

⁷⁷Se NMR 化学シフトにおける ΔE^{-1} の有効値を算出する試み(和大 シス工¹・首都大 院理²) ○林 聡子¹・桂 静郁¹・中西 和郎¹・波田 雅彦²

【序】 NMR化学シフトをその支配因子からの寄与に分離して解析することができれば、NMR化学シフトの有用性は飛躍的に向上するものと期待される。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分離して解析する方法の確立を目指して研究を進めている¹。研究を進めるにあたっては、常磁性遮蔽テンソル ($\sigma^p(N)$: calculated absolute paramagnetic shielding tensors)を活用している。 $\sigma^p(N)$ は、Ramseyの式における二次項として与えられ (式1, 2)、各軌道間の遷移はそのエネルギー差の逆数に比例することが示される (式3)。今回は、エネルギー差の逆数項($\sum_i^{occ} \sum_a^{unocc} (\epsilon_a - \epsilon_i)^{-1}$)を適切に平均化する方法を考察した。我々の提案する方法は、本項を適切な条件下で加重平均するものである。

$$\sigma^p(N) = \sum_i^{occ} \sigma_i^p(N) \quad (1)$$

$$\sigma_i^p(N) = \sum_a^{unocc} \sigma_{i \rightarrow a}^p(N) \quad (2)$$

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

$$\sigma^p(N; \mathbf{M}) = -A \sum_i^{occ} \sum_a^{unocc} (\epsilon_a - \epsilon_i)^{-1} \times S_{L; i \rightarrow a}^R \quad (4)$$

$$[S_{L; i \rightarrow a}^R = \langle \psi_i | L_z | \psi_a \rangle \langle \psi_a | L_z N^r N^{-3} | \psi_i \rangle + \langle \psi_i | L_z N^r N^{-3} | \psi_a \rangle \langle \psi_a | L_z | \psi_i \rangle]$$

$$\sigma_{i \rightarrow a}^p(N) = (\epsilon_a - \epsilon_i)^{-1} \cdot (-AS_{L; i \rightarrow a}^R) \quad (5)$$

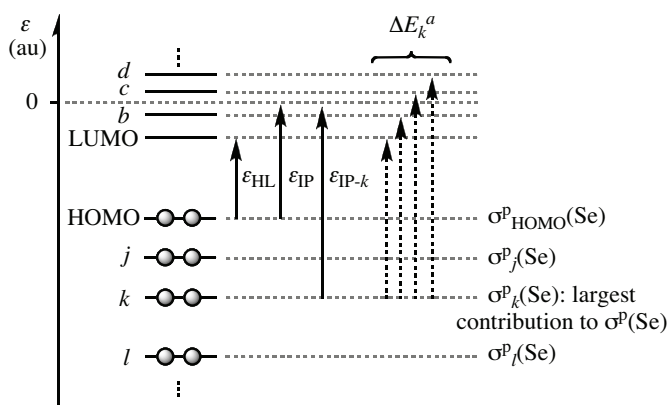
$$(\epsilon_a - \epsilon_i)^{-1} = \sigma_{i \rightarrow a}^p(N) / (-AS_{L; i \rightarrow a}^R) = [(\epsilon_a - \epsilon_i)^{-1} \times \sigma_{i \rightarrow a}^p(N)] / [\sigma_{i \rightarrow a}^p(N)] \quad (6)$$

$$\Delta E_i^{-1} = \sum_a^{unocc} [(\epsilon_a - \epsilon_i)^{-1} \times \sigma_{i \rightarrow a}^p(N)] / \sigma_i^p(N) \quad (7)$$

$$\Delta E^{-1} = \sum_i [\Delta E_i^{-1} \times \sigma_i^p(N)] / \sigma^p(N) \quad (8)$$

【結果と考察】 式2-4から式5が導かれる。また式5は、式6を与える($-AS_{L; i \rightarrow a}^R = \sigma_{i \rightarrow a}^p(N) / (\epsilon_a - \epsilon_i)^{-1}$)。ここで、式6の分母と分子を別々に積分することによって、新規NMR解析法に適合する $(\epsilon_a - \epsilon_i)^{-1}$ の加重平均された値が得られると期待される。結果を式7に示し、 ΔE^{-1} と表記した。式7は軌道間の遷移による寄与の大きさに従って $(\epsilon_a - \epsilon_i)^{-1}$ を加重平均したもとして説明される。図1にそのイメージを、HOMO-LUMOのエネルギー差 (ϵ_{HL})、イオン化ポテンシャル (ϵ_{IP})および $\sigma_i^p(N)$ に最も大きな寄与をする軌道 (ψ_k)からのIP (ϵ_{IP-k})とともに示した。

表1に、 $\text{Se}^* \text{H}_n$ (*: neutral, +, and -) に対する計算結果を示した。図2に ΔE_{HL}^{-1} ($= \epsilon_{HL}^{-1}$)、 ΔE_{IP}^{-1} ($= \epsilon_{IP}^{-1}$)、 ΔE_{IP-k}^{-1}



^a $\Delta E_k = 1/\Delta E_k^{-1}$, where ΔE_k^{-1} being evaluated by weighed averaging $(\epsilon_a - \epsilon_k)^{-1}$.

Fig. 1 Illustration of ϵ_{HL} , ϵ_{IP} , ϵ_{IP-k} , and ΔE_k .

($= \varepsilon_{\text{IP-}k}^{-1}$)および ΔE^{-1} を図示した。

詳細に検討してみると、 $\Delta E_{\text{HL}}^{-1}$ 、 $\Delta E_{\text{IP}}^{-1}$ および $\Delta E_{\text{IP-}k}^{-1}$ の大きさは、 SeH^- および SeH_5^- を除けば、 $\Delta E_{\text{HL}}^{-1} > \Delta E_{\text{IP}}^{-1} \geq \Delta E_{\text{IP-}k}^{-1}$ となる。 $Qn(\text{SeH}^-) = Qn(\text{SeH}_5^-) = -1$ に起因して $\varepsilon_{\text{HOMO}} > 0$ となる効果が現れたものと思われる。低配位数の化合物では $\Delta E_{\text{IP-}k}^{-1} = \Delta E_{\text{IP}}^{-1}$ であり、高配位数の化合物およびセレノキンド類では $\Delta E_{\text{IP-}k}^{-1} < \Delta E^{-1}$ となる。結果的に、多くの場合 ΔE^{-1} は $\Delta E_{\text{IP-}k}^{-1}$ に近いといえる。

ΔE_i^{-1} に関しては、まれに負の値として算出される。 $\sigma_{i \rightarrow a}^p(N)$ の寄与が高磁場シフトであり、 $(\varepsilon_a - \varepsilon_i)$ が小さい場合にみられる現象である。メチルおよびハロゲン誘導体についても検討を行っている。また、 ΔE_i^{-1} の値の対する支配因子および全て正の値を与える計算法も考案した。

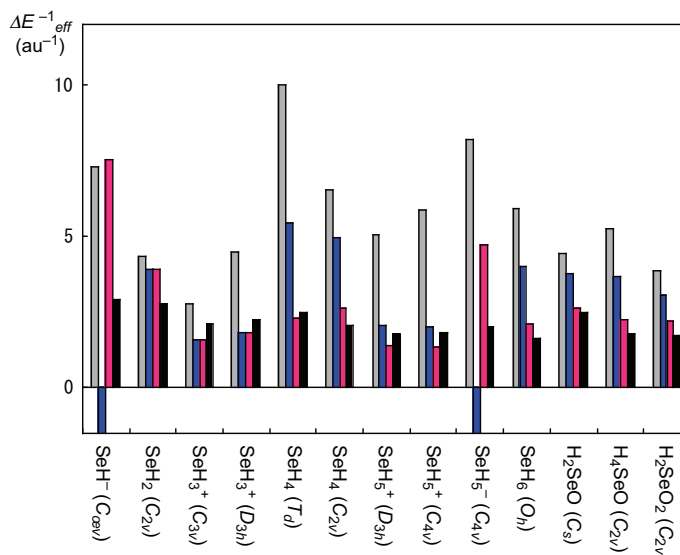


Fig. 2 Plot of $\Delta E_{\text{HL}}^{-1}$, $\Delta E_{\text{IP}}^{-1}$, $\Delta E_{\text{IP-}k}^{-1}$, and ΔE^{-1} for $\text{H}_n\text{Se}^*\text{O}_o$ ($o = 0-2$): ■ stands for $\Delta E_{\text{HL}}^{-1}$, ■ for $\Delta E_{\text{IP}}^{-1}$, ■ for $\Delta E_{\text{IP-}k}^{-1}$, and ■ for ΔE^{-1} .

Table 1. The ΔE^{-1} , $\Delta E_{\text{rel}}^{-1}$, ΔE_{v}^{-1} , $\Delta E_{\text{HL}}^{-1}$, $\Delta E_{\text{IP}}^{-1}$, and $\Delta E_{\text{IP-}k}^{-1}$ values for $\text{H}_n\text{Se}^*\text{O}_o$ (* = null, +, or -; $o = 0-2$), together with i in ψ_{HOMO} , k in ψ_k , and $Qn(\text{Se})^{a-c}$

Species	ΔE^{-1d}	$\Delta E_{\text{rel}}^{-1}$	$\Delta E_{\text{v}}^{-1e}$	$\Delta E_{\text{HL}}^{-1f}$	$\Delta E_{\text{IP}}^{-1g}$	i^h	$\Delta E_{\text{IP-}k}^{-1i}$	k^j	$Qn(\text{Se})^k$
$\text{SeH}^- (C_{\infty v})$	2.943	1.064	2.950	7.287	-1754	18	7.539	16	-1.032
$\text{SeH}_2 (C_{2v})$	2.764	1.000 ^l	2.766	4.332	3.935	18	3.935	18	-0.192
$\text{SeH}_3^+ (C_{3v})$	2.098	0.759	2.088	2.785	1.589	18	1.589	18	0.450
$\text{SeH}_3^+ (D_{3h})$	2.248	0.813	2.245	4.501	1.845	18	1.845	18	0.160
$\text{SeH}_4 (T_d)$	2.475	0.895	2.486	9.987	5.454	19	2.293	16-18	0.213
$\text{SeH}_4 (C_{2v})$	2.050	0.742	2.035	6.521	4.974	19	2.636	18	0.346
$\text{SeH}_5^+ (D_{3h})$	1.804	0.652	1.776	5.064	2.054	19	1.384	18	0.612
$\text{SeH}_5^+ (C_{4v})$	1.806	0.653	1.783	5.866	2.032	19	1.366	16,17	0.594
$\text{SeH}_5^- (C_{4v})$	1.999	0.723	1.989	8.195	-276.2	20	4.735	17, 18	0.240
$\text{SeH}_6 (O_h)$	1.663	0.602	1.635	5.934	4.022	20	2.115	16-18	0.590
$\text{H}_2\text{SeO} (C_s)$	2.480	0.897	2.497	4.461	3.792	22	2.644	20	0.993
$\text{H}_4\text{SeO} (C_{2v})$	1.759	0.636	1.751	5.239	3.681	23	2.264	20	1.189
$\text{H}_2\text{SeO}_2 (C_{2v})$	1.711	0.619	1.721	3.878	3.061	26	2.219	22	1.952

^a Calculated with the DFT-GIAO method employing the 6-311+G(3df,3pd) basis sets. ^b A utility program (NMRANAL-NH03G) being employed. ^c In au^{-1} for ΔE^{-1} , ΔE_{v}^{-1} , $\Delta E_{\text{HL}}^{-1}$, $\Delta E_{\text{IP}}^{-1}$, and $\Delta E_{\text{IP-}k}^{-1}$. ^d Weighted averaged over all occupied MOs. ^e Weighted averaged over valence MOs. ^f $(\varepsilon_{\text{LUMO}} - \varepsilon_{\text{HOMO}})^{-1}$. ^g $-\varepsilon_{\text{HOMO}}^{-1}$. ^h i in ψ_{HOMO} . ⁱ $-\varepsilon_k^{-1}$: ε_k is the ψ_k energy of which $\sigma_k^p(\text{Se})$ contributes most to $\sigma^p(\text{Se})$. ^j k in ψ_k . ^k Calculated based on the NBO analysis. ^l Taken as the standard.

1) W. Nakanishi, S. Hayashi, K. Narahara, M. Hada, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 9647–9655.

2) W. Nakanishi, S. Hayashi, K. Narahara, D. Yamaki, M. Hada, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7278–7284.