

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 1 日現在

機関番号：14701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05425

研究課題名(和文) 支配因子分離型NMR解析法の新展開と応用実践

研究課題名(英文) Development and Application of New Method to Analyze NMR Parameters Separated by Factors to Control the Values, with Its Applications

研究代表者

林 聡子 (HAYASHI, Satoko)

和歌山大学・システム工学部・准教授

研究者番号：00294306

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：NMRパラメータ(化学シフト( )値および結合定数(J値))をその支配因子に分割して解析する方法をさらに発展させ、応用した。R4MおよびR3M- (R = Me and Ph; M = C, Si, Ge, Sn, and Pb)の $1J_{\text{obsd}}(M, C)$ において、R3Pb- (R = Me and Ph)では、R4Pbと比較してその絶対値が大変大きい。この原因を相対論効果を中心に解明した。また $1J_{\text{obsd}}(M, C)$ の機構を分子軌道法を用いてその支配因子に分割して解析した。この成果は受理された論文誌のレフリーに高く評価された。もう少しの検証は必要であるが、当初の目的を達成できる段階にある。

研究成果の概要(英文)：Much attention has been paid to propose a new method to analyze NMR parameters separately by factors to control the values. NMR parameters were analyzed based on the contributions from occupied MOs ( $i$ ) and transitions from  $i$  to vacant MOs ( $a$ ), together with  $i$  to  $j$ , other occupied MOs. The nuclear spin-spin coupling constants were analyzed similarly. Indirect one-bond nuclear spin-spin couplings between M and C ( $1J(M, C)$ ) in Me4M, Me3M-, Ph4M, and Ph3M- (M = Pb, Sn, Ge, Si, and C) were analyzed considering the relativistic effect and employing the Slater-type basis sets. The contributions to  $1J_{\text{FC}}(M, C)$  (or  $1J_{\text{SD}}+FC(M, C)$ ) were decomposed into those of occupied orbitals and occupied to unoccupied transitions. The s-type lone pair orbitals were demonstrated to contribute to the distinct relativistic effect on  $1J(\text{Pb}, C)$  of Me3Pb- (and Ph3Pb-).

These results established firm basis to analyze NMR parameters separately by the factors.

研究分野：化学

キーワード：量子化学計算 NMR 化学シフト 結合定数 分子軌道法 相対論効果 構造

### 1. 研究開始当初の背景

核磁気共鳴法(NMR)法は、物質科学の研究において極めて重要な手段として確立されている。NMR測定は化合物の同定や構造解析および反応追跡等を目的として日常的に行われ、NMRスペクトルの重要な要素は、化学シフト( )および結合定数( $J$ )で、これらを中心に解析することにより必要な情報が得られる。しかし、NMRの解析結果は、極めて重要な情報を含んでいるにもかかわらず、物質の機能評価や開発の基本的なデータとして用いられることは少ない。この原因は、NMR化学シフトや結合定数が本質的に磁気的現象によるため、実験化学者にとっては、その詳細な解釈が複雑で難解であるためである。また高周期元素のNMRでは、相対論効果のためにその解釈がさらに難解なものとなる。

国内外の多くの研究者がこのギャップを埋めることを試みたと見られるが、未だ成功した報告例はない。

我々は、特異な構造、物性および結合様式を有する有機セレン化合物の研究を行ってきた。そのため、 $^{77}\text{Se}$  NMRは不可欠な研究手段であると同時に、化学シフト( )や結合定数( $J$ )の起源を実験化学者が容易に理解できる形で解明したいと切望してきた。

### 2. 研究の目的

実験化学者にとっては難解な磁気的現象の詳細な解析は避け、可能な限り簡便な法則に基づいてNMRスペクトルを解析し、そこから真の情報を入手し、それに基づいて、目的とする化合物の設計・合成にあたることのできる、すなわち物質の機能評価や開発に役立つ新規NMR解析法を提案し、実践することを目的とした。

そこで(1)~(3)の課題を中心に、本研究に取り組んだ。

- (1)分子軌道法に基づくNMR化学シフト( )の解析法の適応範囲拡大と視覚化  
 $^{11}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{33}\text{S}$ ,  $^{73}\text{Ge}$ ,  $^{77}\text{Se}$ ,  $^{125}\text{Te}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ 核等への適応
- (2)分子軌道法に基づく結合定数( $J$ 値)の適応範囲拡大と視覚化
- (3)NMRデータの  $J$ 値や $J$ 値を電荷( $qn$ )、エネルギー差(の逆数)( $1/$  )および(角運動量演算子支配下の)軌道の重なり( $S$ )の3つの項に分解

### 3. 研究の方法

[量子化学計算] 化合物の構造最適化は、Gaussian 03、Gaussian 09 プログラム(Gauss-type の原子軌道(関数))およびADF2015 プログラム(Slater-type の原子軌道(関数))を用いて行った。また軌道の分解は、Gaussianを改良したNMRANAL-NH03GプログラムおよびNMRANAL-NH09Gプログラム(Gaussian utility program: Nakanishi *et al*, *CEJ* 2006, 2007 参照)ならびにADF2015 プログラムを用いて行った。

### 4. 研究成果

- (1)分子軌道法に基づくNMR化学シフト( )の解析法の適応範囲拡大と視覚化

実験化学者にとって、 から得られる情報の中で最も重要なものは、どの軌道もしくはどの軌道からどの軌道への遷移の特徴がに反映しているかを知ることである。 $^{77}\text{Se}$ 核は、相対論的効果が無視できる限界の原子であるため(Nakanishi *et al*, *J. Phys. Chem. A*, 2011, **115**, 8721参照)、非相対論の範囲で、 ( $^{77}\text{Se}$ )に大きく寄与している軌道あるいは軌道間遷移の機構の解析法を提案し、実証するとともに、実験化学者がより理解しやすいような視覚化法を提案した。具体的には、( $^{77}\text{Se}$ )を各占有軌道( $i$ )の寄与に分解して評価し、また各占有軌道( $i$ )から各非占有軌道( $a$ )への遷移( $i \rightarrow a$ )による寄与に分解して評価した(式(1)-(5)参照)。

本手法を $^{11}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{33}\text{S}$ ,  $^{73}\text{Ge}$ ,  $^{77}\text{Se}$ ,  $^{125}\text{Te}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ 核に展開した(雑誌論文 )。

$$t = d + p \quad (1)$$

$$p = (p_{xx} + p_{yy} + p_{zz})/3 \quad (2)$$

$$p = \frac{p_{occ}^{i_a} + p_{unocc}^{i_a}}{i_a} = \frac{p_{occ}^{i_a}}{i_a} \quad (3)$$

$$d = \frac{p_{occ}^{i_a}}{i_a} \quad (4)$$

$$p_{zz,N} = -(\mu_0 e^2 / 2m_e^2) \frac{p_{occ}^{i_a} p_{unocc}^{i_a}}{(i_a^- i_a)^{-1}} \times \{ \langle i_a | \hat{L}_z | i_a \rangle \langle i_a | \hat{L}_z | i_a \rangle + \langle i_a | \hat{L}_z | i_a \rangle \langle i_a | \hat{L}_z | i_a \rangle \} \quad (5)$$

- (2)分子軌道法に基づく結合定数( $J$ 値)の適応範囲拡大と視覚化

$J$ 値もまた、有機元素化合物の構造決定や結合や相互作用様式を決定・推測する上できわめて重要な知見をもたらす。しかしその起源については未知の部分も多い。

結合および非結合相互作用下にある原子X、Yで観測される核スピン結合定数 $J(X, Y)$ は、X、Y原子周辺における電子構造を反映するため、NMR解析の重要なパラメータとなる(X、Y)を分子軌道に基づいて解明する研究を開始した。 $J$ 値( ${}^n J_{TL}$ と表記)は、式(6)に示したように、Diamagnetic Spin-Orbit (DSO)項( ${}^n J_{D0}$ )、Paramagnetic Spin-Orbit (PSO)項( ${}^n J_{P0}$ )、Spin-Dipole (SD)項( ${}^n J_{SD}$ )およびFermi-Contact (FC)項( ${}^n J_{FC}$ )の和として評価できる(T. Helgaker, M. Pecul, in *Calculations of NMR and EPR Parameters: Theory and Applications*, (Eds.: M. Kaupp, M. Bühl, V. G. Malkin), Wiley-VCH, Weinheim, 2004, Chap. 7参照)。

$${}^n J_{TL} = {}^n J_{D0} + {}^n J_{P0} + {}^n J_{SD} + {}^n J_{FC} \quad (6)$$

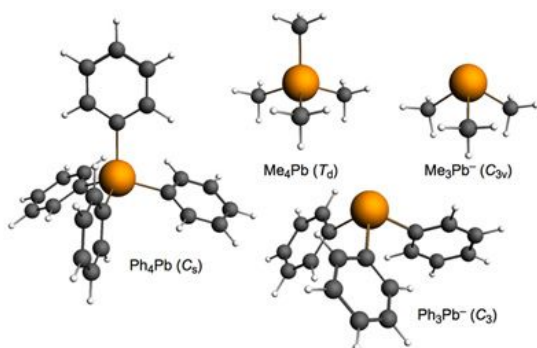
表1に、 $R_4M$ および $R_3M^-$  ( $R = \text{Me}$  and  $\text{Ph}$ ;  $M = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{and Pb}$ )の ${}^1 J_{\text{obsd}}(M, C)$ を掲げた。また図1に、 $\text{Me}_4\text{Pb}$ ,  $\text{Me}_3\text{Pb}^-$ ,  $\text{Ph}_4\text{Pb}$ および $\text{Ph}_3\text{Pb}^-$ の最適化構造を示した。 $R_3\text{Pb}^-$  ( $R = \text{Me}$  and  $\text{Ph}$ )の ${}^1 J_{\text{obsd}}(M, C)$ は、 $R_4\text{Pb}$ と比較してその絶対値が大変大きい。今回は、 ${}^1 J_{\text{obsd}}(M, C)$ の

機構を相対論効果を中心に解明した。解析にあたって、構造最適化および $J$ 値の評価はともにSlater型の原子軌道関数を搭載したADF 2015を用いた。

**Table 1.** The  $^1J_{\text{obsd}}(M, C)$  values in  $R_4M$  and  $R_3M^-$  ( $R = \text{Me}$  and  $\text{Ph}$ ;  $M = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{and Pb}$ ).<sup>a</sup>

Compd	$^1J(M, C)$	Compd	$^1J(M, C)$
$\text{Me}_4\text{C}^{b,c}$	36.9 <sup>d</sup>		
$\text{Me}_4\text{Si}^e$	-50.3		
$\text{Ph}_3\text{Si}^-$	$\pm 10$		
$\text{Me}_4\text{Ge}^e$	-18.7		
$\text{Me}_4\text{Sn}^e$	-340.0	$\text{Me}_4\text{Pb}^e$	+250.0
$\text{Me}_3\text{Sn}^-$	+155.0	$\text{Me}_3\text{Pb}^-$	-775.0
$\text{Ph}_4\text{Sn}^f$	531.1 <sup>d</sup>	$\text{Ph}_4\text{Pb}^g$	481 <sup>d</sup>
$\text{Ph}_3\text{Sn}^-$	+260.0	$\text{Ph}_3\text{Pb}^{-e,h}$	-1030.0

<sup>a</sup> In Hz. <sup>b</sup> J. B. Stothers, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York and London, 1972, Chaps. 9 and 10. <sup>c</sup>  $^1J_{\text{obsd}}(\text{C}, \text{C}: \text{Me}_3\text{CLi}) = 28.4$  Hz, which may correspond to the tetramer. <sup>d</sup> The sign being tentative. <sup>e</sup> B. Wrackmeyer, *Germanium, Tin, and Lead NMR*, in *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance* (Eds.: D. M. Grant, R. K. Harris), John Wiley Sons, New York, 1996, Vol. 4, pp. 2206-2215. <sup>f</sup> I. Wharf, *Inorg. Chim. Acta* 1989, 159, 41-48. <sup>g</sup> *J. Organomet. Chem.* 1982, 229, 159-168. <sup>h</sup> *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 5982-5985.



**Fig 1** Optimized structures for  $\text{Me}_4\text{Pb}$ ,  $\text{Me}_3\text{Pb}^-$ ,  $\text{Ph}_4\text{Pb}$ , and  $\text{Ph}_3\text{Pb}^-$ .

計算は、non-relativistic level(non)、scalar ZORA relativistic level(szr)、spin-orbit ZORA relativistic level(sozr)について行った。その結果、相対論効果は、 $R_4M$ および $R_3M^-$  ( $M = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$ )では、無視できる程度であった。 $R_4\text{Sn}$ においても小さいが、 $R_3\text{Sn}$ および $R_4\text{Pb}$ ではかなり大きかった。 $R_3\text{Pb}^-$ では極めて大きく、観測値をよく再現した。

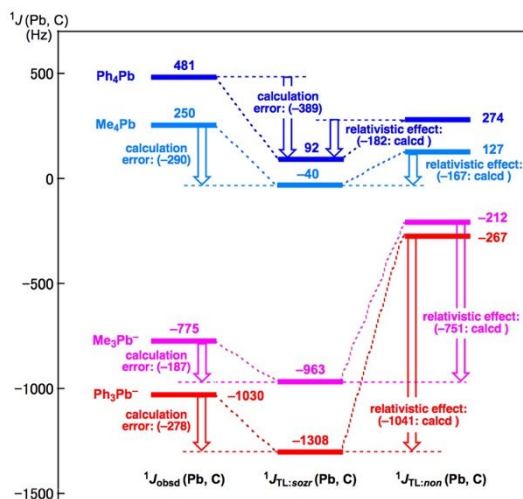
紙面の都合上、詳細な計算結果を示すことはできないが、 $\text{Me}_4\text{Pb}$ ,  $\text{Ph}_4\text{Pb}$ ,  $\text{Me}_3\text{Pb}^-$ および $\text{Ph}_3\text{Pb}^-$ における相対論的效果と計算誤差を図2にまとめた。

さらに $R_4M$ および $R_3M^-$  ( $R = \text{Me}$  and  $\text{Ph}$ ;  $M = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ )における $^1J(M, C)$ に対する機構を、最も寄与の大きい $^1J_{\text{FC}}(M, C)$ を $i$  (占有軌道)および $j$  (空軌道)からの寄与を示した。

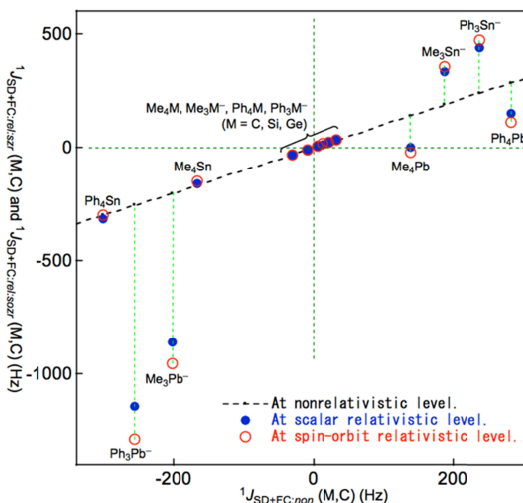
の寄与に分割することによって解明した。

図3に $^1J_{\text{SD+FC:szr}}$ と $^1J_{\text{SD+FC:sozr}}$ の $^1J_{\text{SD+FC:non}}$ に対するプロットを示した。黒色の破線上に位置するプロットは相対論効果を受けていないこと示す。一方、 $\text{Me}_3\text{Pb}^-$ および $\text{Ph}_3\text{Pb}^-$ は、破線から大きくずれている。このことより、これらの化合物は大きな相対論効果を受けていることがわかる。

$\text{Me}_4\text{Pb}$ ,  $\text{Ph}_4\text{Pb}$ ,  $\text{Me}_3\text{Sn}$ および $\text{Ph}_3\text{Sn}$ においても $\text{Me}_3\text{Pb}^-$ や $\text{Ph}_3\text{Pb}^-$ ほどではないが相対論的效果を受けていることがわかる。



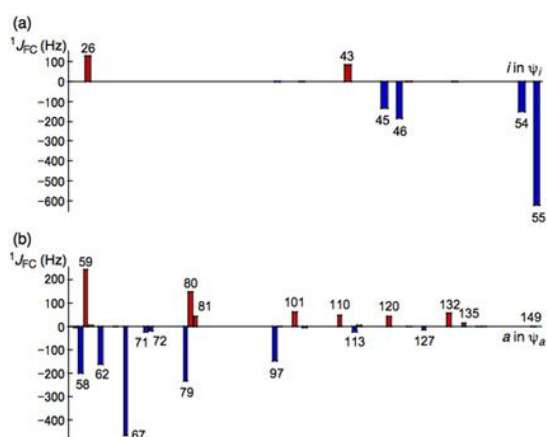
**Fig 2** Illustration of the relativistic effect and calculation errors for  $\text{Me}_4\text{Pb}$ ,  $\text{Ph}_4\text{Pb}$ ,  $\text{Me}_3\text{Pb}^-$ , and  $\text{Ph}_3\text{Pb}^-$ , employing the  $^1J_{\text{obsd}}(\text{Pb}, \text{C})$ ,  $^1J_{\text{TL:sozr}}(\text{Pb}, \text{C})$ , and  $^1J_{\text{TL:non}}(\text{Pb}, \text{C})$  values.



**Fig 3** Plots of  $^1J_{\text{SD+FC:szr}}$  and  $^1J_{\text{SD+FC:sozr}}$  versus  $^1J_{\text{SD+FC:non}}$ : dotted line correspond to the correlation of  $^1J_{\text{SD+FC:non}}$  versus  $^1J_{\text{SD+FC:non}}$ . Colors and marks are shown in the figure.

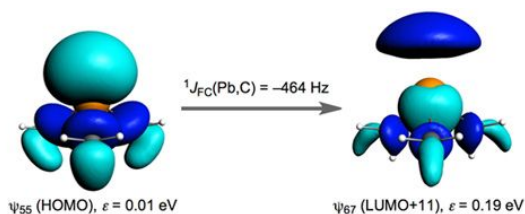
図4に、 $\text{Me}_3\text{Pb}^-$ のscalar ZORA相対論効果下における $^1J_{\text{FC}}(\text{Pb}, \text{C})$ における $i$  (a)および $j$  (b)遷移からの寄与を示した。scalar ZORA相対論効果下では、 $^1J_{\text{FC}}(\text{Pb}, \text{C} : \text{Me}_3\text{Pb}^-)$

に対する  $^{55}\text{Pb}$  (HOMO)からの寄与が非相対論効果下に比べて約4倍に増大していることが明らかとなった。この値は、マイナスの値として寄与する。 $^{55}\text{Pb}$  (HOMO)は、アニオンにおける孤立電子対に対応すると共に (Pb-C)の要素を含んでいる。したがって、孤立電子対 ( $^{55}\text{Pb}$  (HOMO))に対する相対論効果が $R_3\text{Pb}^-$  (R = Me and Ph)に特異的に観測された $^1J_{\text{FC}}(\text{Pb}, \text{C})$ の要因であるといえる。また、 $^{55}\text{Pb}$   $^{67}\text{Pb}$ 遷移からの寄与もscalar ZORA相対論効果によって4倍以上増大していた。



**図4** Plots of the contributions from each  $i$  (a) and each  $^{55}\text{Pb}$   $a$  transition (b) to  $^1J_{\text{FC}:szr}(\text{Pb}, \text{C}: \text{Me}_3\text{Pb}^-)$ , where the contributions are plotted versus  $i$  in  $^{55}\text{Pb}$  (a) and versus  $a$  in the  $^{55}\text{Pb}$   $a$  transition (b).

図5に  $^{55}\text{Pb}$   $^{67}\text{Pb}$ 遷移を示した。 $^{67}\text{Pb}$ は、\*(Pb-C)の要素を含むRydber的な孤立電子対の軌道(空軌道)に対応するといえる。総合的に言えば、観測された特異な $^1J(\text{Pb}, \text{C}: \text{Ph}_3\text{Pb}^-)$ は (Pb-C)の要素を含む孤立電子対 ( $^{55}\text{Pb}$  (HOMO))から \*(Pb-C)の要素を含むRydber的な空軌道 ( $^{67}\text{Pb}$ : 高次の孤立電子対に対応)への大きな相対論効果に起因すると結論させる。なお、数値的な意味では、相対論効果が $^{45}$ ,  $^{46}$ ,  $^{54}$ からの寄与が大きいものに対してプラスの寄与をする $^{43}$ では小さいことも見逃せない(雑誌論文)。



**図5**  $^{55}\text{Pb}$   $^{67}\text{Pb}$  transition for  $^1J_{\text{FC}:szr}(\text{Pb}, \text{C}: \text{Me}_3\text{Pb}^-)$ .

第3の課題であるNMRデータの値や $J$ 値を $Q_n$ ,  $1/\epsilon$  および $S$ の3つの項への分解はほぼ目処が立ったがまだまだ検証しなければならない点が残った。

本研究により、化学シフトや結合定数を分子軌道法に立脚して解析する方法を確立できた。また実験化学者が理論的な根拠のもと、本来重要な真の情報を読み取れるNMR解析法の確立について大きな歩みとなったが、汎用性や簡易性という点ではもう少し研究が必要である。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計2件)

Satoko Hayashi, Taro Nishide, Waro Nakanishi, and Masaichi Saito, Relativistic Effect on  $^1J(\text{M}, \text{C})$  in  $\text{Me}_4\text{M}$ ,  $\text{Me}_3\text{M}^-$ ,  $\text{Ph}_4\text{M}$ , and  $\text{Ph}_3\text{M}^-$  (M = Pb, Sn, Ge, Si, and/or C): Role of s-Type Lone Pair Orbitals in the Distinct Effect for the Anionic Species, *ChemPhysChem*, **18**, 2017, 2466-2474  
DOI: 10.1002/cphc.201700755

Cristina Mitrofan, Thorsten Gust, Andreas Zanin, Roxana M. Birzoi, Peter G. Jones, Wolf-W. du Mont, Satoko Hayashi, Waro Nakanishi, and Heinrich C. Marsmann, Dichlorosilylene Transfer to a P-Fluorophosphaalkene: The Route to a C-Dichlorofluorosilyl-Functionalized Dialkyldiphosphene, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 査読有, **2017**, 2017, 1526-1536  
DOI: 10.1002/ejic.201601411

[学会発表](計6件)

永田 健吾・林 聡子・中西 和郎, ナフタレンの1,8-位における拡張超原子価結合系へのジアセチレン架橋効果, 第44回有機典型元素化学討論会, P-17, 2017.12.7-9, 東京工業大学(東京)。

西澤 望・林 聡子・中西 和郎, ベンゼンの1,2位における $E_2E'_2$  (4c-6e) ( $E, E' = \text{S}, \text{Se}$ )の特性, 第28回基礎有機化学討論会, 1P076, 2017.9.7-9, 九州大学伊都キャンパス(福岡)。

Waro Nakanishi, Satoko Hayashi, Daisuke Nishi, and Toshiaki,  $^{77}\text{Se}$  NMR Spectra of Aromatic Selenic, Selenothioic, and Diselenic Acid Salts: Theoretical and Experimental Investigations, 13th International Conference on the Chemistry (ICST-13), L0-12, 2016.5.23-27, Nagarakawa Convention Center (Gifu, Japan).

Satoko Hayashi and Waro Nakanishi, Orientational Effect on  $^{77}\text{Se}$  NMR Chemical Shifts in 9-(Arylselanyl)tripticenes with the Conformers, 13th International

Conference on the Chemistry (ICCST-13),  
P4-27, 2016.5.23-27, Nagaragawa  
Convention Center (Gifu, Japan).

井上 宗之・林 聡子・中西 和郎, ベンゼン  
の1,2-位におけるチオ基間の非結合相互作用,  
日本化学会第96春季年会, 3PC-063,  
2016.3.24-27, 同志社大学 京田辺キャン  
パス (京都)。

Yutaka Tsubomoto, Yoshiyuki Nagano,  
Satoko Hayashi, and Waro Nakanishi,  
Extended Hypervalent Se4 4c-6e  
Interactions in Benzene and Naphthalene  
Systems, The 11th International  
Conference on Heteroatom Chemistry  
(ICHAC-11), P25, 2015.6.14-19, Caen  
(France).

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

林 聡子 (HAYASHI Satoko)  
和歌山大学・システム工学部・准教授  
研究者番号：00294306

### (2) 研究分担者

中西 和郎 (NAKANISHI Waro)  
和歌山大学・学内共同利用施設等・名誉教  
授  
研究者番号：80110807