

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 14 日現在

機関番号：14701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05081

研究課題名(和文)機能評価・開拓を目指した分子軌道法によるNMR解析の実践

研究課題名(英文)NMR analysis based on MO theory aiming the evaluation of properties in materials with the developments

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) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：核磁気共鳴法(NMR)法における難解な磁気的現象の解析を避け、物質の機能評価や開発に役立つ、簡便で直感的に理解し易い解析を目指した。分子軌道法に基づくNMR化学シフト(δ 値)や結合定数(J値)の解析の適応範囲拡大と視覚化に取り組んだ。

δ 値を各占有軌道の寄与、また各占有軌道から各非占有軌道への遷移の寄与に分解し、評価できることを明らかにした。 ^{77}Se 核が、相対論的効果が無視できる限界の原子であることも明らかにした。J値はFermi contact項の寄与が大きいとされているが、常磁性スピン-軌道相互作用によって支配される系も見出した。 δ 値とJ値の成分を各分子軌道法に基づく手法は確立できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

NMR法は、物質科学の研究において極めて重要な手段である。有機化学の実験室では、NMR測定は日常頻繁に行われ、 δ 値やJ値を中心に解析され、化合物の同定や構造解析、反応追跡等に役立てている。しかしこれらのデータは極めて重要な情報を多く含んでいるが、物質の機能評価や開発に用いられることは少ない。 δ 値やJ値が本質的に磁気的現象によるため、その詳細な解釈が複雑かつ難解だからである。また高周期元素では、相対論効果のため解釈がさらに難解となる。

難解な磁気的現象の詳細な解析を避け、より簡便で直感的に理解し易いNMRデータの起源を各分子軌道に求めた本成果の方法は、物質の機能評価や開発に役立つと期待される。

研究成果の概要(英文)：We avoided the analysis of esoteric magnetic phenomena in the nuclear magnetic resonance (NMR) method, and aimed for a simpler and more intuitive analysis that would be useful for functional evaluation and development of materials. We worked on expanding and visualizing the applicable range of the δ value and J value analysis methods based on the molecular orbital method.

It was clarified that the δ value can be decomposed into the contribution of each occupied orbit and the contribution of the transition from each occupied orbit to each unoccupied orbit for evaluation. It was also revealed that the ^{77}Se nucleus is the limit atom whose relativistic effect is negligible. The J value is said to be largely contributed by the Fermi contact term, but we also found a system governed by the paramagnetic spin-orbit interaction. A method based on each molecular orbital method was established for the components of the δ value and the J value.

研究分野：構造有機化学および物理有機化学関連

キーワード：NMR化学シフト 結合定数 量子化学計算 分子軌道法 相対論効果 有機典型元素化合物 Slater-type原子軌道

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

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。有機化合物を扱う実験室では、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ている。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多く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が見られるが、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

本研究の目的は、物質の機能評価や開発に役立つ、より簡便で直感的に理解し易い NMR 解析法の新展開である。NMR データの起源を各分子軌道に求めた本法の適応範囲を広げ、最も望まれておりこれまで困難とされている「電荷」、「エネルギー差(の逆数)」および「軌道の重なり」の3項への分解を成し遂げることを目指した。

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化学シフト(値)の解析法の適応範囲拡大と視覚化
(実測の 値は、理論計算では 値となる。)
- (2)分子軌道法に基づいた結合定数(J値)の解析法の適応範囲拡大と視覚化
- (3)NMR データの 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)軌道の重なり積分(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ADF2018 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 ADF2018 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化学シフト(値)の解析法の適応範囲拡大と視覚化

化合物の構造最適化はGaussian 09プログラム(Gauss-typeの原子軌道(関数))あるいはADF2018プログラム(Slater-typeの原子軌道)で行った。軌道の分解は、相対論効果をきちんと加味できるADF2018プログラムを用いて行った。図1に示したように相対論効果は原子番号Zの4乗に比例するので、原子番号が大きいほどきちんと加味しなければならない。すなわちGaussian 09プログラムを用いて、原子番号の大きな原子を含む化合物の構造最適化を行う場合には、基底

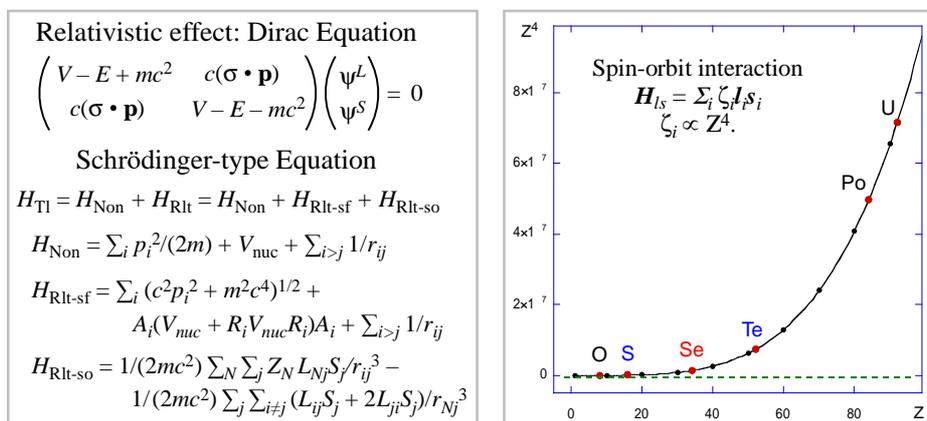


Fig. 1 各原子に対する相対論効果の重要性

関数などの選択が重要となる(相対論効果が効いてくるのはスカラー項とスピン-軌道相互作用項であるが、Gaussian 09プログラムでは後者の計算が困難であるため)。通常NMRが測定できる核種について、その指針を示すとともに、汎用性の高い手法(簡便で、信頼性が高く、視覚化できる方法)を確立した。

実験化学者にとって、値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値に反映しているかを知ることである。すでに我々は、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、非相対論の範囲で、(⁷⁷Se)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(Nakanishi *et al*, *J. Phys. Chem. A*, 2011, **115**, 8721)。具体的には、(⁷⁷Se)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 - 参照)。

$$t = d + p$$

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

$$p = \sum_i^{occ} p_i + \sum_a^{unocc} p_i = \sum_i^{occ} p_i$$

$$d = \sum_i^{occ} d_i$$

$$p_{zz,N} = -(\mu_o e^2 / 2m_e^2) \sum_i^{occ} \sum_a^{unocc} (a - i)^{-1} \times \{ \langle i | \hat{L}_z | a \rangle \langle a | \hat{L}_{z,N} r_N^{-3} | i \rangle + \langle i | \hat{L}_{z,N} r_N^{-3} | a \rangle \langle a | \hat{L}_z | i \rangle \}$$

例えば、phosphine selenide の (Se)値は、大変高磁場側に観測される。(Me)₃C-Se⁻の (Se)値は 129 ppm だが、(Me)₃P=Se は -256 ppm と報告されている。しかしこれらのハロゲン付加体の (Se)値にはその様な特徴は認められない。この原因の解明には、NMR 化学シフトを分子軌道法に基づいて解析する本研究課題で発展させる手法が有効である。モデル化合物 H₃C-Se⁻および H₃P=Se について解析を行ったところ、H₃C-Se⁻では、4p_x(Se)および 4p_z(Se)の HOMO が、約-500 ppm の化学シフトを誘起しているが、H₃P=Se では、4p_x(Se)および 4p_z(Se)の HOMO による誘起は約-270 ppm であり、H₃C-Se⁻の約半分にすぎなかった。このため H₃P=Se では、H₃C-Se⁻に比べて低磁場シフトが小さく、シグナルがかなり高磁場側に観測されたといえる。

このように分子軌道法に基づく解析では、値の中身を分かり易く解説してくれる。この方法は大変有効であるため、様々な核に適応できると期待し、今回、¹⁷O, ³¹P, ³³S, ¹²⁵Te核に展開し、実験事実とよく合う結果が得られた。

(2)分子軌道法に基づいた結合定数(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手法を確立した。J値(ⁿJ_{TL}と表記)は、式に示したように、Diamagnetic Spin-Orbit (DSO)項(ⁿJ_{DSO}), Paramagnetic Spin-Orbit (PSO)項(ⁿJ_{PSO}), Spin-Dipole (SD)項(ⁿJ_{SD})およびFermi-Contact (FC)項(ⁿJ_{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)。

$${}^n J_{TL} = {}^n J_{DSO} + {}^n J_{PSO} + {}^n J_{SD} + {}^n J_{FC}$$

今回、³¹P, ¹²⁵Te核に展開し、実験事実とよく合う結果が得られた。J値はFermi contact項の寄与が大きいとされているが、常磁性スピン-軌道相互作用によって支配される系も見出した。

(3)NMR データの値や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)軌道の重なり積分(S)の3つの項に分解 3つの項への分解は目処がたった。しかし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1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Satoko Hayashi, Manabu Uegaito, Taro Nishide, Eiichiro Tanaka, Waro Nakanishi, Takahiro Sasamori, Norihiro Tokitoh and Mao Minoura	4. 巻 43
2. 論文標題 Nature of the E---E' interactions (E, E' = O, S, Se, and Te) at naphthalene 1,8-positions with fine details of the structures: experimental and theoretical investigations	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 New J. Chem.	6. 最初と最後の頁 14224-14237
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/c9nj02198a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Satoko Hayashi, Manabu Uegaito, Taro Nishide, Eiichiro Tanaka, Waro Nakanishi, Takahiro Sasamori, Norihiro Tokitoh, Mao Minoura
2. 発表標題 Nature of E---E' (E, E' = O, S, Se, and Te) at Naphthalene 1,8-Positions: Theoretical and Experimental Investigations
3. 学会等名 14th International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Aleksandra Jasiak, Grazyna Mielniczak, Waro Nakanishi, Satoko Hayashi, and Jozef Drabowicz
2. 発表標題 Attempts to Isolate New Optically Active Organoselenium and Organotellurium Derivatives
3. 学会等名 14th International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Mao Minoura, Sho Kobayashi, Taro Nishide, Satoko Hayashi, and Waro Nakanishi
2. 発表標題 Synthesis and Structure of Tetraaryltellurium(IV)
3. 学会等名 14th International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 箕浦 真生・小林 翔・西出 太郎・林 聡子・中西 和郎
2. 発表標題 ペリー擬回転の新遷移状態構造: 四角錐構造を有するテトラアリアルテルル(IV)の合成と理論計算
3. 学会等名 第45回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	中西 和郎 (NAKANISHI WARO) (80110807)	和歌山大学・学内共同利用施設等・名誉教授 (14701)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------