

液相と固相の Picolinic acid N-oxide に現れる H/D 同位体効果の理論解析

兼松佑典（広市大院情報）

picolinic acid N-oxide (PANO, 図 1) は、分子内に短距離水素結合と芳香環とを併せ持つ小分子である。水素結合中の軽水素を重水素に置換することにより芳香環の ^{13}C NMR において強い二次の H/D 同位体シフトが現れることから¹、水素結合中の水素と π 電子の挙動が相関していることが期待される。本研究では、水素原子核の量子性が PANO の構造パラメータと NMR 化学シフトに与える影響を多成分系密度汎関数 (MC_DFT) 法によって計算し、実験値との比較を行った。

表 1 に気相及び結晶中の PANO の OH 結合長の計算値と実験値を示す。ここで R_{eq} は DFT で計算した平衡結合長であり、 $\langle R \rangle_{\text{H}}$ は MC_DFT で計算した振動平均結合長である。気相と結晶の平衡長の比較から、結晶のパッキングの効果によって OH 結合長がわずかに伸長することがわかる。さらに MC_DFT によって水素原子核の量子効果を併せて取り込むことでさらに結合伸長が起き、実験値に近い値が得られた。当日は NMR の解析結果についても報告する。

[1] J. Stare, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 4437-4443 (2004)

[2] T. Steiner, Unpublished work.

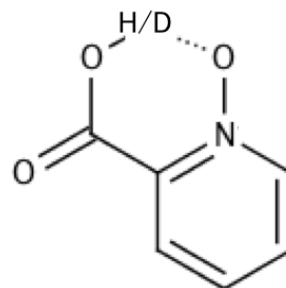


図 1 picolinic acid N-oxide (PANO)

表 1 気相、および結晶中の OH 結合長の計算値と計算値 [Å]

Gas	$R(\text{OH})_{\text{eq}}$	1.02
	$\langle R(\text{OH}) \rangle_{\text{H}}$	1.04
Crystal (PBC)	$\langle R(\text{OH}) \rangle_{\text{H}}$	1.08
	$R(\text{OH})_{\text{exptl.}}$	1.09