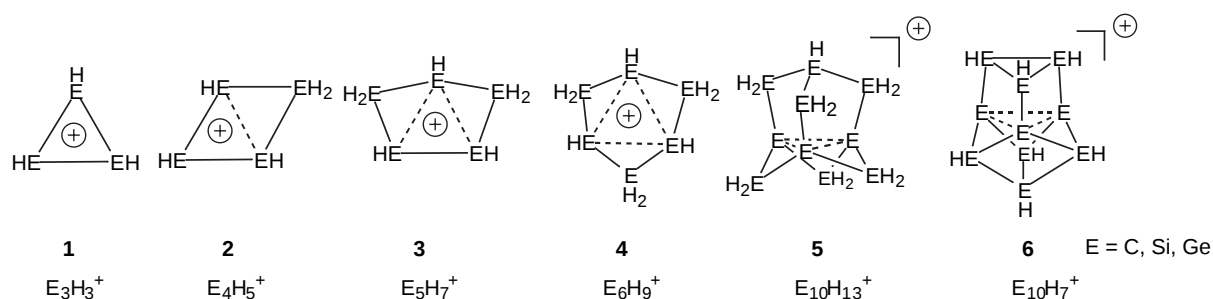


含ケイ素・ゲルマニウム芳香族化合物の理論計算

○加部 義夫・石田 豊・深谷 訓久・関口 章
筑波大学化学系（〒305-8571 つくば市天王台 1-1-1）

【緒言】

最近我々は含ケイ素・ゲルマニウム芳香族カチオン，ホモ芳香族カチオン化合物を安定に単離できることを報告した。¹⁾ 今回それらのモデル化合物(1-6)について芳香族安定化エネルギーを評価するために Aromatic Stabilization Energy (ASE), 常磁性磁化率の exaltation (Λ) さらに Nuclear Independent Chemical shifts (NICS)を検討した。特にホモ芳香族カチオンについてはトポロジカルな電子状態理論(Atoms in Molecules (AIM)および Electron Localization Function (ELF))も合わせて検討したので報告する。



【方法】

モデル分子としては母体の水素置換体を取りあげ、計算ソフトは Gaussian98 を使い、B3LYP/6-31G*で構造最適化した。その構造を用いて Homodesmotic 反応^{2,3)}にもとづいて ASE を計算し、 Λ については CSGT 計算，さらに NICS(0)については GIAO 計算を行った。AIM 計算と ELF 計算はそれぞれ Morphy98 および Topmod を用いて計算した。

【結果】

モデル化合物 1-6 の ASE, Λ および NICS(0) 計算から芳香族およびホモ芳香族安定化エネルギーは炭素 > ケイ素 > ゲルマニウム類縁体の順に小さくなることが示された (Table 1)。 Λ について環も大きさで補正すると同じ順序を示した。

AIM 計算では 3 中心 2 電子結合に由来する 1,3-結合相互作用を見い出すことは難しいが，一方 ELF 計算では 3 中心 2 電子結合の中心に結合電子対を見い出すことができた。ELF 計算でも結合電子が見い出されない系では through-bond 結合相互作用や Spherical ホモ芳香族性の関与が考えられた。

参考文献

- 1) A. Sekiguchi, Y. Ishida, Y. Kabe, M. Ichinohe, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 8776 (2002)
- 2) P. von R. Schleyer et al, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **26**, 761 (1987); *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 11361 (1995).

Table 1 ASE(kcal/mol), Λ (cgs-ppm) and NICS(0)(ppm) of 1-6

molecules		ASE	Λ	NICS
$C_3H_3^+$	(1: E=C)	55.8	-8.3	-22.4
$Si_3H_3^+$	(1: E=Si)	33.3	-23.8	-20.8
$Ge_3H_3^+$	(1: E=Ge)	34.5	-29.5	-19.5
$C_6H_9^+$	(4: E=C)	-10.9	-11.8	-46.0
$Si_6H_9^+$	(4: E=Si)	-15.9	-23.9	-23.6
$Ge_6H_9^+$	(4: E=Ge)	-15.5	-26.2	-27.3
$C_{10}H_{13}^+$	(5: E=C)	-19.9	-13.7	-45.1
$Si_{10}H_{13}^+$	(5: E=Si)	-24.1	-27.2	-27.0
$Ge_{10}H_{13}^+$	(5: E=Si)	-22.4	-35.3	-28.9
$C_{10}H_7^+$	(6: E=C)	-25.0	-13.8	-32.7
$Si_{10}H_7^+$	(6: E=Si)	-21.4	-27.2	-23.9
$Ge_{10}H_7^+$	(6: E=Ge)	-22.4	-32.3	-26.2