

## セレン化合物の $\langle r_{\text{Se}}^{-3} \rangle_{4p}$ に対する相対論効果と $^{77}\text{Se}$ NMR 化学シフトへの寄与

(和大 シス工<sup>1</sup>・首都大 院理<sup>2</sup>) ○林 聡子<sup>1</sup>・桂 静郁<sup>1</sup>・中西 和郎<sup>1</sup>・波田 雅彦<sup>2</sup>

【序】 NMR 化学シフトは式 1 で近似できる。実験化学者の立場から、NMR 化学シフトをより深く理解し、活用する観点から、NMR 化学シフトをその支配因子による寄与 [電荷・エネルギー差の逆数・軌道の重なり (の歪み)] に分離して解析する新規解析法の検討を進めている(式 2 参照)。 $^{77}\text{Se}$  NMR 化学シフトを例として研究を開始し、 $\langle r_{\text{Se}}^{-3} \rangle_{4p}$  項がセレンの電荷と極めて良好な相関関係があることを見出した<sup>1</sup>。今回、 $\sigma(\text{Se})$  ( $\sigma^d(\text{Se})$ ,  $\sigma^p(\text{Se})$ , and  $\sigma^t(\text{Se})$ ; calculated absolute diamagnetic, paramagnetic, and total shielding tensors, respectively:  $\sigma^t(\text{Se}) = \sigma^d(\text{Se}) + \sigma^p(\text{Se})$ )における相対論効果を GIAO-DFT (B3LYP)法によって評価した。計算は Gaussian 03 を用い、6-311+G(3df,3pd)基底関数(BS-A)および相対論効果対応型の基底関数(BS-B)<sup>2</sup>を併用して行った。

$$\sigma_{zz}^p(N) = -(\mu_0 e^2 / 2m_e^2) \sum_i^{\text{occ}} \sum_a^{\text{unocc}} (\epsilon_a - \epsilon_i)^{-1} \times \{ \langle \psi_i | L_z | \psi_a \rangle \langle \psi_a | L_{z,N} r_N^{-3} | \psi_i \rangle + \langle \psi_i | L_{z,N} r_N^{-3} | \psi_a \rangle \langle \psi_a | L_z | \psi_i \rangle \} \quad (1)$$

$$\sigma_{zz}^p(N) = -(\mu_0 e^2 / 2m_e^2) \langle r_N^{-3} \rangle \sum_i^{\text{occ}} \sum_a^{\text{unocc}} (\epsilon_a - \epsilon_i)^{-1} \times \{ \langle \psi_i | L_z | \psi_a \rangle \langle \psi_a | L_{z,N} | \psi_i \rangle + \langle \psi_i | L_{z,N} | \psi_a \rangle \langle \psi_a | L_z | \psi_i \rangle \} \quad (2)$$

【結果と考察】 36 種類のセレン化合物について  $\sigma(\text{Se})$  を上記 2 種の基底関数を用いて、相対論効果の評価を行った。典型的なセレン化合物の  $\sigma^p(\text{Se})$  における計算値を表 1 に示した ( $\sigma_{\text{Rlt}}$ : 含相対論効果、 $\sigma_{\text{Non}}$ : 非相対論値)。 $\sigma^d(\text{Se})$  に対する効果は化合物によらずほぼ一定であった ( $\Delta\sigma_{\text{rel}}^d(\text{Se}) = \sigma_{\text{rel}}^d(\text{Se}) - \sigma_{\text{non}}^d(\text{Se}) = 92\text{--}96$  ppm)。 $\sigma^p(\text{Se})$  に対しては 5–7% 程度の低磁場シフトをもたらした ( $\sigma_{\text{rel}}^p(\text{Se}) = k \cdot \sigma_{\text{non}}^p(\text{Se})$ )。この結果から、 $\text{H}_2\text{Se}$  等の基準物質からの相対値を用いることによって、 $^{77}\text{Se}$  NMR 化学シフトの非相対論的な説明が可能となる。

次に  $\langle r_{\text{Se}}^{-3} \rangle_{4p}$  に対する相対論効果を検討した。 $\langle r_{\text{Se}}^{-3} \rangle_{4p}$  の計算は、純粋な  $4p(\text{Se})$  軌道によって構成されると期待される  $\text{Se}^{4+}$ ,  $\text{Se}^{2+}$ ,  $\text{Se}^0$ ,  $\text{Se}^{2-}(\text{G}(\mathbf{A}))$  および  $\text{HSe}^+$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{HSe}^-(\text{G}(\mathbf{B}))$  の HOMO および LUMO を用いて算出した。G(A) の結果を表 2 に示した。 $\langle r_{\text{Se}}^{-3} \rangle_{4p}$  に対する相対論効果は、 $\sigma(\text{Se})$  の相対論効果に匹敵する。従って、 $\sigma^p(\text{Se})$  における相対論効果は、主として  $\langle r_{\text{Se}}^{-3} \rangle_{4p}$  項における相対論効果に起因するといえる。

相対論効果を加味した  $\langle r_{\text{Se}}^{-3} \rangle_{4p}$  値をセレンの

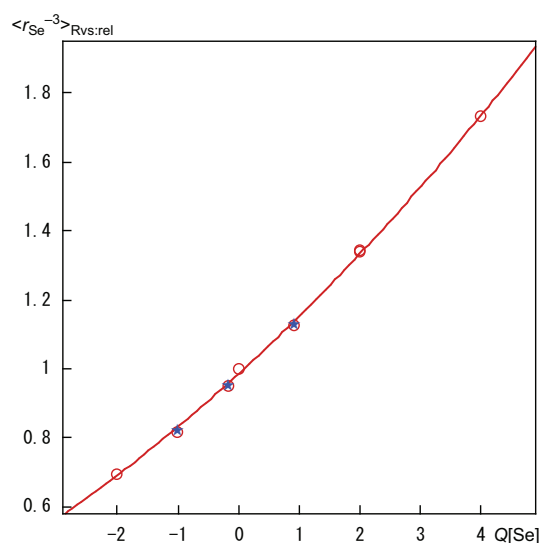


Fig. 1 Plots of  $\langle r_{\text{Se}}^{-3} \rangle_{\text{Rlt,rel}}$  versus  $Q(\text{Se})$  calculated with BS-A at the DFT (B3LYP) level: ○ for HOMO and LUMO of G(A+B) and ☆ for those in G(B). The  $\langle r_{\text{Se}}^{-3} \rangle_{\text{Rlt,rel}}$  values of HOMO and LUMO are substantially equal for  $\text{Se}^0$ ,  $\text{Se}^{2+}$ , and  $\text{HSe}^+$ .

電荷に対してプロットした。図 1 に結果を示した。両者の間に極めて良好な相関関係があることが確認された。この結果は、相対論効果を加味した場合においても化学シフトをその支配因子（電荷）によって分離して解析できる可能性を示す重要な結果といえる。

より高度な基底関数を用いた計算も行っている。

**Table 1.** Relativistic Effect on  $\sigma^{\text{P}}(\text{Se})$  of Various Selenium Species and Basis Set Dependences<sup>a-c</sup>

Basis set system Species/ $\sigma^{\text{P}}(\text{Se})$	BS-A <sup>d</sup>				BS-B <sup>e</sup>			
	$\sigma^{\text{P}}(\text{Se})_{\text{Rlt}}$	$\sigma^{\text{P}}(\text{Se})_{\text{Non}}$	$\Delta\sigma^{\text{P}}(\text{Se})_{\text{Rlt}}$	$\Delta\Delta\sigma^{\text{P}}(\text{Se})_{\text{Rlt}}$	$\sigma^{\text{P}}(\text{Se})_{\text{Rlt}}$	$\sigma^{\text{P}}(\text{Se})_{\text{Non}}$	$\Delta\sigma^{\text{P}}(\text{Se})_{\text{Rlt}}$	$\Delta\Delta\sigma^{\text{P}}(\text{Se})_{\text{Rlt}}$
SeH <sub>2</sub> ( <i>C</i> <sub>2v</sub> )	-987.6	-928.8	-58.8	0.0	-1003.8	-920.1	-83.7	0.0
SeMe <sub>2</sub> ( <i>C</i> <sub>2v</sub> )	-1417.9	-1338.7	-79.2	-20.4	-1437.6	-1327.0	-110.6	-26.9
SeH <sup>-</sup> ( <i>C</i> <sub>∞v</sub> )	-545.6	-501.5	-44.1	14.7	-552.6	-494.1	-58.5	25.2
SeMe <sup>-</sup> ( <i>C</i> <sub>∞v</sub> )	-1209.2	-1129.1	-80.1	-21.3	-1227.1	-1118.2	-108.9	-25.2
SeMe <sub>3</sub> <sup>+</sup> ( <i>C</i> <sub>3v</sub> )	-1628.6	-1552.0	-76.6	-17.8	-1662.7	-1550.5	-112.2	-28.5
H <sub>2</sub> SeF <sub>2</sub> ( <i>C</i> <sub>2v</sub> ) <sup>f</sup>	-1786.8	-1706.9	-79.9	-21.1	-1818.8	-1698.9	-119.9	-36.2
Me <sub>2</sub> SeF <sub>2</sub> ( <i>C</i> <sub>2v</sub> ) <sup>f</sup>	-2106.7	-2006.1	-100.6	-41.8	-2147.5	-2002.7	-144.8	-61.1
MeSeF <sub>5</sub> ( <i>C</i> <sub>s</sub> )	-2080.4	-1973.5	-106.9	-48.1	-2130.7	-1981.4	-149.3	-65.6
SeF <sub>6</sub> ( <i>O</i> <sub>h</sub> )	-2028.6	-1921.5	-107.1	-48.3	-2079.8	-1929.0	-150.8	-67.1
Me <sub>2</sub> SeO ( <i>C</i> <sub>s</sub> )	-2201.5	-2098.9	-102.6	-43.8	-2238.1	-2089.5	-148.6	-64.9
Me <sub>2</sub> SeO <sub>2</sub> ( <i>C</i> <sub>2v</sub> )	-2310.5	-2203.9	-106.6	-47.8	-2352.5	-2199.8	-152.7	-69.0
Me <sub>2</sub> SeF <sub>2</sub> O ( <i>C</i> <sub>2v</sub> )	-2200.3	-2097.1	-103.2	-44.4	-2241.2	-2094.4	-147.1	-63.4

<sup>a</sup> Calculated with the DFT-GIAO method. <sup>b</sup> A utility program (NMRANAL-NH03G) being employed. <sup>c</sup> In ppm. <sup>d</sup> The 6-311+G(3df,3pd) basis sets for all nuclei. <sup>e</sup> Basis sets of a (332111111/11131211/41) form<sup>g</sup> with the polarization and diffusion functions (+3df) being added for Se and the 6-311+G(3df,3pd) basis sets for other nuclei. <sup>f</sup> Trigonal bipyramidal (TBP). <sup>g</sup> See ref. 2.

**Table 2.** The  $\langle r_{\text{N}}^{-3} \rangle_{\text{HOMO}}$ ,  $\langle r_{\text{N}}^{-3} \rangle_{\text{HOMO:rel}}$ ,  $\langle r_{\text{N}}^{-3} \rangle_{\text{LUMO}}$ , and  $\langle r_{\text{N}}^{-3} \rangle_{\text{LUMO:rel}}$  values for Se<sup>4+</sup>, Se<sup>2+</sup>, Se<sup>0</sup>, and Se<sup>2-</sup> (G(A)) at the singlet state, together with  $\epsilon_{\text{HOMO}}$ ,  $\epsilon_{\text{LUMO}}$ , and  $Q(\text{Se})$

Species	$\langle r_{\text{Se}}^{-3} \rangle_{\text{HOMO}}$ [a <sub>0</sub> <sup>-3</sup> ]	$\langle r_{\text{Se}}^{-3} \rangle_{\text{HOMO:rel}}$ <sup>a</sup>	$\langle r_{\text{Se}}^{-3} \rangle_{\text{LUMO}}$ [a <sub>0</sub> <sup>-3</sup> ]	$\langle r_{\text{Se}}^{-3} \rangle_{\text{LUMO:rel}}$ <sup>a</sup>	$\epsilon_{\text{HOMO}}$ [au]	$\epsilon_{\text{LUMO}}$ [au]	$Q(\text{Se})$ <sup>b</sup>
BS-A: Relativistic conditions							
Se <sup>4+</sup>			18.836	1.740		-1.731	4
Se <sup>2+</sup>	14.510	1.340	14.557	1.345	-0.947	-0.913	2
Se <sup>0</sup>	10.822	1.000	10.809	0.998	-0.263	-0.234	0
Se <sup>2-</sup>	7.516	0.694			0.181		-2
BS-A: Nonrelativistic conditions							
Se <sup>4+</sup>			17.421	1.732		-1.726	4
Se <sup>2+</sup>	13.462	1.339	13.509	1.343	-0.946	-0.913	2
Se <sup>0</sup>	10.053	1.000	10.034	0.998	-0.264	-0.236	0
Se <sup>2-</sup>	6.995	0.695			0.181		-2

<sup>a</sup>  $\langle r_{\text{N}}^{-3} \rangle_{\text{HOMO}} = 1.000$  for each Se<sup>0</sup>. <sup>b</sup> Nuclear charge calculated with the natural population analysis.

1. W. Nakanishi, S. Hayashi, M. Hada, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3688; **2007**, *13*, 5282.
2. A. Schafer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571.