

水素結合を含む複合体[A--H--X]における核磁気共鳴化学シフト に対する溶媒・温度効果

(¹RIST 神戸センター; ²原子力機構)

太田幸宏¹, 志賀基之²

核磁気共鳴 (NMR) は、構造探索計算の結果を実験と比較するため有力な手がかりを与える。特に、NMR 遮蔽定数における化学シフトは、構造変化に付随する電子状態の差異に対して鋭敏な依存性を示すため重要である[1]。本発表では、溶媒の極性と温度の変化が化学シフトに与える影響を理論的に調べ、水素結合を含む複合体における NMR 実験の結果[2]について考察する。

溶液中の水素結合を含む複合体は、プロトン配置が周辺環境に応じて容易に変動するため、構造的に柔軟である。その構造は様々な化学反応において重要な役割を果たすため、理論と実験の両面から活発な研究が行われている。Koeppelら[2]は、紫外/可視光領域分光法と NMR 分光法を組み合わせた実験により、PYP 中で典型的なアニオンの複合体、[A--H--X] (AH: フェノール、HX: カルボン酸/無機酸)を調べた。特に、温度制御により溶媒誘電率を変化させて化学シフトを測定することで、誘電率の減少に伴い H が X 側に移動することを観測した。これは水溶液中とは対照的な挙動と言える。こうした観測結果に基づき、溶媒極性に応じたプロトン移動のシナリオが提案された。

提案されたシナリオを検証すべく、実験で最小の系、ジクロロ酢酸-塩素イオン複合体 (A=CHCl₂COO, X=Cl) について、NMR 遮蔽テンソルを GAUSSIAN 09 [3]により計算する。化学シフト評価の参照値として TMS に対する計算値を用いる。溶媒効果は polarizable continuum model で扱い、実験にあわせて誘電率を変化させる。実験設定に誘電率に加え温度という軸があることに着目する。そこで、基準振動方向の変位に対する NMR 遮蔽テンソルの変化を評価することで、調和近似の範囲で温度依存性(振動補正)を考慮する。構造最適化を MP2/6-31G**レベルで実施し、基底関数を 6-31++G**、6-311++G**、aug-cc-pVTZ と変え、化学シフトを評価する (aug-cc-pVTZ のみ B3LYP、残りは MP2)。計算の結果、振動補正なしで、実験におけるプロトン化学シフトの誘電率依存性を、基底関数に依らず定性的に再現した。加えて、原子間距離と bond order の解析から、誘電率の減少に伴う Cl⁻イオン側へのプロトン移動を確認した。こうして、上記シナリオと無矛盾な結果を見出した。しかし、6-31G**で 1.4 ppm、6-311++G**で 0.6 ppm 程度の定量的な差異が見られた。興味深いことに、この差異は振動補正により軽減することがわかった。講演では、より大きな系や温度効果における非調和補正に関する結果についても報告したい。

[1] F. A. A. Mulder and M. Filatov, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, 39, 578-590.

[2] B. Koeppel *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135, 7533-7566.

[3] M. J. Frisch *et al.*, Gaussian09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.