

相対論的 MP2 法による遷移金属 NMR 化学シフトの理論的研究

(京大院工) ○福田良一、安居淳、山田直昭、中辻博

【理論的背景】NMR 化学シフトは、価電子の角運動量が原子核の近傍に作る局所的な磁場と、核磁気モーメントとの相互作用として解釈され、以下のような 4 項の寄与に分解できる。

$$\sigma_{A,tu} = \left. \frac{\partial^2 E}{\partial B_t \partial \mu_{Au}} \right|_{B_t = \mu_{Au} = 0} = \sigma_{tu}^{\text{dia}} + \sigma_{tu}^{\text{para}} + \sigma_{tu}^{\text{SO}}(\text{SD}) + \sigma_{tu}^{\text{SO}}(\text{FC}) \quad (1)$$

ここで、 σ_{tu}^{dia} は反磁性項(diamagnetic term)であり、主に閉殻からの原子的な寄与である。 $\sigma_{tu}^{\text{para}}$ は常磁性項(paramagnetic term)であり、主に軌道角運動量の寄与である。 $\sigma_{tu}^{\text{SO}}(\text{SD})$ 及び $\sigma_{tu}^{\text{SO}}(\text{FC})$ はそれぞれ、spin-dipolar(SD)項、Fermi contact(FC)項で、磁場とスピン軌道(SO)相互作用により誘起されたスピン角運動量の寄与である。SD 項、FC 項は相対論に起因する磁気遮蔽である。化学シフトのメカニズムは元素固有の性質で、下図のように周期律表上の位置から予測できることが、我々のグループにより提唱されている。さらに、典型元素の化学シフトでは、置換基として重元素を含む場合、重元素置換の効果として、相対論に起因する FC 項が化学シフトに主要な寄与をすることが我々の研究¹⁾により示された。我々の研究により、典型元素のハロゲン化物で一般的に観測される重ハロゲン置換による高磁場シフト、“normal halogen dependence” (NHD)の原因が、SO 相互作用であることが明らかにされている。

本研究で取り上げる前期遷移金属元素(d^n 電子配置)の NMR 化学シフトでは、d-d* 励起エネルギーによる d-excitation mechanism が予測される。Ti や V 元素では、重ハロゲン置換による低磁場シフト、“inverse halogen dependence” (IHD)が主に観測されている。本研究の目的は、 d^n 電子配置をとる遷移金属元素の化学シフトのメカニズムを、電子相関を考慮した相対論的分子軌道計算により明らかにすることである。

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

Paramagnetic mechanism

$d^{10}s^{-2}p^0$: p-electron d-hole mechanism d^n : d-excitation mechanism
 s^2p^{-2-3} : p-electron mechanism s^2p^4 : p-hole mechanism

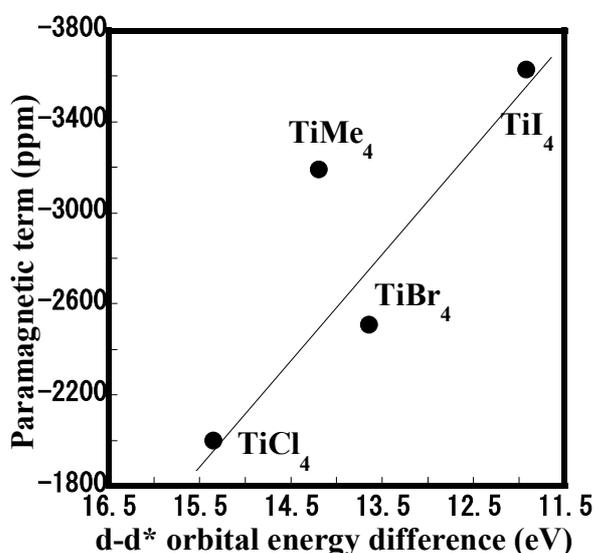
Diamagnetic mechanism

s^2p^1 : Diamagnetic mechanism
Heavy element: Relativistic effect

【計算方法】Douglas-Kroll-Hess の quasi-relativistic (QR) theory を磁場に対する相対論効果も考慮した理論に拡張し、²⁾ これを用いる。ゲージ依存性を除くため GIAO を用い、Generalized-UHF 法により磁気遮蔽定数を求める方法である GIAO-QR-GUHF-SCF 法と、電子相関の効果を 2 次の多体摂動法(MP2)により考慮し、磁気遮蔽定数をエネルギー微分法で求める GIAO-QR-GUHF-MP2 法を用い NMR 化学シフトを計算した。

【⁴⁹Ti-NMR 化学シフト】Table に ⁴⁹Ti-NMR 化学シフトの GIAO-QR-GUHF-MP2 法による遮蔽定数の理論値と化学シフトを示す。また、TiCl₄ を基準とした NMR 化学シフトを示す。理論値は実験値をよく再現した。式(1)により、遮蔽定数を各項に分解すると、化学シフトに主要な寄与をするのは常磁性項であることが分かる。TiX₄ 化合物の常磁性項の値と Ti の d 軌道と d*軌道とのエネルギー差をプロットすると図ようになる。ハロゲン化物では、常磁性項と d-d*軌道エネルギー差に相関が見られ、周期律表から予測される d-excitation mechanism により化学シフトが説明できる。軽いハロゲン化物ほど d 電子が強くバインドされている。そのため励起エネルギーが大きくなり、常磁性項に対する d-d*励起の寄与が小さくなる。観測されている IHD の起源は d-excitation mechanism による常磁性項であることが明らかになった。また、アルキル化合物 (TiMe₄)はハロゲン化物と違った相関を示した。

重ハロゲンの効果は、FC 項に現れているが、全遮蔽定数への寄与は典型元素の場合と比べて小さく、常磁性項の変化に隠れてしまう。典型元素では、価電子 sp 軌道が化学シフトに大きな寄与をし、核上に電子密度を持つ s 電子がコンタクト相互作用を生じるが、遷移金属では、d 軌道の寄与が主であり、s 電子の化学結合及び化学シフトへの寄与が小さいためであると考えられる。チタン核 NMR では、むしろ、双極子相互作用である SD 項の寄与が大きくなっている。



電子相関の効果は、Ti-Cl、Ti-Me、Ti-Cp のように結合の種類が変化する場合に化学シフトへの寄与が認められたが、ここにあげた化合物では、GUHF-SCF レベルでも化学シフトの傾向は再現できた。当日は、バナジウム、マンガン等の NMR 化学シフトの結果も示し、電子状態と化学シフトのメカニズムについて報告する。

1) H. Nakatsuji, H. Takashima, M. Hada Chem. Phys. Lett. **233**, 95 (1995)

2) R. Fukuda, M. Hada, H. Nakatsuji, J. Chem. Phys, **118**, 1015 (2003)

⁴⁹Ti shielding constant and NMR chemical shift with GIAO-QR-GUHF-MP2 method (ppm)

Molecule	Magnetic shielding constant					Chemical shift	
	Dia.	Para.	SD	FC	Total	Theory	Exptl.
TiCl ₄	1604	-2002	-16	125	-289	0	0
TiBr ₄	1603	-2511	-57	161	-804	515	483
TiI ₄	1610	-3630	-207	231	-1996	1707	1278
TiMe ₄	1599	-3192	-13	128	-1478	1189	1325
Cp ₂ TiCl ₂	1600	-1134	-5	111	572	-861	-773
Cp ₂ TiI ₂	1602	-1534	-29	182	221	-510	-517

(Cp= η^5 -C₅H₅)