

ベンゼン誘導体の同位体化学シフトに関する理論的研究

(¹金城大・医療, ²金城大・社福, ³北陸先端大・ナノセンター)

○杉森 公一¹, 川辺 弘之², 島原 秀登³

【序】重水素置換に代表される同位体効果は、分子の平均構造や熱力学的諸量、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、分子軌道 (MO) 法や密度汎関数 (DF) 法などによる量子化学計算は強力な方法の 1 つである。しかし MO 法や DF 法では、核は電子よりも重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ない。そのため、同位体効果による僅かな構造変化に伴う分子物性変化の予測には、分子振動の非調和性の考慮や、波束ダイナミクス・量子モンテカルロ法による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磁氣的分子物性へも適用されている[4-5]。

核磁気共鳴 (NMR) から得られる化学シフトにも同位体効果が影響し、数 ppb のわずかな同位体シフト (isotope shift) が生じる。零点振動による同位体効果[6]や温度依存の核振動補正[7]の経験式が提案されているが、Jameson らは、*ab initio* 法によって化学シフトの同位体効果を予測した[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)上の変化として表すことができる。最近, 我々は二原子分子 H₂ / HD, HCl / DCl, NaH / NaD の 1 次元 PES を用い、Morse 非調和振動子の解析的振動波動関数のボルツマン分布から平均構造を求め、有限温度下での同位体シフトの理論計算を報告した[9]。

本研究では、メタン様分子およびベンゼン誘導体における同位体シフトとその加成性を理論的に研究する。

【計算方法】モデル分子として CH₄, NH₃, H₂O, C₆H₆ の重水素置換体考える。核の伸縮振動運動に由来する核間距離 R の偏位のみを考慮する。まず、X-H (X=C, N, O) 原子間距離に対する PES $V(R)$ とこれに随伴して変化する MSS $\sigma(R)$ を求める。次に、得られた PES を Morse ポテンシャル $V_{\text{Morse}}(R)$ 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 α 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 $\Psi_\nu(R)$ (ν は振動準位) が得られ、核間距離 R との期待値 $\langle \Psi_\nu(R) | R | \Psi_\nu(R) \rangle$ によって平均核間距離 $\langle R \rangle$ 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、 $\sigma(\langle R_{X-H} \rangle) - \sigma(\langle R_{X-D} \rangle)$ が 1 次の同位体シフト (primary isotope effect) $^1\Delta$ となる。

計算方法として DF 法(B3LYP 汎関数), Coupled-Cluster Singles and Doubles(CCS)法を用いた。NMR 計算には Gauge-Independent Atomic Orbital(GIAO)法[10], 基底関数系には三倍原子価 correlation-consistent 基底関数系の cc-pVTZ, 電子状態計算には Gaussian 09[11]および CFOUR ver.1.2[12]を用いた。

【結果】B3LYP, CCSD による PES および GIAO 法による MSS の結果の一部を Figure 1 に示す。(a)は CH₄, (b)は C₆H₆ の PES と ¹³C の MSS に対応する。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であり、核間距離の伸長に対し脱

遮蔽の傾向を示すのは共通している。Table 1 に Morse 振動波動関数から得た平均距離での ^{13}C 遮蔽定数 [ppm], 同位体シフト [ppb] を示す。CH₄ の分子構造は, C-H 平衡距離 1.0877 Å (CCSD/cc-pVTZ) に対し, 同位体での平均距離が $\langle R_{\text{X-H}} \rangle = 1.1026 \text{ \AA}$, $\langle R_{\text{X-D}} \rangle = 1.0984 \sim 1.0985 \text{ \AA}$ と偏位した。得られた平均距離で遮蔽定数を再計算し同位体シフトを求めた結果, 実験値[13] における加成性とほぼ一致する結果が得られた。核間距離の変化は ^{13}C 上の正味電荷に影響しており, 重水素数と正味電荷, 正味電荷の変化量と同位体シフトには強い相関が見られた。他のモデル分子の計算結果についての詳細は当日報告する。

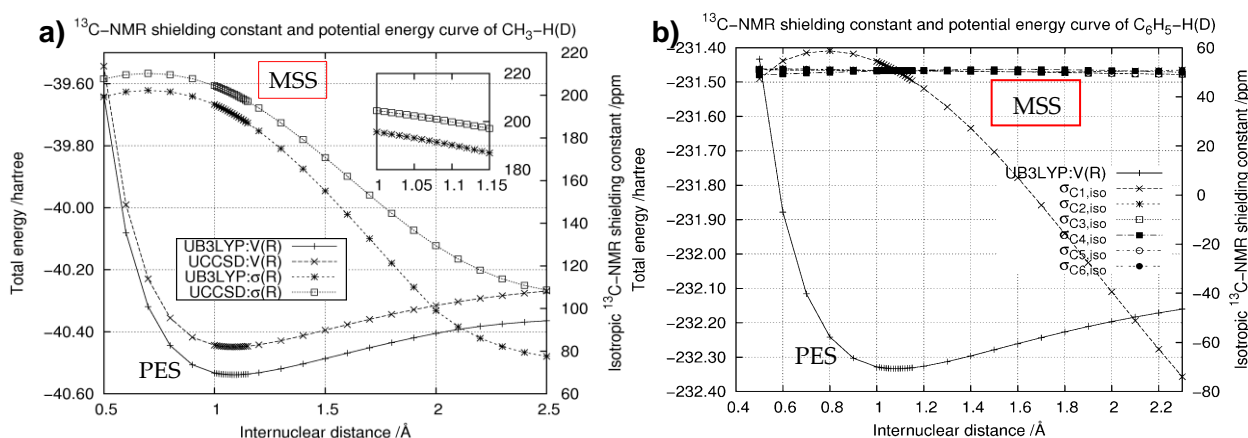


Figure 1. Potential energy surfaces and magnetic shielding surfaces of (a) CH₃-H(D) and (b) C₆H₅-H(D). ^{13}C -NMR shielding constants are calculated by GIAO method.

Table 1. Calculated NMR shielding tensor σ (isotropic value) [ppm] at the equilibrium distance R_e , the average distance and their isotope shift $^1\Delta$ [ppb] by using GIAO/CCSD/cc-pVTZ.

	$\sigma(R_e)$	$\langle \sigma \rangle^T$	$^1\Delta$	Exp.[13]
(a) ^{13}C of CH ₄	200.549	197.473	0	0
(b) ^{13}C of CH ₃ D	-	197.688	-215	-187
(c) ^{13}C of CH ₂ D ₂	-	197.905	-432	-385
(d) ^{13}C of CHD ₃	-	198.122	-649	-579
(e) ^{13}C of CD ₄	-	198.341	-868	-774

【参考文献】

- [1] S. Webb, T. Jordanov, 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] Y. Kita, T. Udagawa, and M. Tachikawa, *Chem. Lett.* **38**, 1156-1157 (2009).
- [6] T. W. Marshall, *Mol. Phys.* **3**, 61-63, (1960).
- [7] A. D. Buckingham, *J. Chem. Phys.* **36**, 3096 (1962).
- [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.* **110**, 2989-2995 (2010).
- [10] R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **27**, 789-807 (1974).
- [11] M. J. Frisch, G. W. Trucks *et al.*, Gaussian 09, Rev. A. 02, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2009).
- [12] J. F. Stanton, J. Gauss *et al.*, CFOUR Coupled-Cluster techniques for Computational Chemistry, version 1.2.
- [13] S. Berger, *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, **2**, 1168-1172 (1996).