

環状π電子系化合物のプロトン NMR化学シフトに関する解析

○ 波田 雅彦

首都大学東京 理工学研究科 分子物質化学専攻

(〒192-0397 東京都八王子市南大沢1-1)

【緒言】

環状π電子系化合物の磁氣的性質は従来より環電流のモデルで説明されることが多く、また、芳香属性とも関連付けて議論されている。この種の化合物における環周辺のプロトン核の磁気遮蔽ではσ電子の効果についても若干の議論がなされているが、全体の傾向に寄与するとまでは考えられていない。本研究では、実験結果のあるなしに拘わらず、環状π電子系化合物、特に環状芳香属化合物の環周辺のプロトン化学シフトを系統的に計算してその傾向を議論する。

【計算・結果・議論】

右図には6電子系と10電子系の芳香族化合物におけるプロトンの磁気遮蔽定数(iso項)を示している。計算方法はRHF(▼)とMP2(▽)であり、基底関数は6-311G(d,p)を用いた。6電子系と10電子系でそれぞれ環の員数に対応する傾向が見られる。核磁気遮蔽定数を各座標成分に分解した結果を下表に示す。環電流に対応する項は σ_{zz} であるが、炭素員数に対する遮蔽定数 σ の傾向は σ_{yy} と σ_{zz} から生じていることがわかる。当日は、この結果を diamagnetic 項と paramagnetic 項に分解、軌道の寄与に分解した結果を示す。また、[18]-annulene についても議論する。

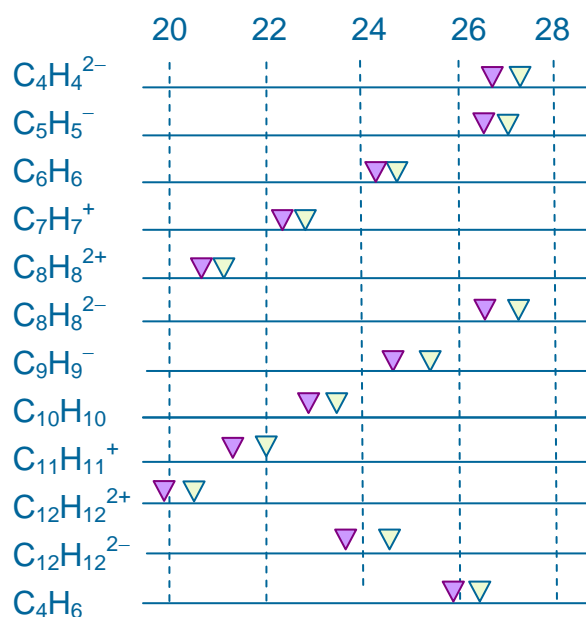


図. 共役系化合物の周辺プロトン核の磁気遮蔽定数(ppm)

Table. Proton magnetic shielding constants of π-conjugated cyclic compounds (ppm).(a)(b)

compounds	C ₅ H ₅ ⁻	C ₆ H ₆	C ₇ H ₇ ⁺	C ₈ H ₈ ²⁺	C ₈ H ₈ ²⁻	C ₄ H ₆
4n+2	6	6	6	6	10	--
σ _{xx}	27.16	28.02	27.94	27.47	32.94	28.87
σ _{yy}	29.46	25.20	22.16	20.25	30.59	25.67
σ _{zz}	24.42	21.20	18.30	15.87	18.51	24.62
σ _{iso}	27.01	24.81	22.83	21.20	27.35	26.39

(a) calculated by RHF/6-311G(d,p)//RHF/6-311G(d,p). (b) C-H 軸を y 軸とした。