

分子の伸縮振動モードの振動数と NMR化学シフトに対する水素結合の効果の解析

○鳥居 肇

静岡大教育

torii.hajime@shizuoka.ac.jp

分子振動モードの中に、溶媒などとの分子間相互作用による振動数の変化が顕著なものが少なからず存在することは、昨年の討論会でも述べたところであるが、分子間相互作用による影響は、振動スペクトル上だけでなく NMR 化学シフトにも見られることが知られている。例えば、ニトリル化合物の $C\equiv N$ の ^{13}C NMR 化学シフトに溶媒効果が見られるが、これが溶媒からの反作用電場との静電相互作用によるものであるという議論がなされている。実際、

この ^{13}C NMR 化学シフトの変化は、非プロトン性極性溶媒中では $C\equiv N$ 伸縮の振動数の変化と良い相関を示す。一方、水などの水素結合性溶媒中での $C\equiv N$ 伸縮の振動数は、その相関とは系統的なズレを示すため、これは水素結合の、静電相互作用とは別の何らかの効果によるものであると議論されている。しかし、我々の最近の理論解析の結果 [1] では、水分子との水素結合形成による $C\equiv N$ 伸縮振動数の変化は、注意深く構築した静電相互作用モデルで記述できることが明らかとなっている。本研究は、これらの点を整理し、伸縮振動の振動数と ^{13}C NMR 化学シフトの変化に対する分子間静電相互作用の寄与を理論的に検討することを目的とした。

分子配置をさまざまにとった $CH_3CN...H_2O$ の会合体 [1] の $C\equiv N$ 伸縮振動数と ^{13}C NMR 化学シフトの相関を B3LYP/6-31+G(2df,p) レベルで計算したところ、非プロトン性極性溶媒を PCM モデルで表現したケースと比べて系統的なズレを示した。水分子を原子上点電荷の集合で置換しても、類似した系統的ズレを示すことから、これは静電相互作用がどの程度局所的であるかによるものと示唆される。電子密度の変化を計算すると、 $C\equiv N$ 結合上付近の特徴に違いが見られることから (図 1)、これが $C\equiv N$ 伸縮振動数と ^{13}C NMR 化学シフトの相関の相違に関係していると推察される。

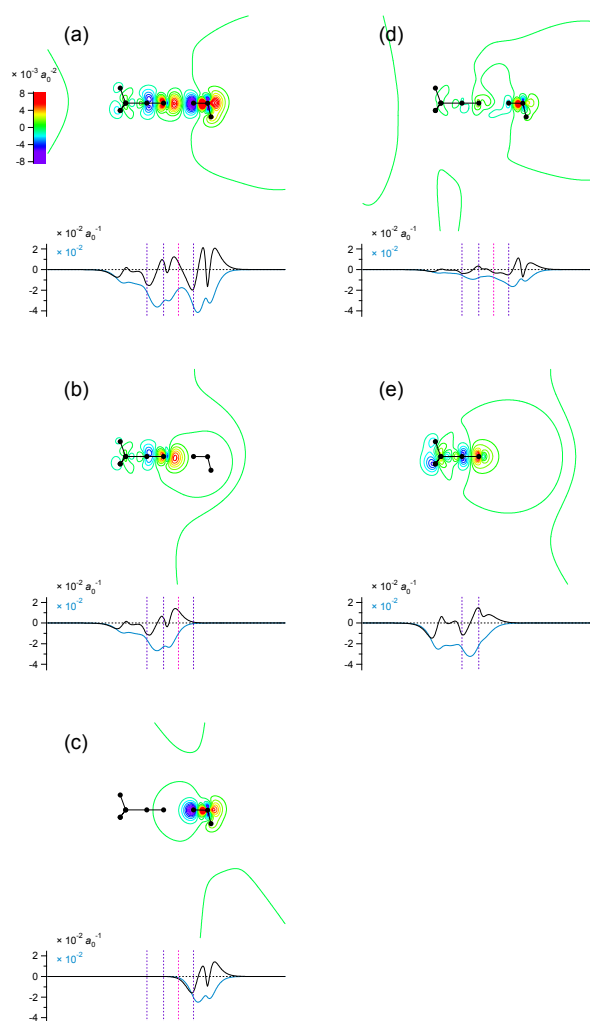


図 1 : (a) $CH_3CN...H_2O$ の会合体形成による電子密度変化, (b,c) 一方の分子を原子上点電荷の集合で置換したもの, (d) a – (b + c) の結果, (e) CH_3CN の $C\equiv N$ 方向に 0.005 au の一様電場を掛けることによる電子密度変化。B3LYP/6-31+G(2df,p) レベルでの計算による。

[1] H. Torii and S. Noge, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 10081–10096 (2016).