

機関番号：14701

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20550042

研究課題名（和文）新機能開発をめざしたNMR解析法の開拓：化学シフトにおける電荷効果の評価

研究課題名（英文）Proposal of New Method to Analyze NMR Parameters for Development of Novel Properties: Incorporation of Charge Effect into Chemical Shifts

研究代表者

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

研究成果の概要（和文）：NMRは極めて重要な手段であり、国内外を問わず日常的に測定・解析がなされている。NMRに関する論文・総説及びデータ集等が次々と出版されることから明らかである。しかしNMR化学シフトを原理に立脚して解析することは困難である。そこでNMR化学シフトを電荷・エネルギー差（の逆数）・軌道の重なり（の各寄与）に分離して解析する方法をまずはSe核に対して確立し、O, C, F, P及びSi核への適用を目指した。また相対論効果についても研究した。

研究成果の概要（英文）：A new method has been developing to analyze NMR chemical shifts separately by the factors to affect the values: The factors are electron population terms $\langle r_{Se}^{-3} \rangle$, reciprocal orbital energy gaps $(e_g - e_i)^{-1}$, and orbital overlap terms controlled by the angular momentum operators. The $\langle r_{Se}^{-3} \rangle$ terms are successfully related to nuclear charges. During the course of the investigation, NMR chemical shifts are evaluated separately by the contributions from y_i or the y_i to y_g transitions. Nuclei under considerations are ^{77}Se , ^{31}P , ^{19}F , ^{17}O , ^{13}C , and others. On the other hand, we worry about the relativistic effect when heavier nuclei, such as ^{77}Se and ^{125}Te , are investigated. The effect is also explicitly clarified separately by the scalar and spin-orbit relativistic effect in the framework of ZORA, exemplified by 40 selenium containing species. The method is similarly applied to visualize the origin of the indirect nuclear couplings.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,900,000	1,170,000	5,070,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：量子化学計算・電荷・エネルギー差（の逆数）・軌道の重なり・有機典型元素・NMR化学シフト・結合定数・分子軌道

1. 研究開始当初の背景

核磁気共鳴法(NMR)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、NMRを用いた構造解析や反応追跡は多くの研

研究室におい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(δ)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。しかしスペクトルの解析は、経験則や研究において蓄積された直感に頼りがちなため、一見合理的に見える場合でも的はずれな解釈をしている場合も多々あると危惧される。この化学的な直感は、エネルギー概念を基盤とするものであるが、NMR 現象は本質的に磁気的現象であるため、このことを良く認識する必要がある。この化学的な直感と本質とのずれが生じた場合、NMR を通じて与えられる真の情報を見逃してしまうと危惧される。

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}Se NMR は不可欠な研究手段であると同時に、化学シフト(δ)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

実験化学者が理論的背景に立脚しつつ、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ような解析法を確立し、応用例を提供することを目的とする。

NMR 化学シフトを分子軌道法に立脚して解析する場合、着目する原子上の電子分布による寄与、分子軌道間のエネルギー差の逆数、角運動量演算子支配下における被占軌道と空軌道の重なり（着目する原子上の p 原子軌道の重なりを含む）の3要素を詳しく吟味する必要がある。そこで具体的には、NMR 化学シフトについては(1)の①~③の3つの課題を中心に、NMR 結合定数の完全解析にも取り組んだ。

(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

- ① ^{77}Se NMR化学シフトを例として、電荷・エネルギー差（の逆数）・軌道の重なり の3つの寄与に分離して解析する。
- ② ①で確立した解析法を核種の特質を考慮して、 ^{17}O , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P および ^{29}Si NMR 解析法へ適用する。
- ③ ①および②で確立したNMR解析法を ^1H NMR解析法へ適用する。

(2) 分子軌道法に立脚したNMR結合定数の完全解析と視覚化

3. 研究の方法

量子化学計算には、Gaussian 98、Gaussian 03、およびそれらを改良したプログラム NMRANAL-NH98G、NMRANAL-NH03G (Gaussian utility program: Nakanishi *et al.*, *CEJ* 2006, 2007 参照)を用いた。また Slater-type の原子軌道関数を搭載した ADF 2007 (ADF 2008-2010)を用いた。

4. 研究成果

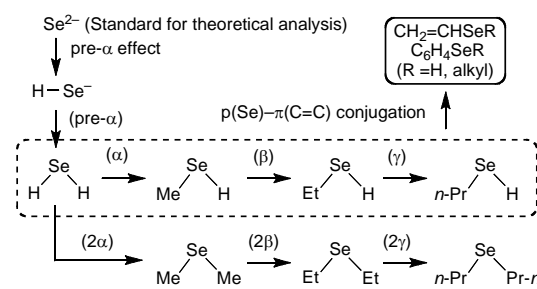
(1) 分子軌道法に立脚した ^{77}Se NMR化学シフトの完全解析と視覚化

①解析上の基準

δ (Se)の測定の基準は、 MeSeMe であるが、我々は本研究における解析上の基準は、 Se^{2-} にすべきであると考え、そのことを明らかにした。 Se^{2-} のdiamagnetic absolute magnetic shielding tensor ($\sigma^{\text{d}}(\text{Se})$) ($\sigma^{\text{d}}(\text{Se}; \text{Se}^{2-})$)が通常化合物の値と大差ない上に、paramagnetic absolute magnetic shielding tensor ($\sigma^{\text{p}}(\text{Se})$)が、ゼロであるからである(雑誌論文⑬)。

②Pre- α 効果の提案と解析

解析効果を得るため、pre- α 効果を提案した。この効果は、 Se^{2-} 等の孤立電子対に対するプロトネーションの結果として生じる化学シフトと定義した(Scheme 1参照)。 Se^{2-} の電子分布は、球対称であると考えられるため、この効果は通常、低磁場シフトを引き起こし、セレンの化学シフトの根源的な因子となる。結果は、雑誌論文⑭に掲載された。従ってこの効果を良く理解し、分かり易く説明することにより、実験化学者にとって極めて有益なNMR解析法を確立する出発点となる。



Scheme 1. Proposal of pre- α effect, together with α , β , and γ effects.

③ α , β , γ 効果の解析

α , β , γ 効果を分子軌道法に基づいて解析し、その起源を解明し、視覚化した(表1および図1参照)。解析にあたっては、各分子軌道からの寄与や各遷移からの寄与を詳細に分析し、さらにこれらの各遷移が被占軌道間の遷移($\psi_i \rightarrow \psi_j$)による寄与か、被占・非占軌道間の遷移($\psi_i \rightarrow \psi_s$)による寄与かを詳しく分析して信頼性の高い解析法を確立した(雑誌論文⑭)。

Table 1. Contribution from ψ_i on $\sigma^{\text{p}}(\text{Se})$ and the components in H_2Se^2

i in ψ_i	$\sigma^{\text{p}}(\text{Se})_{xx}$	$\sigma^{\text{p}}(\text{Se})_{yy}$	$\sigma^{\text{p}}(\text{Se})_{zz}$	$\sigma^{\text{p}}(\text{Se})$	Character
i to j	317.9	314.8	318.7	317.1	b
1-14	-15.9	-5.8	-7.0	-9.6	Inner orbitals
15	-1.4	-17.0	-29.4	-15.9	$\alpha(\text{SeH}_2; 4s(\text{Se}))$
16	-247.4	-9.6	-482.3	-246.4	$\alpha(\text{SeH}_2; 4p_y(\text{Se}))$
17	-4.5	-215.4	-831.5	-350.5	$\alpha(\text{SeH}_2; 4p_x(\text{Se}))$
18	-1312.4	-565.0	-0.3	-625.9	$4p_z(\text{Se})$
1-18	-1581.7	-812.9	-1350.6	-1248.4	
Total	-1263.8	-498.1	-1031.9	-931.3	

^a Contributions based on the occupied-to-unoccupied (ψ_i to ψ_j) transitions.
^b Contributions from the occupied-to-occupied (ψ_i to ψ_j) transitions.

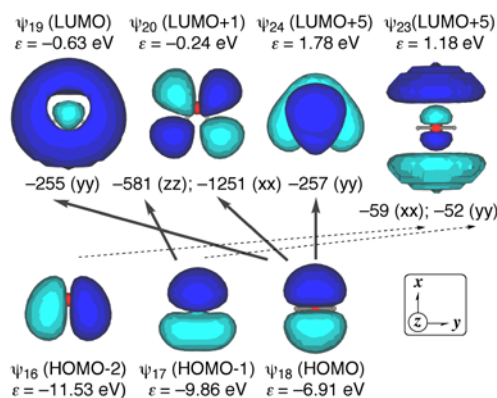


Figure 1. Contribution from the ψ_7 to ψ_j transition

④アリアル基による配向効果の解析

アリアル基による配向効果の解析については、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(理由)を明示した上で確立することができた。このことにより、配向効果の解析の第一段階をほぼ終えたといえる。結果は、*Chem. Eur. J.* に掲載され、Graphical abstract に publisher から "It is all in the orientation." という一文を加えて頂いた。ここで確立した方法論を本研究の基本的な研究法とした(雑誌論文①-⑥, ⑧-⑫, ⑭, ⑯)。

NMR化学シフトを分子軌道法に立脚して解析する場合、一対の分子軌道(ϕ_b, ϕ_a)間のエネルギー差の逆数($\epsilon_a - \epsilon_b$)⁻¹ ($(\Delta \epsilon)^{-1}$)、角運動量演算子支配下における ϕ_b, ϕ_a 間の重なりおよび ϕ_b, ϕ_a に含まれるSe上のp原子軌道の重なり $\langle r^{-3} \rangle$ の大きさ(S)および $\langle r^{-3} \rangle$ 項として知られるSe上の電子分布による寄与($\langle r_V^{-3} \rangle$)を詳しく吟味する必要がある。この全てについて実験化学者が直感的に充分理解できるような解析法として式(i)を提案した。ただし、 $(\Delta \epsilon_0)^{-1}$, $\langle r_{N_0}^{-3} \rangle$ および S_0 は、基準物質の値であり、 k_a, k_r, k_s は、着目するセレン化合物と基準物質の値との比である。式(i)の解析法の要点は、 k_a, k_r, k_s の値およびその内容を適切に解析・評価することである。

$$\begin{aligned} \sigma^p(\text{Se}) &= A \times (\Delta \epsilon)^{-1} \times \langle r_V^{-3} \rangle \times S \\ &= A \times k_a (\Delta \epsilon_0)^{-1} \times k_r \langle r_{N_0}^{-3} \rangle \times k_s S_0 \\ &= k_a k_r k_s \times [A \times (\Delta \epsilon_0)^{-1} \times \langle r_{N_0}^{-3} \rangle \times S_0] \\ &= k_a k_r k_s \times \sigma_0^p(\text{Se}) \quad (\text{i}) \end{aligned}$$

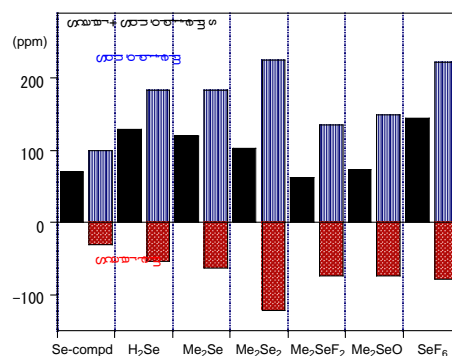
これらの3項目を適切に評価する上で、最もやっかいな項は、 $\langle r^{-3} \rangle$ の項である。よって $\langle r^{-3} \rangle$ の項の分離から着手した。

⑤ $\langle r^{-3} \rangle$ 項の評価

$\langle r^{-3} \rangle$ 項は、Se上の変数であるが、セレン化合物の構造、とりわけその酸化状態によって大きく変化するため、信頼性の高い解析法を確立するためには、 $\langle r^{-3} \rangle$ を変数とし

て処理する必要がある。従って、何らかの指数が簡便に計算できる数値で近似する必要がある。モデルケースの関数化を吟味し、信頼できる指標が得られた。また $(\epsilon_a - \epsilon_b)^{-1}$ 項は、分子軌道法によって簡便に評価できるため、残りの軌道の重なりによる寄与も全体との比較によって評価できた(雑誌論文⑰)。

しかしこの系を⁷⁷Seから発展させて重原子を含む他の原子核に発展させるために、⁷⁷Se NMR化学シフトにおけるRelativistic Effectを詳細に評価した。この成果を*J. Phys. Chem. A*に投稿したところ "This paper is publishable subject to minor revisions noted." との結果を得た。



(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

①ⁿJ(Se, Se)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・推測する上できわ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、まずⁿJ(Se, Se)の解析を行った。 $n = 1$ に対しては、**1 (1a)**および**2**をモデルとして解析を行った。 $n = 2$ に対しては、**3**および**5 (gem)**をモデルとし、 $n = 3$ では、**4 (gauche, trans)**および**5 (cis, trans)**をモデルとした(Chart 1参照)。

J 値は、総和ⁿJ_{TL}、反磁性項ⁿJ_{DSO}、常磁性項ⁿJ_{PSO}、スピндаイポール項ⁿJ_{SD}、フェルミコンタクト項ⁿJ_{FC}の4つの項からなっていて、その関係は式(ii)に表した。

$${}^n J_{TL} = {}^n J_{DSO} + {}^n J_{PSO} + {}^n J_{SD} + {}^n J_{FC} \quad (\text{ii})$$

一般に J 値を担っているのはフェルミコンタクト項ⁿJ_{FC}であるとされているが、図3に示すように**2a**の¹J(Se, Se)は、予想に反して、Fermi項の寄与は無視できる程小さく、常磁性項ⁿJ_{PSO}の寄与が大きいことが明らかになった。すなわち常磁性スピン-軌道相互作用によって支配されることが明らかとなった。

Chart 1

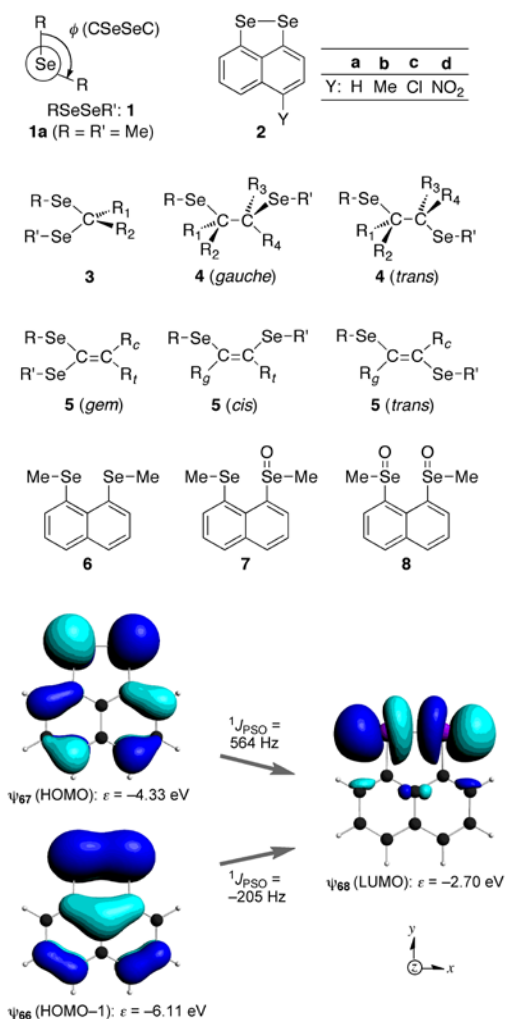


Figure 3. The $\psi_{66} \rightarrow \psi_{68}$ and $\psi_{67} \rightarrow \psi_{68}$ transitions in ${}^1J_{\text{PSO}}(\text{Se}, \text{Se})$ in **2a**. The characters of ψ_{66} , ψ_{67} , and ψ_{68} are $\pi(\text{Se}-\text{Se})$, $\pi^*(\text{Se}-\text{Se})$, and $\sigma^*(\text{Se}-\text{Se})$, respectively.

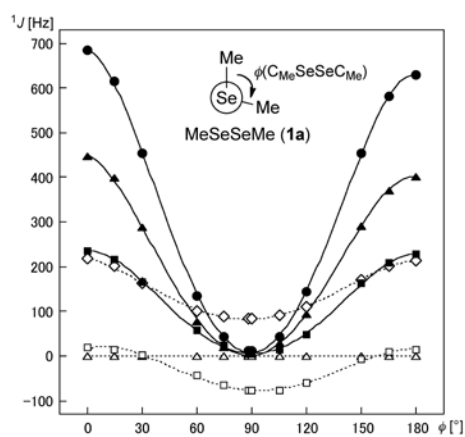


Figure 4. Torsional angular dependence of ${}^1J(\text{Se}, \text{Se})$ in **1a**. \triangle : ${}^1J_{\text{DSO}}$, \blacktriangle : ${}^1J_{\text{PSO}}$, \diamond : ${}^1J_{\text{SD}}$, \square : ${}^1J_{\text{FC}}$, \blacksquare : ${}^1J_{\text{SD}} + {}^1J_{\text{FC}}$, \bullet : ${}^1J_{\text{TL}}$.

また図4に示すように**1a**および**4**を用いて、 ${}^1J(\text{Se}, \text{Se})$ の2面角依存性を調べることによ

って、その有用性を高めた。

さらに $n = 4$ に対しては、**6-8** をモデルとして計算を行った。非結合相互作用がいかにか 1J 値に影響を与えるか、また 1J 値からいかに非結合相互作用を解明できるかを明らかにする等、分子軌道法に立脚して解析を行うことにより、相互作用の本質に迫ることができた(雑誌論文⑦, ⑮)。

② ${}^1J(\text{P}, \text{X})$ の完全解析と視覚化な構造による効果の解析

種々のリン化合物について①で行った ${}^1J(\text{Se}, \text{Se})$ の場合と同様、完全解析と視覚化をおこなった。査読付き論文誌に投稿中である。

本研究により、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 解析法を確立し、応用する第一歩を踏み出した。また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した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計18件)

- ① A. Tanioku, T. Nakai, S. Hayashi, and W. Nakanishi, How do Weak Z-X-X and Stronger X-Z-X Interactions Affect NMR Chemical Shifts of Halogen Adducts with Chalcogenides ($\text{R}_2\text{Z}\cdot\text{X}_2$)? Theoretical Background on the Structural Prediction of $\text{R}_2\text{Z}\cdot\text{X}_2$ Through Chemical Shifts in Solutions, *Heteroatom Chemistry*, 査読有, DOI: 10.1002/hc.20707 (2011).
- ② O. Guzyr, C. Vinas, H. Wada, S. Hayashi, W. Nakanishi, F. Teixidor, A. V. Puga, and V. David, Synthesis, Structural, Spectroscopic and Electrochemical Studies of Carborane Substituted Naphthyl Selenides, *Dalton Transactions*, 査読有, 2011, 3402-3411 (2011).
- ③ T. Nakai, P(O, S, Se, and Te)- π (Ar) Conjugations as Factors to Control Fine Structures of 1-(Chalcogena)-naphthalenes, S. Hayashi, and W. Nakanishi, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 査読有, 185, 1031-1045 (2010).
- ④ S. Hayashi, T. Nakamoto, M. Minoura, and W. Nakanishi, Evidence for Effective p(Z)- π (Ar) Conjugations (Z = S, Se, and Te, as Well as Z = O) in 9-(Arylchalcogenyl)trptycenes: Experimental and Theoretical Investigations, *J. Org. Chem.*, 査読有, 74, 4763-4771 (2009).
- ⑤ S. Hayashi and W. Nakanishi, How Are Non-bonded G---Z (Z = O, S, and Se) Distances at Benzene 1,2-, Naphthalene 1,8-, and Anthracene 1,8,9-Positions Controlled? An Approach to Causality in Weak Interactions, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 82, 712-722 (2009), 査読有.
- ⑥ S. Hayashi, K. Yamane, and W. Nakanishi, Fine Structures of 8-G-I-(p-YC₆H₄C \equiv CSe)C₁₀H₆ (G = H, Cl, and Br) in Crystals and Solutions: Ethynyl Influence and Y-

- and G-Dependences, *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 査読有, Article ID 347359, doi: 10.1155/2009/347359 (2009).
- ⑦ A. Tanioku, S. Hayashi, and W. Nakanishi, Analysis of $^1J(\text{Se}, \text{Se})$ Based on MO Theory: Predominant Contribution of Paramagnetic Spin-Orbit Terms and Torsional Angular Dependence in $^1J(\text{Se}, \text{Se})$, *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 査読有, Article ID 381925, doi: 10.1155/2009/381925 (2009).
- ⑧ T. Nakamoto, S. Hayashi, and W. Nakanishi, Structures and Dynamic Stereochemistry of 9-Arylselanyltriptycenes: X-ray Crystallographic, Spectroscopic and Theoretical Investigations, *New J. Chem.*, 査読有, **33**, 1588-1595 (2009).
- ⑨ S. Hayashi, K. Yamane, and W. Nakanishi, H/D Isotope Effect on δ (Se) in 8-Methyl-1-(arylselanyl)naphthalenes and Related Selenides: Nonbonded C-H---Se Through-space versus Through-bond Mechanisms, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 査読有, **184**, 1481-1495 (2009).
- ⑩ S. Hayashi, W. Nakanishi, A. Furuta, J. Drabowicz, T. Sasamori, and N. Tokitoh. How Does Non-covalent Se---Se=O Interaction Stabilize Selenoxides at Naphthalene 1,8-Positions: Structural and Theoretical Investigations, *New J. Chem.*, 査読有, **33**, 196-206 (2009).
- ⑪ T. Nakamoto, S. Hayashi, and W. Nakanishi, ^{77}Se NMR Chemical Shifts of 9-(Arylselanyl)triptycenes: New Standard for Planar Structures of ArSeR and Applications to Determine the Structures in Solutions, *J. Org. Chem.*, 査読有, **73**, 9259-9269 (2008).
- ⑫ S. Hayashi and W. Nakanishi, Noncovalent Z---Z (Z = O, S, Se, and Te) Interactions: How Do They Operate to Control Fine Structures of 1,8-Dichalcogene-substituted Naphthalenes?, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 査読有, **81**, 1605-1615 (2008).
- ⑬ W. Nakanishi, S. Hayashi, K. Narahara, and M. Hada, Contributions from Atomic p(Se), d(Se), and f(Se) Orbitals to Absolute Paramagnetic Shielding Tensors in Neutral and Charged SeH_n and Some Oxides, Together with the Effect of Methyl and Halogen Substitutions on $\sigma^p(\text{Se})$, *Chem. Eur. J.*, 査読有, **14**, 9647-9655 (2008).
- ⑭ K. Yamane, S. Hayashi, W. Nakanishi, T. Sasamori, and N. Tokitoh, Fine Structures of 8-G-1-(Arylethynylselanyl)naphthalenes (G = H, Cl, Br): Factors to Control the Linear Alignment of Five G---Se-C \equiv C-CAr Atoms in Crystals and the Behavior in Solutions, *Polyhedron*, 査読有, **27**, 3557-3566 (2008).
- ⑮ W. Nakanishi and S. Hayashi, Torsional Angular Dependence in $^1J(\text{Se}, \text{Se})$ and Fermi Contact Control of $^4J(\text{Se}, \text{Se})$: Analysis of $^nJ(\text{Se}, \text{Se})$ ($n = 1-4$) Based on Molecular Orbital Theory, *Chem. Eur. J.*, 査読有, **14**, 5645-5655 (2008).
- ⑯ K. Yamane, S. Hayashi, W. Nakanishi, T. Sasamori, and N. Tokitoh, Fine Structures of 1-(Arylethynylselanyl)-naphthalenes: Characteristic Features Brought by the Ethynylselanyl Group, *Polyhedron*, 査読有, **27**, 2478-2486 (2008).
- ⑰ W. Nakanishi, S. Hayashi, K. Narahara, D. Yamaki, and M. Hada, Evaluation of Electron Population Terms for $(r_{\text{Se}^{-3}})_{4p}$, $(r_{\text{S}^{-3}})_{3p}$, and $(r_{\text{O}^{-3}})_{2p}$: How do HOMO and LUMO Shrink or Spread Depending on Nuclear Charges?, *Chem. Eur. J.*, 査読有, **14**, 7278-7284 (2008).
- ⑱ S. Hayashi and W. Nakanishi, Origin of ^{77}Se NMR Chemical Shifts Revealed for Pre- α , α , β , and γ Effects, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 査読有, **183**, 1067-1071 (2008).
- [学会発表] (計24件)
- ① S. Hayashi, T. Nakai, T. Nakamoto, and W. Nakanishi, Experimental and Theoretical Investigations on p(Z)- π (Ar) Conjugation where Z = S, Se, and Te, Together with Z = O, 14th Asian Chemical Congress 2011 (14 ACC), 2011.9.5-8, Bangkok (Thailand).
- ② 讃岐英明・林聡子・中西和郎・西大介・野々山孝政・村井利昭, カルコゲノ安息香酸誘導体PhCZZ'-およびPhCZZ' Me (Z, Z' = O, S, Se)におけるNMR化学シフトの解析, 日本化学会第91春季年会, 2C4-38, 2011.3.26-29, 神奈川大学 (神奈川)。
- ③ 古家賢太・林聡子・中西和郎・西大介・野々山孝政・村井利昭, カルコゲノ安息香酸誘導体PhCZZ'-およびPhCZZ' Me (Z, Z' = O, S, Se)におけるNMR化学シフトの解析, 日本化学会第91春季年会, 2C4-39, 2011.3.26-29, 神奈川大学 (神奈川)。
- ④ 西野充浩・林聡子・橋本正人・中西和郎, 平面および直交型アリアルセレンおよびアリアルテルロ化合物の構造とNMR化学シフト基準への寄与, 日本化学会第91春季年会, 2C4-37, 2011.3.26-29, 神奈川大学 (神奈川)。
- ⑤ 中井孝仁・林聡子・中西和郎, 1-(カルコゲナ)ナフタレンの構造: 1-(p-YC₆H₄)C₁₀H₇の微細構造におけるYおよびZ依存性, 第37回有機典型元素化学討論会, P-6, 2010.11.25-27, 室蘭市民会館ホール (北海道)。
- ⑥ S. Hayashi, T. Nakamoto, T. Nakai, M. Minoura, and W. Nakanishi, Evidence for the p(Z)- π (Ar) Conjugation for Z = S, Se, and Te, as Well as Z = O: Experimental and Theoretical Investigations, *Halchem V*, p. 25, 2010.9.19-23, Cagliari (Italy).

- ⑦鈴木暢大・中西和郎・林聡子, リンの関与するスピン-スピン結合定数 ${}^nJ(P \cdot X)$ ($n = 1-4$)の分子軌道法に立脚した解析, 第21回基礎有機化学討論会, 1P06, 2010. 9. 9-11, 名古屋大学 (愛知)。
- ⑧桂静郁・中西和郎・林聡子, ${}^{77}\text{Se}$ NMR 化学シフトにおける相対論効果: Slater 型波動関数を用いた評価, 第21回基礎有機化学討論会, 1P07, 2010. 9. 9-11, 名古屋大学 (愛知)。
- ⑨S. Hayashi, T. Nakamoto, T. Nakai, M. Minoura, and W. Nakanishi, Determination of planar and perpendicular structures of aryl selenides in solutions based on ${}^{77}\text{Se}$ NMR chemical shifts, The 11th International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium (ICCST-11), 0037, 2010. 8. 1-6, Oulu (Finland)。
- ⑩西野充浩・紺谷拓哉・土居由里枝・中井孝仁・林聡子・中西和郎, 9-(アリアルテラニル)アントラセンの ${}^{125}\text{Te}$ NMR 化学シフトはアリアルテラニル基の平面構造を実証するか, 日本化学会第90春季年会, 1-G3-07, 2010. 3. 26-29, 近畿大学 (大阪)。
- ⑪林聡子・桂静郁・中西和郎・波田雅彦, セレン化合物の $\langle r_{\text{Se}}^{-3} \rangle_{4p}$ に対する相対論効果と ${}^{77}\text{Se}$ NMR化学シフトへの寄与, 第36回有機典型元素化学討論会, P-40, 2009. 12. 10-12, とりぎん文化会館 (鳥取)。
- ⑫林聡子・北本真之・中西和郎・斎藤雅一, ${}^1J(M, C)$ ($M = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{and Pb}$)の分子軌道法に基づく解析: 陰イオン種における顕著な相対論効果と孤立軌道の役割, 第36回有機典型元素化学討論会, 0-08, 2009. 12. 10-12, とりぎん文化会館 (鳥取)。
- ⑬林聡子・桂静郁・中西和郎・波田雅彦, セレン化合物の $\langle r_{\text{Se}}^{-3} \rangle_{4p}$ に対する相対論効果と ${}^{77}\text{Se}$ NMR化学シフトへの寄与, 分子科学討論会2009, 3P125, 2009. 9. 21-24, 名古屋大学東山キャンパス (愛知県)。
- ⑭中西和郎・林聡子・桂静郁・波田雅彦, ${}^{77}\text{Se}$ NMR化学シフトにおける ΔE^1 の有効値を算出する試み, 分子科学討論会2009, 3P126, 2009. 9. 21-24, 名古屋大学東山キャンパス (愛知県)。
- ⑮北本真之・林聡子・中西和郎, $R_3\text{PSe}$ における ${}^1J(P, \text{Se})$ の解析: 相対論効果の評価, 日本化学会第89春季年会, B1145, 2009. 3. 27-30, 日本大学船橋キャンパス (千葉)。
- ⑯河西秀昭・榎原賢二・林聡子・中西和郎, ${}^{17}\text{O}$ NMR化学シフトへの新解析法適用の試み: 問題点と展望, 日本化学会第89春季年会, B1162, 2009. 3. 27-30, 日本大学船橋キャンパス (千葉)。
- ⑰桂静郁・河西秀昭・榎原賢二・林聡子・中西和郎・波田雅彦, NMR化学シフトの新規解析法の提案: $\delta(\text{Se})$ における相対論効果の評価, 日本化学会第89春季年会, B1136, 2009. 3. 27-30, 日本大学船橋キャンパス (千葉)。
- ⑱榎原賢二・林聡子・中西和郎, 新規NMR解析法の提案: 種々のセレン化合物における常磁性遮蔽テンソルに対するp(Se), d(Se)およびf(Se)原子軌道の寄与, 第35回有機典型元素化学討論会, P-05, 2008. 12. 12, 首都大東京 (東京)。
- ⑲中本貴士・林聡子・中西和郎, 9-(アリアルセラニル)トリプチセンの ${}^{77}\text{Se}$ NMR化学シフト: 平面型構造を有するセレニドの新しい基準としての評価とその応用, 第35回有機典型元素化学討論会, P-04, 2008. 12. 12, 首都大東京 (東京)。
- ⑳中西和郎・榎原賢二・林聡子・波田雅彦, 新規NMR解析法の提案: エネルギー項の分割と評価, 第35回有機典型元素化学討論会, 17B, 2008. 12. 12, 首都大学東京 (東京)。
- ㉑林聡子・宮本怜奈・中西和郎, 超原子価および拡張超原子価結合の化学: 8-カルコゲニルキノリンを用いた特殊な結合様式の設計・合成およびその解析, 第38回複素環化学討論会, 30-06, 2008. 11. 21-23, 広島県民文化センターふくやま (広島)。
- ㉒宮本怜奈・林聡子・中西和郎, ${}^{77}\text{Se}$ NMR化学シフトから見た1- $\text{NC}_6\text{H}_4\text{Z}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Y}-p)-8$ ($\text{Z} = \text{Se}$)における3c-4e相互作用の特性, 第38回複素環化学討論会, 2P-133, 2008. 11. 21-23, 広島県民文化センターふくやま (広島)。
- ㉓W. Nakanishi, S. Hayashi, and N. Suzuki, Analysis of ${}^nJ(\text{Se}, \text{Se})$ and ${}^nJ(\text{P}, \text{X})$ ($n = 1-4$) Based on Molecular Orbital Theory, Halchem IV, OC02, 2008. 9. 25-27, Platja d' Aro (Spain)。
- ㉔S. Hayashi, K. Yamane, and W. Nakanishi, Ethynyl, Y, and G dependences as the factors to control fine structures of 8-G-1-(p - $\text{YC}_6\text{H}_4\text{CCSe}$) C_{10}H_6 , together with the behavior in solutions, Halchem IV, P05, 2008. 9. 25-27, Platja d' Aro (Spain)。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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

(2) 研究分担者

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