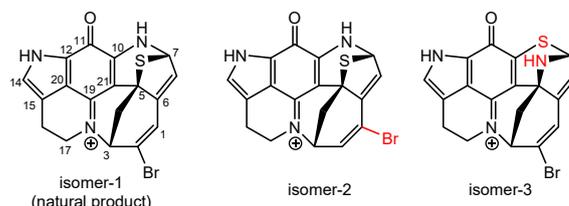


計算結果の補正

Spartan で ω B97X-D/6-31G*, 或いは B3LYP/6-31G* を用いた場合は、汎関数の特性に由来する誤差を補正して出力されます。しかし、それ以外の組み合わせを用いた場合や他のソフトウェアを用いた場合は、実験値と計算値を使用して補正化学シフト(scaled shift, δ_{scaled})を求める必要があります。Spartan の NMR プロトコルを利用した場合は、計算後 5 つのパラメータで補正しているため、以下の補正は必要ありません。

ここでは Aleutianamine (Hamman ら、JACS, 2019, 4338) を例に説明します。彼らは 3 候補化合物を mPW1PW91/6-311+G(d,p), PCM in DMSO により計算、得られた化学シフトに変換したデータが下のようになります。



(1) それぞれの異性体ごとに、近似直線の切片と傾きを得ます。isomer-1 の傾き切片をエクセル求める場合、

=SLOPE(列 2,列 3)、=INTERCEPT(列 2,列 3)

となります。

(2) 求めたで切片と傾きを用いて化学シフトを補正します。isomer-1 の傾き切片をエクセル求める場合、

=(傾き)*(オリジナルの化学シフト)+(切片)

です。(1)で求めた傾きの基準が逆の場合、切片の符号が逆転し、傾きは逆数になります。間違っていると困るので、新たに得た化学シフトと実験値の傾きと切片を再計算してそれぞれ 1.0、0.0 に限りなく近いことを確認しました。論文では小数点 2 桁で化学シフトが記載されていましたが、実験値に合わせました。

1 position	2 experimental	4 出力された化学シフト			7 補正した化学シフト		
		3 isomer-1	isomer-2	5 isomer-3	6 isomer-1	isomer-2	8 isomer-3
1	128.4	142.47	146.2	144.87	134.3	137.8	133.4
2	117.2	137.57	134.36	137.17	129.6	126.5	126.0
3	62.8	67.36	61.16	68.68	61.7	56.7	61.0
4	31.1	34.75	33.31	36.00	30.2	30.1	30.0
5	48.7	56.74	59.42	58.53	51.5	55.0	51.4
6	141.2	148.94	149.04	145.39	140.6	140.5	133.8
7	111.9	118.53	120.99	118.72	111.2	113.8	108.5
8	64.4	71.03	69.48	79.01	65.3	64.6	70.8
10	140.9	144.76	144.35	163.08	136.5	136.0	150.6
11	167.9	172.11	172.08	174.54	163.0	162.5	161.5
12	124.5	128.76	128.79	131.15	121.1	121.2	120.3
14	126.7	133.71	133.62	131.65	125.9	125.8	120.8
15	117.2	126.84	126.66	126.54	119.2	119.2	115.9
16	20.3	23.84	23.80	23.57	19.7	21.1	18.2
17	52.5	55.54	54.09	57.33	50.3	50.0	50.2
19	147.9	154.23	153.88	155.09	145.7	145.1	143.1
20	121.6	128.79	128.47	126.78	121.1	120.9	116.2
21	100	105.21	104.81	123.9	98.3	98.3	113.4
実験値に対する傾き		0.966467	0.953751	0.949712	1.0	1.0	1.0
実験値に対する切片		-3.36398	-1.63215	-4.22904	-1.4E-14	0	7.11E-14