

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 5 日現在

機関番号：14701

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550051

研究課題名(和文)機能評価・開拓を目指した支配因子分離型NMR解析法の提案と実践

研究課題名(英文)Proposal 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) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：NMRパラメータをその支配因子に分割して解析する方法を模索してきた。今回、安息香酸メチルおよび関連化合物のSおよびSe誘導体の⁷⁷Se化学シフトおよびJ値の実測値を分子軌道とその遷移に基づいて解析した。この結果は高く評価され日本化学会欧文誌のSelected Paperに選定された。また、S、SeおよびTeに対する相対論効果を詳しく評価した。これらの結果に基づいて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. As a first step to achieve the purpose, NMR parameters are analyzed based on the contributions from occupied MOs (ϵ_i) and transitions from ϵ_i to vacant MOs (ϵ_a), together with ϵ_i to ϵ_j , other occupied MOs. The nuclear spin-spin coupling constants were analyzed similarly. The treatment is applied to the ⁷⁷Se NMR chemical shifts of methyl benzoate derivatives of S and Se. The paper reporting the results of the analysis was chosen as a selected paper of Bull. Chem. Soc. Jpn. The relativistic effect is also investigated, which are evaluated separately by the scalar terms and spin-orbit terms, since the spin-orbit terms should be considered separately from the factors. These results established firm basis to analyze NMR parameters separately by the factors. Further establishment of the method and applications to explain the observed results are in progress.

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 相対論効果 カルコゲン

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、⁷⁷Se 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。

そこで具体的には、(1)~(3)の3つの課題を中心に、取り組んだ。

- (1) 分子軌道法に立脚したNMR化学シフトの完全解析と視覚化
⁷⁷Se核での検討
¹⁷O, ³³S, ¹²⁵Te, ¹¹⁹Sn核およびその他の核への適応
- (2) 分子軌道法に基づく結合定数(J値)の新規解析法の提案と視覚化
- (3) 鍵化合物の設計・合成および理論的根拠の確保と実験化学者の期待に答える精度の高い新規NMR解析法の確立

3. 研究の方法

量子化学計算は、化合物の構造最適化は、Gaussian 03 および Gaussian 09 プログラム (Gauss-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 Slater-type の原子軌道(関数)を搭載した ADF2012 プログラムを用いて行った。

4. 研究成果

- (1) 分子軌道法に立脚したNMR化学シフトの完全解析と視覚化
⁷⁷Se核での検討
セレンニド化合物を扱っている実験化学者

にとって、(Se)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 (Se)に反映しているかを知ることである。⁷⁷Se核は、相対論的效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、(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易いような視覚化法を提案した。具体的には、(Se)を各占有軌道()の寄与に分解して評価し、また各占有軌道()から各非占有軌道()への遷移()による寄与に分解して評価した(式1-5参照)。

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

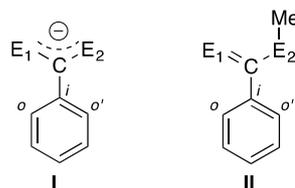
$$p = (p_{xx} + p_{yy} + p_{zz})/3 \quad (2)$$

$$p = \begin{matrix} i & a \\ occ & unocc \end{matrix} p_{i a} = \begin{matrix} i & a \\ occ & p_i \end{matrix} \quad (3)$$

$$d = \begin{matrix} i & a \\ occ & d \end{matrix} \quad (4)$$

$$p_{zz,N} = -(\mu_0 e^2 / 2m_e^2) \begin{matrix} i & a \\ occ & unocc \end{matrix} \langle a^- | i \rangle^{-1} \\ \times \{ \langle i | \tilde{L}_z | a \rangle \langle a | \tilde{L}_z | i \rangle^{-3} + \langle i | \tilde{L}_z | i \rangle \langle a | \tilde{L}_z | a \rangle \} \quad (5)$$

具体的には、安息香酸メチルおよび関連化合物のSおよびSe誘導体IおよびII(チャート1)の⁷⁷Se化学シフトおよびJ値の実測値を理論計算により、分子軌道とその遷移に基づいて解析した。この結果は高く評価され、日本化学会欧文誌のSelected Paperに選定された(雑誌論文)。



(E₁, E₂) = (O, O), (O, S), (O, Se), (S, O), (S, S), (S, Se), (Se, O), (Se, S), and (Se, Se)

チャート1 Compounds I and II

図1に、化合物IおよびIIの計算によって得られた最適化構造を示した。これらは村井先生らによって決定された実測の構造とよく一致していた。

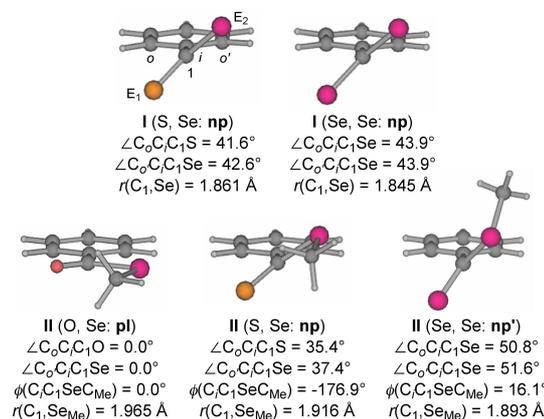


図1 Optimized structures of minima, illustrated for I and II.

また、II (Se*, 0)の化学シフト値 (^{77}Se) は実測値が925.4 ppmで、計算値 (^{77}Se) は、-900.4と非常に良い一致を示した。図2に示すように、各占有軌道(ψ_n)の寄与に分解すると、 ψ_{49} (HOMO)の寄与が最も大きかった。また占有軌道 ψ_{49} (HOMO)から各非占有軌道(ψ_a)への遷移は、 ψ_{49} (HOMO) ψ_{50} (LUMO)による寄与が最も大きかった(図3参照)。 ψ_{45} (HOMO-4) ψ_{50} (LUMO)による寄与も実質的に寄与していた。

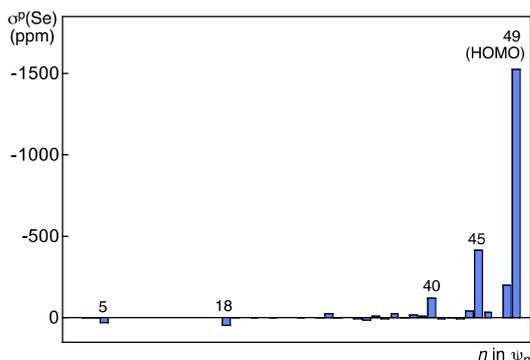


図2 Contribution from each MO to $\sigma^{\text{p}}(\text{Se})$, exemplified by II (Se*, 0).

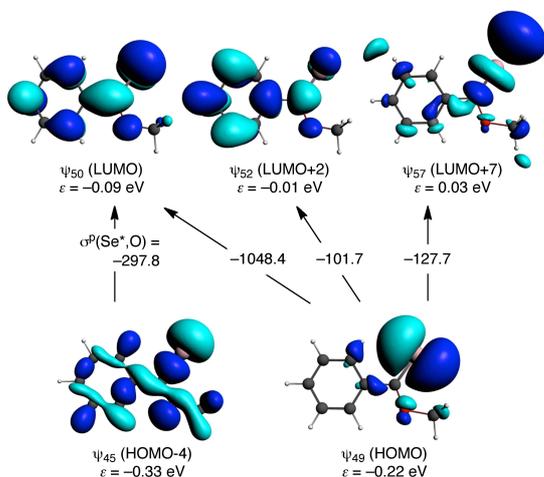


図3 Contributions of the transitions to $\sigma^{\text{p}}(\text{Se})$ (ppm) from (ψ_{45} , ψ_{49}) to (ψ_{50} , ψ_{52} , and ψ_{57}) in II (Se*, 0).

^{17}O , ^{33}S , ^{125}Te , ^{119}Sn 核およびその他の核への適応

^{125}Te NMRは、テルルを含む化学の研究において極めて有用な手段として確立されてきた。 ^{125}Te NMR化学シフト($\sigma(\text{Te})$)やスピン-スピン結合定数の測定は日常的に行われる。しかしながらその解析をめぐるには、相対論効果をどの程度考慮に入れるべきかという重要な課題が存在している。そこで(Te)における相対論効果の寄与を解明するため、(Te) ($\sigma^{\text{d}}(\text{Te})$, $\sigma^{\text{p}}(\text{Te})$, $\sigma^{\text{so}}(\text{Te})$, $\sigma^{\text{t}}(\text{Te})$: calculated absolute diamagnetic, paramagnetic, spin-orbit, and total shielding tensors, respectively)における相対論効果をSlater型の原子軌道関数(QZ4Pae: $3 \times 1s$, $3 \times 2s$, $3 \times 2p$, $5 \times 3s$, $4 \times 3p$, $3 \times 3d$ and $2 \times 4f$ for S, $4 \times 1s$, $3 \times 2s$, $4 \times 2p$, $3 \times 3s$, $3 \times 3p$, $4 \times 3d$, $4 \times 4s$, 4

$\times 4p$, $2 \times 4d$ and $3 \times 4f$ for Se and $5 \times 1s$, $3 \times 2s$, $5 \times 2p$, $3 \times 3s$, $3 \times 3p$, $3 \times 3d$, $3 \times 4s$, $3 \times 4p$, $4 \times 4d$, $3 \times 4f$, $4 \times 5s$, $4 \times 5p$, and $1 \times 5d$ for Te)を用いてそれぞれの項に分離して評価した。

(Te)は、ZORA (zeroth-order regular approximation)法を用い、DFT-GIAO法を適用して評価した。相対論効果は、Scalar ZORAレベル(RIt-sc)およびSpin-orbit ZORAレベル(RIt-so)と非相対論レベル(Non)における計算値の差とした。式6にZORA Hamiltonianを示した。ここで、 $V(r)$ 、 B 、および c は、それぞれ、有効Kohn-Shamポテンシャル、外部磁場、Pauliマトリックスおよび光速であり、 ∇ 、 B および $K(r)$ は式7および式8で与えられる。式6の第1および第2項はRIt-scに関連し、第3項はRIt-so項として算出される。式9は、 $\sigma^{\text{t}}(\text{Te})$ に寄与する各項を示したものである。式9は、式6 (RIt-sc条件下の計算)によって合理的に説明できる。ただし、第4項は小さいため無視する。

$$H_{\text{ZORA}} = V(r) + \frac{K(r)}{2} + \frac{(\nabla^2(r)/4c^2) \sigma \cdot [V(r) \times p] - (K(r)/c) \cdot p}{} \quad (6)$$

$$= \sigma + (1/c)A(r), \quad B = \nabla \times A(r) \quad (7)$$

$$K(r) = \{1 - (V(r)/2c^2)\}^{-1} \quad (8)$$

$$\sigma^{\text{t}}(N) = \sigma^{\text{d}}(N) + \sigma^{\text{p}}(N) + \sigma^{\text{so}}(N) = \sigma^{\text{d+p}}(N) + \sigma^{\text{so}}(N) \quad (9)$$

典型的なテルル化合物(46種類)における(Te)に対する相対論効果を、 $\sigma^{\text{d+p}}(\text{Te})$ ($= \sigma^{\text{d}}(\text{Te}) + \sigma^{\text{p}}(\text{Te})$)、 $\sigma^{\text{so}}(\text{Te})$ および $\sigma^{\text{t}}(\text{Te})$ ($= \sigma^{\text{d+p}}(\text{Te}) + \sigma^{\text{so}}(\text{Te})$)に分離して評価した。 $\sigma^{\text{d+p}}(\text{Te})$ をRIt-scで算出した値はRIt-soで算出した値に極めて近いものであるため、RIt-soレベルで算出した $\sigma^{\text{d}}(\text{Te})$, $\sigma^{\text{p}}(\text{Te})$, $\sigma^{\text{d+p}}(\text{Te})$, $\sigma^{\text{so}}(\text{Te})$ および $\sigma^{\text{t}}(\text{Te})$ 値を用いて論議を行った。

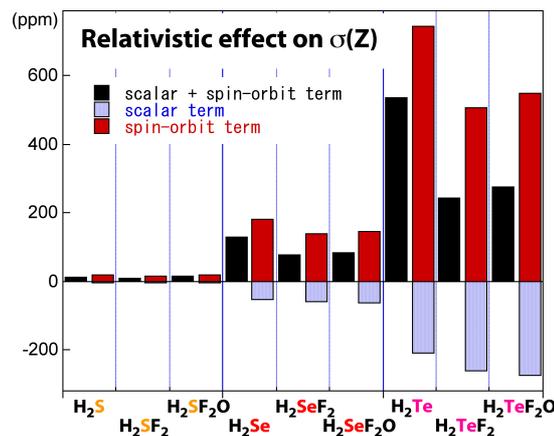


図4 The relativistic effect on $\sigma(\text{Te})$, $\sigma(\text{Se})$ and $\sigma(\text{S})$ is evaluated separately by scalar and spin-orbit terms for various tellurium, selenium, and sulfur species. The applicability of $\sigma^{\text{t}}(\text{Te})_{\text{RIt-so}}$ to analyze $\sigma^{\text{t}}(\text{Te})_{\text{obsd}}$ and the trend in the nuclei are discussed.

$$\sigma^{\text{t}}(\text{Te})_{\text{Non}} = \sigma^{\text{d+p}}(\text{Te})_{\text{RIt-so}} + \sigma^{\text{so}}(\text{Te})_{\text{RIt-so}}, \quad \sigma^{\text{t}}(\text{Te})_{\text{RIt-so}} = \sigma^{\text{d+p}}(\text{Te})_{\text{RIt-so}} - \sigma^{\text{so}}(\text{Te})_{\text{RIt-so}}$$

(Te)_{R1t-so}^d + ^{so}(Te)_{R1t-so}に対する結果を示した。^d(Te)_{R1t-so}は化合物によらずほぼ一定値をとる。^p(Te)_{R1t-so}は高配位テルル化合物に対してより低地場シフトする傾向にある。一方、^{so}(Te)_{R1t-so}は、低配位テルル化合物に対してより大きな高磁場シフトする傾向にあった。^t(Te)_{R1t-so}はこれらの項の総和として記す。(Se)および(S)についても同様に検討した。(Te)、(Se)および(S)に対する相対論効果は、約25:5:1と算出された。本計算法を実際に(Te)を帰属する際の適用性を有機テルル化合物(46種類)を用いて詳細に検討した(雑誌論文)。

¹¹⁹Sn核およびその他の核への適応も行った。さらに化合物の構造最適化と軌道の分解とともに、Slater-typeの原子軌道(関数)を搭載したADF2014プログラムを用いて行った。

(2)分子軌道法に立脚した⁷⁷Se NMR結合定数の完全解析と視覚化

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・推測する上で極めて重要な知見をもたらす。この認識に基づいて、分子軌道法に基づいて、先の安息香酸メチルおよび関連化合物IおよびII(チャート1)についてJ値の実測値を分子軌道とその遷移に基づいて理論的に解析した(雑誌論文)。

(3)鍵化合物の設計・合成および理論的根拠の確保と実験化学者の期待に答える精度の高い新規NMR解析法の確立

既に、アリール基による配向効果の解析について、セレン化合物の系について、平面型構造の基準として9-(arylselanyl)-anthracenesを、直交型構造の基準として1-(arylselanyl)anthraquinonesを用いて、実験・理論の両面から解析し、配向効果の実体およびその機構を、原因を明示した上で、確立している(雑誌論文)。今回、テルル化合物の系について、平面型構造の基準として9-(aryltellanyl)anthracenesを、直交型構造の基準として1-(aryltellanyl)anthraquinonesを用いて、実験の面から配向効果の実体に迫った。現在、相対論効果を加味して、理論計算を行い、分子軌道法に立脚したNMR化学シフトの完全解析を行っているところである。

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3件)

Satoko Hayashi, Kohei Matsuiwa and Waro Nakanishi, Relativistic effects on the ¹²⁵Te and ³³S NMR chemical shifts of various tellurium and sulfur species, together with ⁷⁷Se of selenium congeners, in the framework of a zeroth-order regular approximation: applicability to tellurium compounds, *RSC Advances*, 査

読有, 4, 2014, 44795-44810

DOI:10.1039/C4RA07818G

Toshiaki Murai, Daisuke Nishi, Satoko Hayashi, and Waro Nakanishi, Aromatic Selenoic, Selenothioic, and Diselenoic acid Salts: Isolation, Characterization, and ⁷⁷Se NMR Spectra, Together with Theoretical Elucidation, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 査読有, 87, 2014, 677-697, Selected Paper (優秀論文に選出された), 見開き表紙でも紹介

DOI:10.1246/bcsj.20140018

Takahito Nakai, Mitsuhiro Nishino, Satoko Hayashi, Masato Hashimoto and Waro Nakanishi, Role of p(Z)- (Ar/Nap) conjugation in structures of 1-(arylchalcogena)- naphthalenes for Z = Te versus Se, S and O: experimental and theoretical investigations, *Dalton Transactions*, 査読有, 41, 2012, 7485-7497

DOI:10.1039/C2DT30516J

[学会発表](計13件)

松尾 力・林 聡子・中西 和郎, セレン原子の関与する拡張超原子価結合にジアセチレンを介在させた多原子直線状結合系の構築, 日本化学会第95春季年会, 3-PC-112, 2015.3.26-29, 日本大学(千葉)。

林 聡子・松岩 浩平・中西 和郎, ¹²⁵Te NMR化学シフトにおける相対論効果: ZORAレベルにおけるスカラーおよびスピン-軌道相互作用項の評価, 第41回有機典型元素化学討論会, 0-210, 2014.11.27-29, 宇部市文化会館(山口)。

見座 弘祥・林 聡子・中西 和郎, ジアセチレン架橋した硫黄原子の関与する拡張超原子価結合系の構築, 日本化学会第94春季年会, 1-B5-43, 2014.3.27-30, 名古屋大学(愛知)。

吉川 充生・林 聡子・中西 和郎, 9-(パラ置換フェニルテラニル)トリブチセンにおける¹²⁵Te NMR化学シフトの特徴と構造因子, 第40回有機典型元素化学討論会, 0-28, 2013.12.5-7, 近畿大学(大阪)。

Taiki Uenaka, Yosuke Miyamoto, Kentaro Yamane, Satoko Hayashi, and Waro Nakanishi, Ethynyl Effect as a factor to control fine detail of the structures of 8-G-1-(p-YC₆H₄C(CSe)C₁₀H₆), together with Y and G dependences, 56th Annual Scientific Meeting of the Polish Chemical Society (PTChem) and the Association of Engineers and Technicians of Chemical Industry (SITPCHEM), SO6P24, 2013.9.16-20, Siedlce (Poland)。

Satoko Hayashi and Waro Nakanishi, Structural Determination of

Arylselenides in Solutions: Orientational Effect on ^{77}Se of $p\text{-YC}_6\text{H}_4\text{SeR}$, 12th International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium (ICCST-12), P32, 2013.7.22-26, Cardiff, Wales (United Kingdom).

Waro Nakanishi and Satoko Hayashi, Analysis of NMR Chemical Shifts Decomposed into Contributions from Occupied Orbitals and Orbital-orbital Transitions, 12th International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium (ICCST-12), P40, 2013.7.22-26, Cardiff, Wales (United Kingdom).

Waro Nakanishi and Satoko Hayashi, New Method to Analyze ^{77}Se and ^{125}Te NMR Chemical Shifts: A Proposal, 12th International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium (ICCST-12), IL4, 2013.7.22-26, Cardiff, Wales (United Kingdom).

高垣 領大・林 聡子・中西 和郎, ベンゼンで連結した多原子直線状カルコゲン化合物の構築, 日本化学会第93春季年会, 3PA-083, 2013.3.22-25, 立命館大学 (滋賀).

Takahito Nakai, Akito Tanioku, Satoko Hayashi and Waro Nakanishi, Fine Structures of 1-(Arylsulfinyl)naphthalenes in Crystals and Solutions: New Structural Standard of (A: pd) for 1-[$p\text{-YC}_6\text{H}_4\text{S(O)}\text{C}_{10}\text{H}_7$], 25th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur (ISOCS-25), PC-13, 2012.6.24-29, Czestochowa (Poland).

Akito Tanioku, Keita Harumoto, Satoko Hayashi, and Waro Nakanishi, Fine Structures of 1,2-Bis(arylselanyl)benzenes: Nonbonded $\text{Se} \cdots \text{Se}$ Interactions as Factors to Determine the Structures, The 10th International Conference on Heteroatom Chemistry (ICHAC-10), PB-06, 2012.5.20-25, Kyoto (Japan).

Satoko Hayashi, Yoshifumi Katsura, and Waro Nakanishi, Relativistic Effect on ^{77}Se NMR Chemical Shifts of Various Selenium Species in the Framework of Zeroth-Order Regular Approximation, 12th Eurasia Conference on Chemical Sciences (EuAsC2S-12), S6-PP2, 2012.4.16-21, Corfu (Greece).

Satoko Hayashi, A. Tanioku, and Waro Nakanishi, Orientational Effect on ^{77}Se NMR Chemical Shifts of Aryl Selenides as Standards for the Structural Determination in Solutions, 12th Eurasia

Conference on Chemical Sciences (EuAsC2S-12), S6-PP3, 2012.4.16-21, Corfu (Greece).

[図書](計4件)

Waro Nakanishi and Satoko Hayashi, " ^{77}Se NMR: Theoretical aspects and practical applications" in *Organoselenium Chemistry: Between Synthesis and Biochemistry*, Ed. C. Santi, Bentham eBooks, 査読有, 2014, Chap. 13, pp. 379-417,

ISBN: 978-1-60805-839-6

Waro Nakanishi, Satoko Hayashi, Masato Hashimoto, Massimiliano Arca, Maria Carla Aragoni and Vito Lippolis, "Recent Advances of Structural Chemistry of Organoselenium and Organotellurium Compounds" in *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*, Ed. Z. Rappoport, John Wiley & Sons, Inc., New York, 査読有, Vol. 4, 2013, Chap. 11, pp. 885-972,

ISBN: 978-1-118-33693-9

Satoko Hayashi and Waro Nakanishi, "12.3 Hypervalent Chalcogen Compounds" in *Handbook of Chalcogen Chemistry: New Perspectives in Sulfur, Selenium, and Tellurium*, Eds. F. A. Devillanova and W.-W. du Mont, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2nd Edition, 査読有, Vol. 2, 2013, Chap. 12.3, pp. 335-372,

DOI:10.1039/9781849737463-00335

Waro Nakanishi and Satoko Hayashi, "12.4 Theoretical calculations and NMR spectroscopy" in *Handbook of Chalcogen Chemistry: New Perspectives in Sulfur, Selenium and Tellurium*, Eds. F. A. Devillanova and W.-W. du Mont, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2nd Edition, 査読有, Vol. 2, Chap. 12.4, pp. 373-432 (2013),

DOI:10.1039/9781849737463-00373

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・システム工学部・教授
研究者番号: 80110807