

## H/D同位体効果によるNMR化学シフト変化に関する理論的研究

(1 金城大・医療, 2 金城大・社福) ○杉森 公一<sup>1</sup>, 川辺 弘之<sup>2</sup>

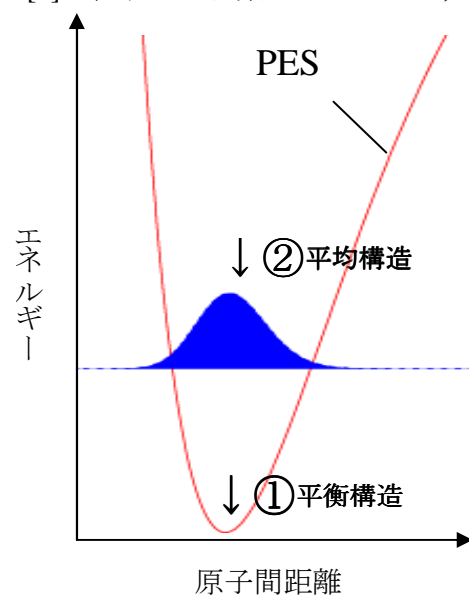
**【序】** 重水素置換に代表される同位体効果は、分子構造や反応速度定数に影響を与える。それらの理論的解析や帰属には、分子軌道法や密度汎関数 (DF) 法に代表される量子化学計算は強力な方法の 1 つとなっている。しかし MO 法や DF 法では、核は電子よりも重いいため静止した状態 (断熱状態) にあるとする Born-Oppenheimer (BO) 近似に依っており原子核の質量・量子性は露に考慮されていない。そのため、同位体効果による僅かな構造変化や関連する分子物性変化を予測するためには、分子振動の非調和性の考慮、波束ダイナミクス、量子モンテカルロ法などの取扱いが要求される。近年では、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]の試みがあり、同位体効果の関与する分子物性へも適用されつつある[4]。

核磁気共鳴 (NMR) から得られる原子種固有の化学シフトに関し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[5]や温度依存の核振動補正[6]の経験式が提案されているが、Jameson らは、Gauge Independent Atomic Orbital (GIAO) 法[7]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[8]。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 (PES), 磁気遮蔽定数曲面 (MSS) 上の変化として表わされる。最近、我々はモデル系として、二原子分子  $H_2 / HD$ ,  $HCl / DCl$ ,  $NaH / NaD$  の 1 次元 PES を使い、Morse 振動子の解析的振動波動関数のボルツマン分布から有限温度の下での NMR 化学シフトにおける同位体効果の理論計算を報告した[9]。

本研究では、多原子分子における NMR 同位体シフトの加成性の予測を目的とし、Morse 振動子モデルの多原子分子への適用可能性を報告する。

**【計算方法】** モデル分子としてメタンの重水素置換体  $CH_4 / CH_3D / CH_2D_2 / CHD_3 / CD_4$  を対象にする。核の振動運動に由来する核間距離の偏位が与える影響のみを考慮する。

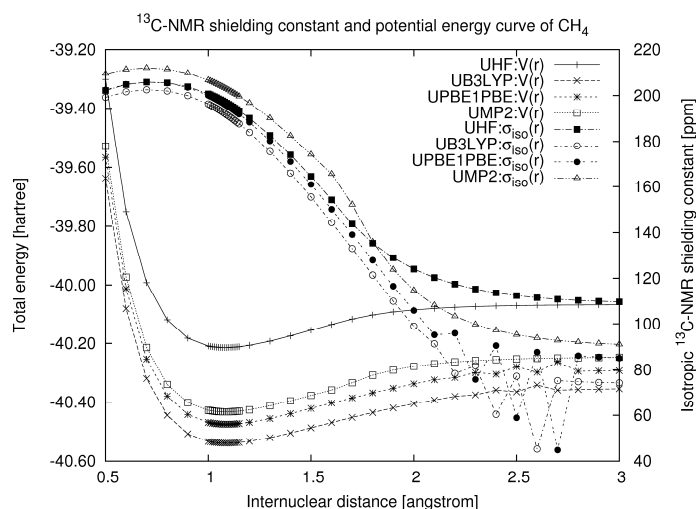
まず、C-H 原子間距離に対するポテンシャルエネルギー曲面 (PES)  $V(R)$  とこれに伴って変化する磁気遮蔽定数曲面 (MSS)  $\sigma(R)$  を求める。次に、得られた PES を、Morse ポテンシャル近似  $V_{Morse}(R)$  にフィッティングし平衡核間距離  $R_e$ , 解離エネルギー  $D_e$ , 曲率  $\alpha$  を求める。得られた Morse ポテンシャルから振動波動関数の解析解  $\Psi_v(R)$  が得られ、核間距離  $R$  との期待値  $\langle \Psi_v(R) | R | \Psi_v(R) \rangle$  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  $\sigma(\langle R_{C-H} \rangle)$  から  $\sigma(\langle R_{C-D} \rangle)$  への変化が化学シフトにおける同位体効果 (primary isotope effect)  $^1\Delta$  を与える。PES と NMR-GIAO 計算には Hartree-Fock (HF) 法, Møller-Plesset の 2 次摂動 (MP2) 法, B3LYP および PBE1PBE 汎関数による DF 法を用いた。



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

スピン軌道はすべて非制限とした。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 09 [10] を用いた。

【結果】 HF, MP2, B3LYP, PBE1PBE による PES および GIAO 法による MSS の結果の一部を Figure 2 に示す。PES では, HF 法で解離エネルギーの過小評価, 2 種の DF 法で中間領域の電子状態が振動しているという問題点が見られる。MSS に関しては, 特に平衡距離近傍での振舞いが, 同位体シフトの方向性を決定する要因となるが, どの方法でも共通して脱遮蔽の傾向を示した。Table 1 に Morse の核波動関数から得た平均距離と,  $^{13}\text{C}$  遮蔽定数 [ppm], 同位体シフト [ppb] を示す。核間距離は, C-H 平衡距離 1.0880 Å (B3LYP/aug-cc-pVTZ) に対し, 同位体での平均距離はそれぞれ,  $\langle R_{\text{X-H}} \rangle = 1.1033 \text{ \AA}$ ,  $\langle R_{\text{X-D}} \rangle = 1.0991 \text{ \AA}$  と偏位した。この偏位によって遮蔽定数を再計算し同位体シフトを求めたが, 加成性は見られるものの逆符号となる結果であった。近似で無視した結合角変化, GIAO 法における電子相関の影響などについて議論する必要がある, 詳細は当日報告する。



**Figure 2.** Potential energy surfaces and magnetic shielding surfaces.  $^{13}\text{C}$  shielding constant of  $\text{CH}_4$  is calculated by using *ab initio* MO and DF calculation with GIAO method.

**Table 1.** Calculated NMR-GIAO shielding tensor  $\sigma$  (isotropic value) [ppm] at the equilibrium distance  $R_e$ , the average distance  $\langle R_{\text{X-H}} \rangle$  and the deuterated isotopomers' one  $\langle R_{\text{X-D}} \rangle$  and their isotope shift  $^1\Delta$  [ppb] by using GIAO/B3LYP/aug-cc-pVTZ.

	$\sigma(R_e)$	$\sigma(\langle R_{\text{X-H}} \rangle)$	$\sigma(\langle R_{\text{X-D}} \rangle)$	$^1\Delta$	Exp.[11]
(a) $^{13}\text{C}$ of $\text{CH}_4$	191.6788	187.9839	-	0	0
(b) $^{13}\text{C}$ of $\text{CH}_3\text{D}$	-	-	188.2386	255	-187
(c) $^{13}\text{C}$ of $\text{CH}_2\text{D}_2$	-	-	188.4915	508	-385
(d) $^{13}\text{C}$ of $\text{CHD}_3$	-	-	188.7474	764	-579
(e) $^{13}\text{C}$ of $\text{CD}_4$	-	-	189.0039	1020	-774

### 【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] Y. Kita, and M. Tachikawa, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **912**, 2-4 (2009).
- [5] T. W. Marshall, *Mol. Phys.* **3**, 61-63, (1960).
- [6] A. D. Buckingham, *J. Chem. Phys.* **36**, 3096 (1962).
- [7] R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **27**, 789-807 (1974).
- [8] A. C. de Dios and C. J. Jameson. *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **29**, 1-69 (1994).
- [9] K. Sugimori and H. Kawabe, *Int. J. Quantum Chem.*, in press.
- [10] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel *et al.*, Gaussian 09, Rev. A. 02, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2009).
- [11] S. Berger, *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, **2**, 1168-1172 (1996).