

NMR スペクトルの Scaling Factor

渡辺 昭敬

神戸市立工業高等専門学校 応用化学科 (〒651-2194 神戸市西区学園東町 8-3)

1.緒言

量子化学計算により分子の振動数を予測する際に、用いた計算方法に対応した振動数スケール因子(Scaling Factor)を用いることがある。振動スペクトルの予測に役立つ Scaling Factor は各種報告されているが、NMR の化学シフトに関する報告例はあまりない。そこで本研究では NMR の化学シフトにおける Scaling Factor をいくつかの計算方法について決定した。

2.実験

量子化学計算に使用するソフトウェアは Gaussian98 並びに Gaussian03 を用いた。計算は Hartree-Fock 法(HF)と、Becke-型パラメーター密度汎関数法(B3LYP)を使用した。また基底関数については HF には 3-21G を、B3LYP には 6-31G**と LanL2DZ を用いた。NMR の化学シフトについては、TMS と対象分子の磁気遮蔽定数を計算して両者の差から値を決定した。文献値と計算結果の比を個々の分子の各原子について求め、加算平均した結果をスケール因子とした。この際、実験値の化学シフトは溶媒の効果が含まれている場合があるが、溶媒を特に指定せずに真空中で計算して、溶媒効果も含めた scaling factor とした。

3.結果・考察

Table 1 に各計算方法におけるスケール因子の値を示す。各計算方法についてそれぞれ 1000 種類以上のデータを計算し、スケール因子を決定した。Table 1 の結果においては誤差(標準偏差)が大きい、Table 2 に示したように分子中の官能基や多重結合別などに分類することで、標準偏差が小さくなるものもあることがわかった。また、OH 基などの極性のある分子に特長が有り、これらについては溶媒中での計算が必要と考えられる。

Table 1. 各計算方法におけるスケール因子

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

Table 2. 結合状態別スケール因子
(HF/3-21G, ¹H-NMR)

結合状態別	point	スケール因子	誤差
全体	1399	0.976	0.093
1 重結合	531	1.007	0.131
2 重結合	865	0.958	0.051
3 重結合	3	0.860	0.022
芳香環	783	0.957	0.050
直鎖(1 重結合)	299	0.991	0.145
直鎖(2 重結合)	26	0.940	0.053
X-CH	28	1.172	0.188