はまったく行われていない。その理由としては、理論的計算においては、計算法の選択、基底関数の選択、計算値のスケーリング因子の選択など、確立すべき問題が多く含まれているためである。そこで本研究では、一連の直鎖脂肪酸 Na 塩に着目し、密度汎関数(DFT)法と MP2 法を用いて上に述べた問題点を明らかにし、実測スペクトルを再現するための種々の基礎的知見を得ることを目的とした。

【実験と計算】一連の脂肪酸ナトリウム塩[CH₃(CH₂)_{n-2}COONa: n= 3-18]は、市販の脂肪酸を NaOH 水溶液で中和・再結晶し、得られた化合物の固体状態の赤外及びラマンスペクトルを測定した。理論的計算は、Gaussian03 を用いて、種々の基底関数を用いた DFT (B3LYP) 計算及び基準振動解析を行った。MP2 法については、6-31G(d)基底をもとに計算を行ったが、計算機の性能により、炭素数 9 [CH₃(CH₂)_{n-2}COONa: n= 3-9]までの分子についてのみ振動解析を行った。

【結果と考察】図1にオクタン酸 Na (C8) について、種々の基底関数を用いて DFT 法で得られた計算赤外スペクトルを示す。理論的計算による基準振動解析においては、一般に計算値は実測値よりも約 10%ほど高波数側に計算されるので、計算値のスケーリングを行うのが通例である。

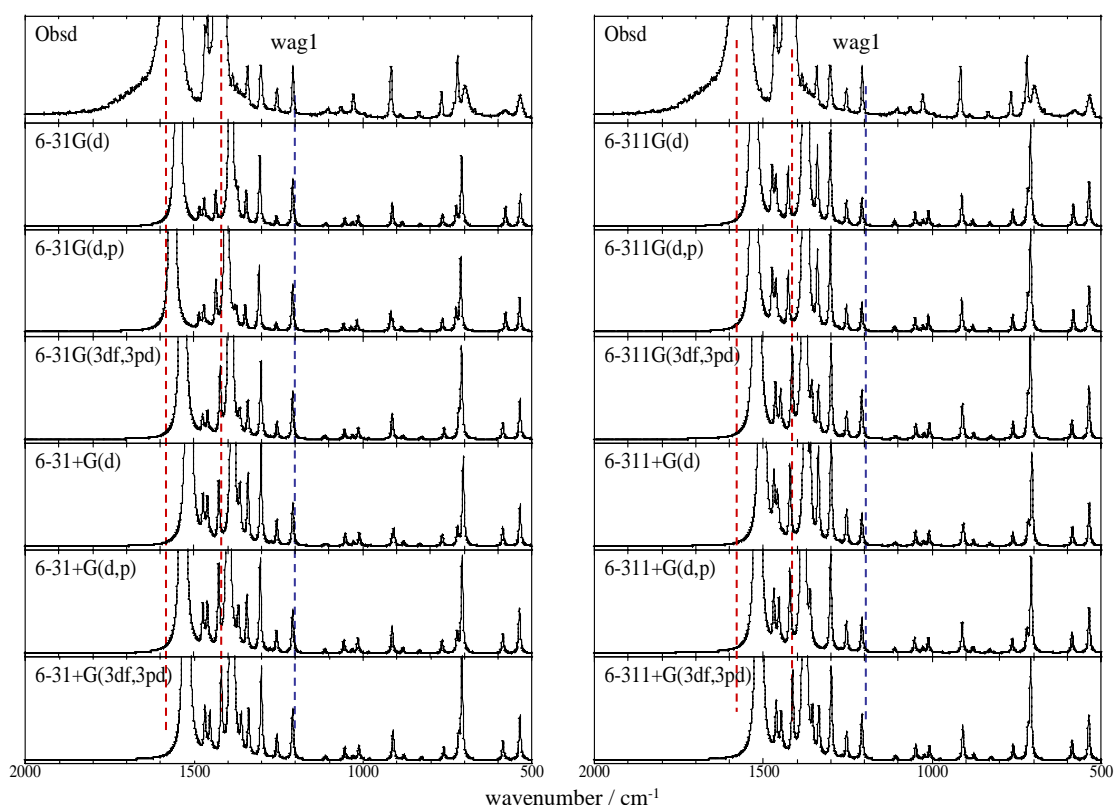


Fig.1. Observed and calculated IR spectra using various basis sets for C8 below 2000 cm⁻¹.

図1は、C8の 1208 cm^{-1} のバンド(wag1)をキーバンドとして、波数線形スケーリング(WLS)法を用いて単一のスケーリング因子でスケーリングを行ったものである。

初めに最も基礎的な6-31G(d)法により得られた計算値は、COO対称及び逆対称伸縮振動のみが同じスケーリング因子で実測を再現できず、別のスケーリング因子を使用する必要があった。そこで、同じ波数領域に異なるスケーリング因子を使用することを避けるために、図1に示すように、いろいろな基底関数を用いたDFT計算を行って、スペクトルシミュレーションを試みた。その結果、6-31G(d,p)基底のみが、wag1とCOO特性振動を単一のスケーリング因子で実測スペクトルをほぼ再現することがわかった(図1の赤二重丸)。半値幅については、 6 cm^{-1} が最適である結果が得られたので、一連の化合物について、6-31G(d,p)基底と半値幅 6 cm^{-1} を用いて系統的な計算を行った。しかしながら、バンドプログレッションに関しては、 1208 cm^{-1} (wag1)の隣の 1237 cm^{-1} (wag2)の強度は大きな基底関数を使用した方が実測値をよく再現しており、6-31G(d,p)法は強度に関する再現性はあまりよくない。そこで、強度をよく再現するといわれるMP2法を用いて基準振動解析を行った。

図2に炭素数3から9までの一連の化合物の実測赤外及びMP2/6-31G(d)法を用いた計算赤外スペクトルを示す。スケーリングに使用したキーバンドは、それぞれの化合物のバンドプログレッションのwag1のバンドである。MP2/6-31G(d)法では、単一のスケーリング因子を用いたWLS法で実測スペクトルをよく再現しており、また、バンドプログレッションの強度もDFT法に比べてよりよい結果を示している。現在、炭素数10以上の高級直鎖脂肪酸Na塩について、数値計算法を用いた基準振動解析を行っている。

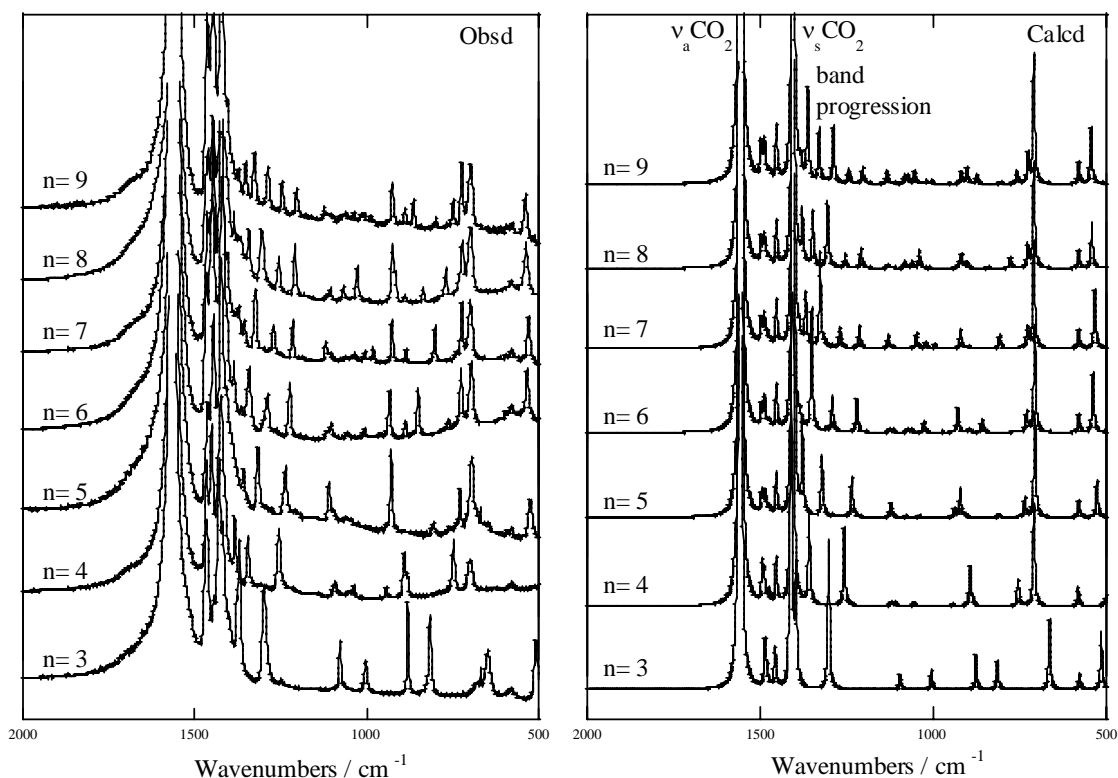


Fig. 2. Observed and calculated [MP2/6-31G(d)] IR spectra below 2000 cm^{-1} .