

鉛原子を含む芳香族性化合物に関する量子化学的研究

○河村俊秋¹、阿部穰里¹、斎藤雅一²、波田雅彦¹¹ 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)² 埼玉大学大学院 理工学研究科(〒338-8570 埼玉県さいたま市桜区下大久保 255)

【諸言】 炭素を環骨格とする芳香族性化合物は多種多様に報告されている。一方、近年、炭素と同族である鉛原子を含む 5 員環化合物 *dilithioplumbole* の合成とその芳香族性が報告された¹⁾。また、*dilithioplumbole* の類似化合物として、*plumbole* に THF もしくは NHC が配位した化合物も報告されている。これらの化合物は非共有電子対を有する THF/NHC が、鉛原子の空軌道に配位することによって π 電子が $(4n+2)$ 個に近くなるため、芳香族性と期待される。本研究では、これらの化合物の芳香族性に関する検討、及び、²⁰⁷Pb と ¹³C の NMR 化学シフトの解析を行った。更に、これら分子物性に対する相対論効果についても検討した。

【計算方法】 計算対象分子は図 1 の化合物(1),(2)である。計算方法は DFT 法であり、汎関数として B3LYP を用いた。分子構造は計算による最適化構造を採用した。Pb-NMR の計算には、露わに相対論効果を取り入れる必要があるため、zeroth-order regular approximation (ZORA)法を用いた。基底関数は通常のガウス型ではなく、スレーター型関数を採用した(表 2 下部 a に詳細を掲載)。以上の方法によって NMR 遮蔽定数、NICS、核スピンスピンカップリング定数を計算した。

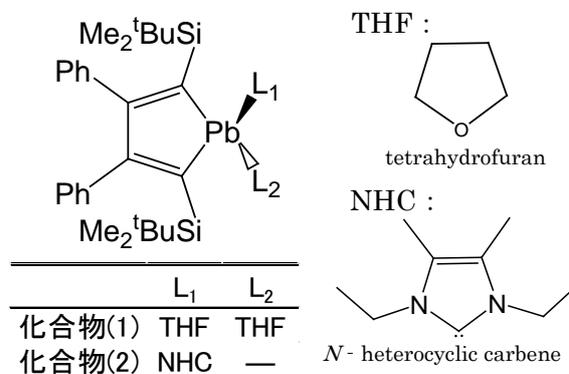


図 1. 計算対象分子モデル Plumbole(左) 配位分子(右)

【計算結果・考察】 化合物(1),(2)の 5 員環部分には明瞭な結合交代の消失は起こらなかった。一方、NICS 値からは芳香族性化合物の傾向が現れていることが解る(表 1 参照)。表 2 に ²⁰⁷Pb と ¹³C 化学シフト、その各成分、及び、実験値を示す。Pb 化学シフトに関しては、実験値の再現は不十分だが、相対論効果が極めて大きいことが示された。¹³C(α)と ¹³C(β)の計算値は実験値をおおよそ再現している。¹³C(α)と ¹³C(β)の相違は、相対論効果に由来する Spin-Orbit(SO)項であることが確認できる。また、核スピンスピンカップリング定数は計算値 $J=-1165$ Hz に対して実験値 $J=1049$ Hz である。非相対論計算では $J=-395$ Hz であり、相対論効果が必須であることが解る。

表 1. 化合物(1),(2)と Plumbole の NICS 値^{a)}

	NICS(0)	NICS(1)
PbC ₄ H ₄	13.10	4.24
化合物(1)	4.99	1.01
化合物(2)	3.60	-0.02
PbC ₄ H ₄ ²⁻	-5.39	-8.10

表 2. 化合物(1),(2)の ²⁰⁷Pb と ¹³C の遮蔽定数 σ と化学シフト δ (ppm)^{a,b)}

	σ 非相対論			$\delta^{calc.}$	σ 相対論				$\delta^{calc.}$	$\delta^{exptl.}$
	反磁性項	常磁性項	tot.		反磁性項	常磁性項	SO項	tot.		
化合物(1) Pb	10073.7	-5075.4	4998.4	652.1	9945.2	-6522.8	889.7	4312.1	3566.0	5193.5
化合物(1) C(α)	257.3	-245.8	11.5	170.1	256.3	-256.8	-43.1	-43.6	225.6	223.1
化合物(1) C(β)	252.3	-251.9	0.4	181.2	252.2	-250.7	-12.6	-11.1	193.2	179.2
化合物(2) Pb	10073.3	-4735.6	5337.7	312.7	9945.0	-6211.6	1299.8	5033.2	2844.9	1793.1
化合物(2) C(α)	256.1	-261.1	-5.0	186.6	255.4	-272.7	-29.7	-47.0	229.1	201.9
化合物(2) C(β)	251.8	-248.3	3.5	178.1	251.7	-247.5	-12.6	-8.4	190.5	172.4
TMPb Pb	10077.5	-4427.1	5650.4		9949.8	-5331.5	3259.8	7878.1		
TMS C	257.6	-76.0	181.6		257.4	-76.2	0.8	182.1		

a) 基底関数: Pb に TZ2P、5 員環内の C と配位部分に TZP、H に DZ、その他に DZP

b) $\delta^{calc}(Pb)=\sigma^{Tot.}(TMPb)-\sigma^{Tot.}(Pb)$, $\delta^{calc}(C)=\sigma^{Tot.}(TMS)-\sigma^{Tot.}(C)$

1) M. Saito, M. Sakaguchi, T. Tajima, K. Ishimura, S. Nagase, M. Hada, Science, 328, 339, (2010)