

π電子系化合物における <sup>1</sup>H-NMR 化学シフトの  
量子化学的解析手法に関する研究

○谷村 景貴、本田 康、波田 雅彦

首都大学東京大学院理工学研究科 (〒192-0397 東京都八王子市南大沢 1-1)

【緒言】

環状π電子系化合物ではいわゆる「環電流効果」によって環の内側と外側の磁気遮蔽が著しく異なり、その状況がπ電子の数によって変化することが知られている (Pople のモデル)。一般にπ電子が  $4n+2$  個の環状π共役系の電子構造は安定であり、 $4n\pi$  電子系は不安定になる。このことは Hückel 則として周知であり、それぞれ芳香族性および反芳香族性と呼ばれている。一方、環状π電子系を持つ分子が途中でよじれて環を1周すると位相が反転する構造である場合、Hückel 則とは逆にπ電子の数が  $4n$  個になったときに安定化することが計算によって予言され、こちらはメビウス芳香族性と呼ばれている。本研究では[18]アヌレン(Figure 1)とその誘導体の <sup>1</sup>H-NMR を計算することにより、環電流モデルの妥当性や芳香族性の特徴・概念について議論する。

【方法】

原子核  $N$  の磁気遮蔽テンソル  $\sigma_{Ntu}$  ( $t, u = x, y, z$ ) は外部磁場  $B_t$  と核磁気モーメント  $\mu_{Nu}$  の2次の物性として求められる (Ramsey の式)。

$$\sigma_{Ntu} = \left. \frac{\partial^2 E}{\partial B_t \partial \mu_{Nu}} \right|_{B_t = \mu_{Nu} = 0} \quad (t, u = x, y, z) \quad (1)$$

また、外部磁場を加えたときの波動関数  $\Psi(B_t)$  を無摂動系の波動関数  $|k\rangle$  ( $k = 0, 1, 2, \dots$ ) で展開すると、 $\sigma_{Ntu}$  について次のような式が得られる。

$$\begin{aligned} \sigma_{Ntu} &= \frac{e^2}{4m_e c^2} \langle 0 | \sum_i^{electron} \frac{r_i \cdot r_{Ni} \delta_{tu} - r_{iu} r_{iNu}}{r_{Ni}^3} | 0 \rangle + \frac{e^2}{m_e^2 c^2} \sum_{k \neq 0} \frac{\langle 0 | \sum_i^{electron} \hat{L}_{it} | k \rangle \langle k | \sum_i^{electron} \frac{\hat{L}_{iNu}}{r_{Ni}^3} | 0 \rangle}{E_0 - E_k} \\ &= \sigma(dia)_{Ntu} + \sigma(para)_{Ntu} \end{aligned} \quad (2)$$

$\hat{L}$  と  $\hat{L}_N$  はそれぞれ分子全体および共鳴核周囲の磁気モーメント演算子である。式(2)の第1項を反磁性テンソル(diamagnetic tensor)、第2項を常磁性テンソル(paramagnetic tensor)と呼ぶ。反磁性テンソルは電子の位置にのみ依存する項であり、電子密度による遮蔽を表す。一方、常磁性テンソルは磁氣的に遷移が許容な励起状態との共鳴によって発生する項である。本研究で問題とする等方性項(isotropic magnetic shielding constant)は  $\sigma_N = (\sigma_{Nxx} + \sigma_{Nyy} + \sigma_{Nzz})/3$  で与えられる。実験で観測される NMR 化学シフト  $\delta_N$  は、ある標準物質の核磁気遮蔽定数  $\sigma_N^{ref}$  を基準として  $\delta_N = \sigma_N^{ref} - \sigma_N$  で定義される。

本研究の対象分子は[18]アヌレン(C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>)とその誘導体であり、環の外側および内側の水素について <sup>1</sup>H-NMR の計算を実行した。計算レベルは RHF/6-311G(d,p)とした。

## 【結果】

[18]アヌレンの  $^1\text{H-NMR}$  計算結果を Table 1 に示す。18 $\pi$ 電子系である中性[18]アヌレンでは、内側の水素は遮蔽され高磁場シフトし、外側の水素は反遮蔽を受け低磁場シフトした。また 20 $\pi$ 電子系の[18]アヌレンダブルアニオンでは、遮蔽状態が中性アヌレンとは逆になった。これは中性分子が芳香族性、ダブルアニオンが反芳香族性の特徴を持っていることを意味し、Hückel 則を支持する結果が得られた。

内側の水素の核磁気遮蔽テンソルを詳しく調べると、常磁性項の  $zz$  成分が  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}$ 、 $\text{C}_{18}\text{H}_{18}^{2-}$  でそれぞれ 37.29、-63.87 ppm と計算され、大きな差が見られたことから、この常磁性項の  $zz$  成分の差異が中性分子とダブルアニオンの遮蔽状態に大きく寄与し、芳香族性/反芳香族性を特徴付けていると予想される。

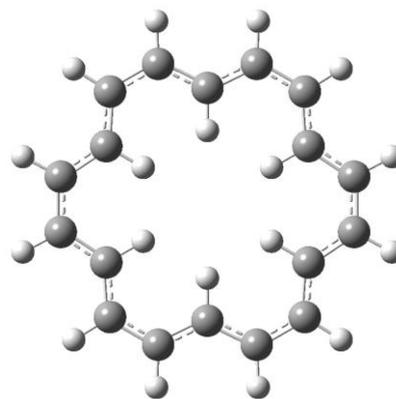


Figure 1. [18]アヌレン( $\text{C}_{18}\text{H}_{18}$ )

Table 1.  $^1\text{H-NMR}$  chemical shifts  $\delta$  of  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}$  and  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}^{2-}$  by RHF/6-311G(d,p) (ppm)<sup>a</sup>

	H(out)		H(in)	
	$\delta(\text{calc.})$	$\delta(\text{exptl.})$	$\delta(\text{calc.})$	$\delta(\text{exptl.})$
[18]annulene $\text{C}_{18}\text{H}_{18}$	12.05	9.28	-12.56	2.99
[18]annulene dianion $\text{C}_{18}\text{H}_{18}^{2-}$	0.80	-1.10	22.60	20.8, 29.5 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> The reference molecule is tetramethylsilane (TMS).

<sup>b</sup> Two species of dianions can exist in solution ( $D_{6h}:D_3 = 7:3$ ), and two values are observed.

一方、[18]アヌレンから2個のCを取り去って環に切れ目を入れた構造( $\text{C}_{16}\text{H}_{18}$ )では、内側と外側の磁気遮蔽の差がほぼ消失した(非芳香族性)。また、その環の切れ目で $\pi$ 軌道の位相を反転させて繋ぐと( $\text{C}_{18}\text{H}_{20}$ )、中性とは逆の遮蔽が発生、つまり反芳香族性を示した。これは18 $\pi$ 電子系で反芳香族性を示す、メビウス反芳香族性であるといえる。さらにその切れ目にメチルアニオンを挿入して再び環をつなぐ( $\text{C}_{18}\text{H}_{20} + \text{CH}_3^-$ )と20 $\pi$ 電子系となり、弱い芳香族性を示した。これは、メビウス芳香族性の特徴と一致している。これら一連の分子の  $^1\text{H-NMR}$  計算結果をまとめると、Figure 2 のようになる。

また本研究では、 $^1\text{H-NMR}$  のほか、Schleyer が 1996 年に提案した nucleus-independent chemical shift (NICS) についても計算し、上述の結果を支持する結果が得られた。

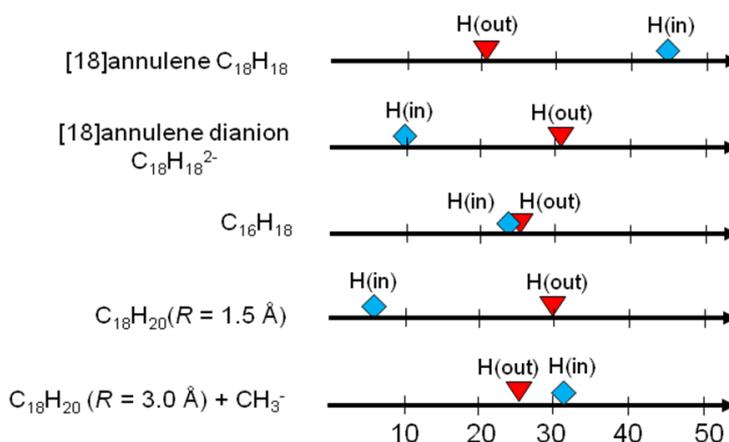


Figure 2.  $^1\text{H}$  magnetic shielding constants (ppm)