

3P129

エチレンおよびベンゼン誘導体のH/D同位体化学シフトに関する理論的研究

(金城大・医療健康¹, 金城大・社会福祉², 北陸先端大院・ナノセンター³)

杉森 公一¹, 川辺 弘之², 島原 秀登³

Theoretical investigation of H/D isotope-induced chemical shift in ethylene and benzene derivatives

(Faculty of Health Sciences, Kinjo Univ.¹, Faculty of Social Work, Kinjo Univ.², Nano Material Technology Center, Japan Advanced Institute of Science and Technology (JAIST)³)

Kimikazu Sugimori¹, Hiroyuki Kawabe², Hideto Shimahara³

【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量子性・質量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。多成分量子化学理論により核の波動関数を含む量子化学計算の試みもあり、同位体効果の関与する磁気的分子物性へも適用されている [1-2]。

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。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 [3]。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 (平均結合長) 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 [4]。

本研究では、エチレンおよびベンゼン誘導体における重水素置換による同位体化学シフトについて理論的に研究する。

【計算方法】 モデル分子として C₂H₂, C₂H₄, C₆H₆ の重水素置換体を対象とする。2 置換体までを考えたエチレンの例を Figure 1 に示した。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 (Figure 1 の例では、 R_2 および R_4 が重水素置換による核間距離に対応するが、すべての R の偏位を考慮する)。まず、X-H (X=C, N, O) 原子間距離に対する PES $V(R)$ とこれに伴って変化する 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。なお、重水素置換の部位から化学結合を介してさらに1つ離れた原子の時期遮蔽定数 σ の変化は、2次の同位体シフト (secondary isotope effect) ${}^2\Delta$ と呼ぶ。Figure 1のモデル**1**では、C-1位の σ 変化は ${}^1\Delta$ であるがC-1位に結合したHとC-2位では ${}^2\Delta$ となる。

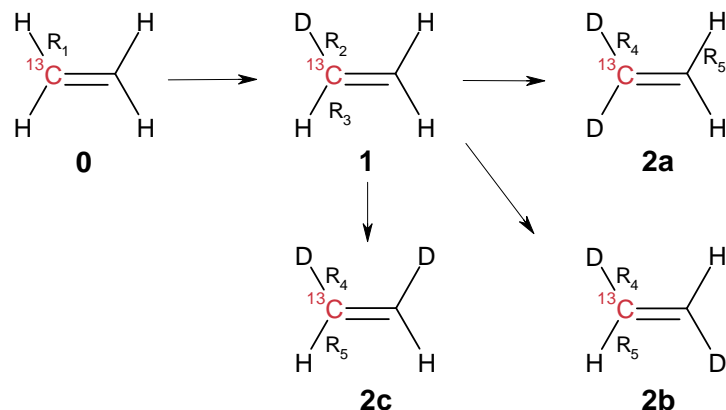


Figure 1. H/D isotopomers and isotopologues of ethylene molecule.

計算方法としてDF法(B3LYP汎関数), Coupled-Cluster Singles and Doubles(CCSDF)法を用いた。NMR計算には Gauge-Independent Atomic Orbital(GIAO)法[5], 基底関数系には三倍原子価 correlation-consistent 基底関数系 cc-pVTZ, 電子状態計算には Gaussian 09[6]および CFOUR ver.1.2[7]を用いた。

【結果】 B3LYP, CCSD/GIAOによる結果の一部を Table 1 に示す。平衡距離での ${}^{13}\text{C}$ 遮蔽定数[ppm], Morse 振動波動関数から得た平均距離での ${}^{13}\text{C}$ 遮蔽定数[ppm], 同位体シフト[ppb]を示す。bond order の増加によって ${}^1\Delta$ は減少し, 実験結果[8]の傾向とも一致する。ただし, エチレンでの過小評価は, 高次の同位体シフトを求める際に顕著に影響する。構造変化と電荷分布に関連付けた詳細な議論は当日報告する。

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 ($T = 300$ K).

Isotopomer	$\sigma_{\text{C1}}(R_e)$	$\langle \sigma_{\text{C1}} \rangle^T$	Δ_{C1}	Exp.[8]
0d ethylene	74.045	74.967	0	0
1d ethylene	74.045	75.113	-146	-274
0d ethane	188.257	185.028	0	0
1d ethane	188.257	185.294	-266	-284
0d benzene	67.235	67.716	0	0
1d benzene	67.235	66.867	-151	-283

【参考文献】

- [1] Y. Kita and M. Tachikawa, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **912**, 2-4 (2009).
- [2] Y. Kita, T. Udagawa, and M. Tachikawa, *Chem. Lett.* **38**, 1156-1157 (2009).
- [3] A. C. de Dios and C. J. Jameson. *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **29**, 1-69 (1994).
- [4] K. Sugimori and H. Kawabe, *Int. J. Quantum Chem.* **110**, 2989-2995 (2010).
- [5] R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **27**, 789-807 (1974).
- [6] M. J. Frisch, G. W. Trucks *et al.*, Gaussian 09, Rev. A. 02, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2009).
- [7] J. F. Stanton, J. Gauss *et al.*, CFOUR Coupled-Cluster techniques for Computational Chemistry, version 1.2.
- [8] S. Berger, *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, **2**, 1168-1172 (1996).