

4P125

溶媒効果を考慮に入れた多成分系密度汎関数法による 化学シフト・同位体シフト計算の精度検証および解析

(横浜市立大学) ○兼松佑典, 立川仁典

Accuracy check and analysis on chemical shifts and isotope shifts calculated
by multi-component density functional theory with taking into account of solvent effect
(Yokohama City University) ○Yusuke Kanematsu, Masanori Tachikawa

【序論】 NMR 化学シフトは分子の構造や化学的活性に関する情報を含む最も重要な分子物性の一つである。特に同位体置換によって生じる化学シフトの変化分である NMR 同位体シフトは、原子核のおかれた化学的環境をより詳細に理解するために有用であり、これまでに多くの分子に対してその実験値が報告されている。量子化学計算による NMR 同位体シフトの理論的予測もこれまでにいくつか報告されているが、未だその手法として確立したものは存在していない。そこで我々は、NMR 化学シフトおよび同位体シフトの高精度計算手法の確立を目標として、核の量子効果と溶媒効果を併せて考慮できる MC_DFT-PCM (多成分系密度汎関数法[1]-分極連続体モデル[2]) を開発し、NMR 化学シフト・同位体シフトの計算と解析、および計算精度向上のための実装を行った。

【計算詳細】 MC_DFT-PCM により電子と同位体置換する軽/重水素を量的に取り扱い、化学シフト・同位体シフトの計算を行った。対象とする分子には、分子内水素結合を有し、大きな同位体シフトの実験値[3]が報告されている picolinic acid N-oxide (PANO, 図1) を採用した。電子の汎関数には B3LYP を用いた。電子の基底系に 6-311++G(2d,2p), 核の基底系に 1s ガウス型関数を用いた。溶媒効果計算には IEFPCM 法を、遮蔽定数計算には CSGT 法をそれぞれ採用した。

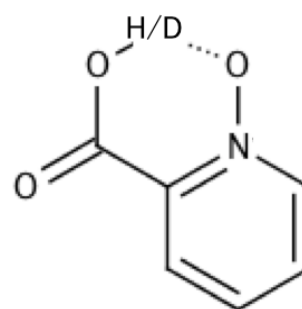


図1 picolinic acid N-oxide (PANO)

【結果】 気相、クロロホルム溶液中、およびアセトニトリル溶液中の PANO の H/D 同位体の NMR 化学シフト、および一次の同位体シフト(同位体置換部位は図1中に表記)を表1に示す。また各最適構造における O-H/D 結合距離を表2に示す。

表1より、気相中よりも溶液中の方がより大きな化学シフトが見られ、溶媒効果により化学シフトが増大することが分かる。次に、核の量子性を考慮しない DFT 計算で

は化学シフトを過小評価するが、核の量子性を考慮に入れた MC_DFT 計算では、それぞれの溶媒における化学シフトと同位体シフトの実験値を良く再現していることがわかる。一方、先行研究で行われた 2次元の部分振動のシュレディンガー方程式を解く方法 (2D-SE) による計算結果では、クロロホルム溶液中での同位体シフトがアセトニトリル溶液中での値を上回っており、定性的にも誤った傾向を示している。MC_DFT-PCM 法を用いて核の量子効果と溶媒効果を併せて考慮することで、より精度良く NMR 化学シフト・同位体シフトを予測できることが示唆された。

表 2 からは、O-H 結合距離の方がより核の量子効果が小さな O-D よりも長く、核の量子効果が結合伸長に寄与することが分かる。また、気相、クロロホルム溶液、アセトニトリル溶液と周囲環境の誘電率が高くなるにつれて結合距離が長くなり、溶媒の分極電荷もまた結合を伸長させる寄与を有することが見て取れる。さらに表 2 に見られる結合長の大小と表 1 の化学シフトの大小は相関しており、核の量子効果と溶媒効果が O-H(D)結合距離の変化を介して同位体シフトの値に影響していることを示唆している。

表 1 PANOの水素結合に関与する軽水素の化学シフト ($\delta(\text{H})$) および重水素置換に伴う一次の同位体シフト ($\Delta = \delta(\text{H}) - \delta(\text{D})$) の計算値および実験値 [ppm]

	gas		chloroform		acetonitrile	
	$\delta(\text{H})$	Δ	$\delta(\text{H})$	Δ	$\delta(\text{H})$	Δ
DFT	14.970		16.121		16.597	
MC_DFT	16.578	0.526	17.866	0.417	18.531	0.557
2D-SE[3]			18.497	0.631	19.079	0.509
exptl.[3]			17.895	0.476	18.569	0.781

表 2 PANOの水素結合に関与するO-H(D)結合距離の計算値 [\AA]

	gas	chloroform	acetonitrile
DFT	1.007	1.017	1.022
MC_DFT(D体)	1.036	1.052	1.056
MC_DFT(H体)	1.049	1.066	1.074

【参考文献】

- [1] T. Udagawa, M. Tachikawa, *J. Chem. Phys.*, 2006, 125, 244105.
- [2] M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, V. Barone, *J. Chem. Phys.* 2002, 117, 43.
- [3] J. Stare, A. Jezierska, G. Ambrozic, I. J. Kosir, J. Kidric, A. Koll, J. Mavri, D. Hadzi, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 4437.