

## 二原子分子における同位体効果によるNMR化学シフトへの影響

(金城大・社福) ○杉森 公一, 川辺 弘之

【序】重水素置換に代表される同位体効果は、すべての分子物性に、核-電子相関の効果による分子構造の変化を通じて影響する。それらの理論的解析や帰属には、分子軌道法や密度汎関数 (DF) 法に代表される量子化学計算は強力な方法の 1 つとなっている。しかし MO 法や DF 法では、核は電子よりも重い静止した状態 (断熱状態) にあるとする Born-Oppenheimer 近似に依っており原子核の質量・量子性は露に考慮されていない。そのため、同位体効果による僅かな構造変化や関連する分子物性変化を通常量子化学計算で予測することは困難である。近年では、多成分量子化学理論による核の波動関数を含む量子化学計算 [1-3] が試みられており、同位体効果への適用も可能になってきている。

核磁気共鳴 (NMR) から得られる原子種固有の化学シフトについても同位体効果が観測できる。零点振動による同位体効果 [4] や温度依存の核振動補正 [5] の経験式が提案されている。これらは核運動による核間平衡距離の偏位によって化学シフトが影響を受けると仮定している。また、Jameson らは、Gauge Independent Atomic Orbital (GIAO) 法 [6] 等を用いた *ab initio* 計算によって化学シフト変化を予測した [7]。同位体置換による分子構造変化の影響はポテンシャルエネルギー曲面、磁気遮蔽定数曲面上の変化として表わされる。

本研究では同位体置換による分子内構造変化と分子物性の再評価を目的とし、NMR 化学シフトの変化に着目して理論的研究を行う。

【計算方法】モデル系として、二原子分子  $H_2/HD$ ,  $HCl/DCI$ ,  $NaH/NaD$  を対象にする。露な核-電子相関を扱わず、核の振動運動に由来する核間距離の偏位が化学シフトに与える影響のみを考慮する。まず、原子間距離に対するポテンシャルエネルギー曲面 (PES)  $V(R)$  とこれに伴って変化する磁気遮蔽定数曲面 (MSS)  $\sigma(R)$  を求める。次に、得られた PES を、Morse ポテンシャル近似  $V_{Morse}(R)$  にフィッティングし平衡核間距離  $R_e$ , 解離エネルギー  $D_e$ , 曲率  $\alpha$  を求める。得られた Morse ポテンシャルから振動波動関数の解析解  $\Psi_v(R)$  が得られ、核間距離  $R$  との期待値  $\langle \Psi_v(R) | R | \Psi_v(R) \rangle$  によって平均距離  $\langle R \rangle$  が求められる。 $\sigma(R_e)$  と  $\sigma(\langle R \rangle)$  の差が核振動に由来する効果に相当し、同位体置換による  $\sigma(\langle R_H \rangle)$  から  $\sigma(\langle R_D \rangle)$  への変化が化学シフトにおける同位体効果 (primary isotope effect)  $^1\Delta\sigma$  を与える。PES と NMR-GIAO 計算には Hartree-Fock(HF)法, Møller-Plesset2 次摂動(MP2)法, B3LYP および PBE1PBE 汎関数による非制限 DF 法を用いた。また基底関数系には三倍原子価 correlation-consistent 基底関数系の aug-cc-pVTZ, すべての電子状態計算には Gaussian 03 [8] を用いた。

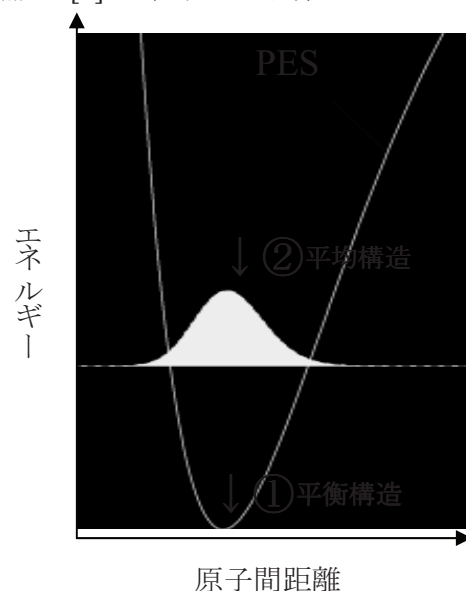
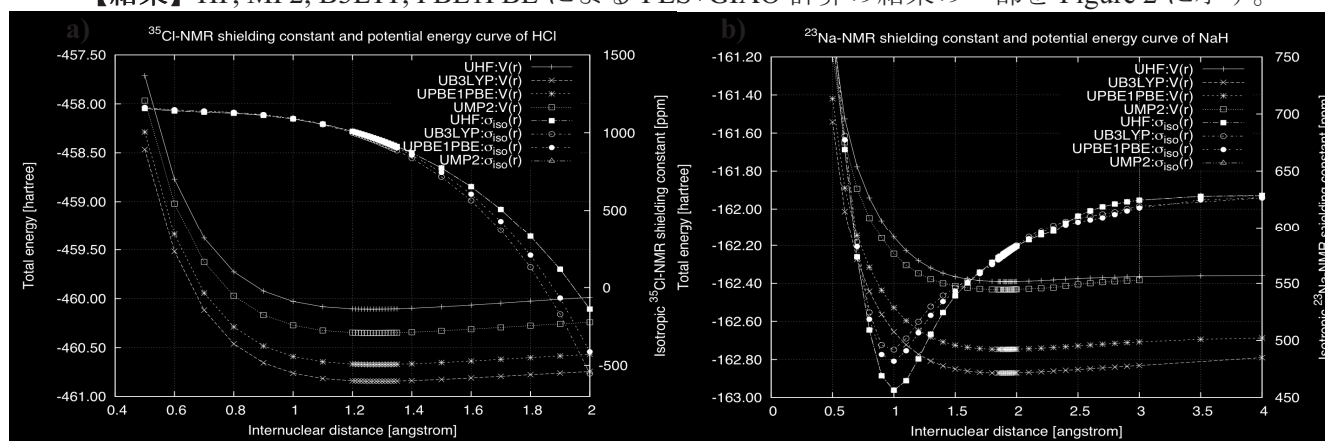


Figure 1. PES 上の①平衡構造  $R_e$  と②平均構造  $\langle R \rangle$ .

【結果】 HF, MP2, B3LYP, PBE1PBE による PES+GIAO 計算の結果の一部を Figure 2 に示す。



**Figure 2.** Potential energy surfaces and magnetic shielding surfaces. PESs and MSSs of (a)  $^{35}\text{Cl}$  of HCl and (b)  $^{23}\text{Na}$  of NaH by *ab initio* and density functional/GIAO calculation.

PES の形状は表示したスケールでは大きな変化はないが、特に HF 法では解離エネルギーが過小評価されるため、構造決定には電子相関を考慮する必要がある。MSS に関しては、特に平衡距離近傍での振舞いが、同位体置換の影響を決定する要因となる。Table 1 に Morse ポテンシャルの解析解から得た各距離における遮蔽定数の違いを示した。解離極限の原子の電子状態と MSS の形状によって遮蔽定数の変化が決定されていることが分かる。核振動の影響による核間距離の長距離側への偏位、重水素置換による偏位は 0.2–2% 程度の影響を与えている。

**Table 1.** Calculated NMR-GIAO shielding tensor  $\sigma$  (isotropic value) [ppm] between equilibrium distance  $R_e$ , average distance  $\langle R_H \rangle$  and deuterated isotomers' one  $\langle R_D \rangle$  by B3LYP/aug-cc-pVTZ.

	$\sigma(R_e)$	$\sigma(\langle R_H \rangle)$	$\sigma(\langle R_D \rangle)$	$\sigma(\langle R_H \rangle)/\sigma(R_e)$	$\sigma(\langle R_D \rangle)/\sigma(R_e)$
(a) $^1\text{H}$ of $\text{H}_2(\text{HD})$	26.8945	26.4515	26.5108	0.9835	0.9857
(b) $^1\text{H}$ of HCl(DCl)	32.3651	31.7656	-	0.9812	-
(c) $^{35}\text{Cl}$ of HCl(DCl)	970.2737	956.6836	960.6595	0.9860	0.9901
(d) $^1\text{H}$ of NaH(NaD)	26.5119	26.4159	-	0.9964	-
(e) $^{23}\text{Na}$ of NaH(NaD)	562.4835	564.5587	563.9707	1.0037	1.0026

ごく最近、多成分量子化学理論による GIAO 計算[9]も報告されており、核-電子相関を含めた計算結果との詳細な比較も必要であるが、本研究で提案した簡易法では、振動波動関数から化学シフト変化が計算できるため、計算コストが非常に小さいという利点がある。

### 【参考文献】

- [1] S. Webb, T. Iordanov, and S. Hammes-Schiffer, *J. Chem. Phys.* **117**, 4106-4118 (2002).
- [2] H. Nakai, *Int. J. Quantum Chem.* **86**, 511-517 (2002). ; *ibid.*, **107**, 2849-2869 (2007).
- [3] M. Tachikawa, *Chem. Phys. Lett.* **360**, 494-500 (2002).
- [4] T. W. Marshall, *Mol. Phys.* **3**, 61–63, (1960).
- [5] A. D. Buckingham, *J. Chem. Phys.* **36**, 3096 (1962).
- [6] R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **27**, 789-807 (1974).
- [7] A. C. de Dios and C. J. Jameson. *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **29**, 1–69 (1994).
- [8] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel *et al.*, Gaussian 03, Rev. E. 01, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2004).
- [9] Y. Kita, and M. Tachikawa, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, in press.