

NMR スペクトルの Scaling Factor

○渡辺昭敬¹ 安田圭祐²

¹神戸高専 応用化学科 (〒651-2194 神戸市西区学園東町8-3)

²神戸高専 専攻科 応用化学専攻 (同上)

【緒言】

コンピュータの計算処理能力の飛躍的な向上や優れた近似法の出現により、分子のエネルギー、構造、熱力学的性質などに関する種々の分子定数は量子化学計算を用いて、容易に予測できるようになり、多岐の分野に渡って活用されている。しかし、計算結果には近似による誤差を含むため、単純に実験結果と計算結果を比較することは難しい。それ故に誤差を補正して計算結果と実験結果との比較をするためにスケール因子が用いられている。振動数計算を予測するためのスケール因子は、代表的な計算方法と基底関数の組み合わせについて報告されているが、NMR の化学シフトに関してのスケール因子は求まっていない。そこで本研究では量子化学計算により NMR のスペクトル予測のためのスケール因子の決定を行なった。

【計算方法】

分子の化学シフトの予測には Gaussian98 を用いた。計算法として Hartree-Fock 法と Becke 型パラメーター密度汎関数法 (B3LYP 法) の 2 種に注目し、基底関数との組み合わせは HF/3-21G, B3LYP/6-31G**, B3LYP/LanL2DZ の 3 種類とした。各計算法における、TMS との磁気テンソルの差から、それぞれ ¹H-NMR, ¹³C-NMR における化学シフトを求めた。文献値との比を Scaling Factor として、種々の化合物について、値を求め、算術平均で Scaling Factor の計算値を求めた。

【結果】

約 900 種の分子種の計算の結果より、各計算方法ごとに、誤差 10% 以内の NMR の化学シフトのスケール因子を決定した (表参照)。B3LYP/6-31G** の組み合わせでは、最も誤差の少ないスケール因子を求めることができた。OH や NH など水素結合や分極している化合物についてのスケール因子は誤差が大きいものとなった。これは、本研究では溶媒分子の存在を考慮していないためであり、溶媒効果の予想される分子については本研究では除外した。更にスケール因子の結合状態による依存性の有無を調べた。結合状態別にスケール因子を決定すると、2 重結合の方が 1 重結合よりも誤差が小さくなるなどの傾向が見られた。これは、電子密度と結合の強さにより 2 重結合の方が構造にぶれがないものだと考えられるためである。詳細な分析結果については当日発表する予定である。

表 各計算方法におけるスケール因子

| 計算方法 | | Sample 数 | スケール因子 | 誤差 |
|---------------|---------------------|----------|--------|-------|
| HF/3-21G | ¹ H-NMR | 1399 | 0.976 | 0.093 |
| | ¹³ C-NMR | 1268 | 1.090 | 0.095 |
| B3LYP/6-31G** | ¹ H-NMR | 1378 | 1.018 | 0.073 |
| | ¹³ C-NMR | 1189 | 1.023 | 0.075 |
| B3LYP/LanL2DZ | ¹ H-NMR | 1281 | 0.963 | 0.076 |
| | ¹³ C-NMR | 1140 | 0.910 | 0.095 |