

DFT 法によるプロパンハイドレートの NMR 遮蔽定数の計算

○堀 彰, 本堂武夫

北海道大学低温科学研究所 (〒060-0819 札幌市北区北 19 条西 8 丁目)

【緒言】

ガスハイドレートは、ゲストと呼ばれる気体が水分子の籠状構造(ケージ)に取り囲まれた構造をしている。このケージ内の気体に関してはラマン散乱やNMRの測定により実験的に調べられている。プロパンハイドレートは、12 面体ケージ(小ケージ)16 個と 16 面体ケージ(大ケージ)8 個からなるII型の構造をとり、プロパン分子は大ケージ内にのみ存在する。プロパンの¹³C-NMR測定では、メチル基 2 個とメチレン基1個の数の比に対応したピーク強度比を持つスペクトルが観測されるが、気体のプロパンとケージ内のプロパンではこれらのピークの相対的な位置の逆転が報告されている[1]。そこで本研究では、このような現象を量子化学計算で確認し、その原因を明らかにすることを目的とする。

【方法】

プロパン分子をゲストとするプロパンハイドレートの、II型の大ケージに対応する C₃H₈@(H₂O)₂₈ の構造を、中性子構造解析のデータ[2]をもとに作成した。遮蔽定数の計算は、非経験的分子軌道法プログラム Gaussian03[3] の Gauge Invariant Atomic Orbital(GIAO)法により、密度汎関数法(B3LYP/6-311+G(2d,p))[4]で行った。

【結果】

プロパン分子(気体のプロパン分子)、ケージ内のプロパン分子およびケージに内包されたプロパン分子の各々に対する炭素原子の遮蔽定数の計算結果を Table1 に示す。ケージ内のプロパンに対する結果は、構造解析から得られるプロパン分子の 24 の多重度に対して平均したものである。

気体分子とケージ内の分子とは、ピーク位置の逆転が見られ、実験結果を支持する結果が得られた。これはプロパン分子とケージとの相互作用の結果、プロパン分子内の化学結合の変化が生じたことによるものであるが、遮蔽定数に対する各化学結合の寄与の変化は、Natural Chemical Shielding 解析を行って調べた。これについては当日報告する。

Table 1 計算により得られたプロパン分子の各炭素原子の¹³C-NMR遮蔽定数。δ は両端の炭素の遮蔽定数の値の平均と中央の炭素の遮蔽定数との差。(Gas:真空中の構造、Hydrate:ハイドレート内の構造)

	C ₁	C ₂	C ₃	δ
C ₃ H ₈ (Gas)	164.48	160.71	164.48	3.77
C ₃ H ₈ (Hydrate)	163.83	163.59	163.83	0.24
C ₃ H ₈ @(H ₂ O) ₂₈	159.87	163.04	159.59	-3.31

参考文献

[1] 木田他, 日本雪氷学会全国大会講演概要集(2002). [2] C. J. Rawn *et al.*, Can. J. Phys. 81, 431(2003). [3] Gaussian03 (Revision A.10), M. J. Frisch *et al.*, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1998. [4] J. R. Cheeseman *et al.*, J. Chem. Phys. 104, 5497(1996).