

— カルコゲンを含む多重結合分子のモデル計算 —

○望月 祐志、川田 修太郎、中野 克洋

立教大学理学部化学科 (〒171-8501 東京都豊島区 西池袋 3 丁目 34-1)

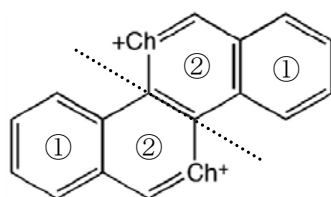
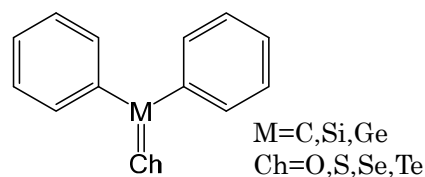
【緒言】

有機化合物において重元素が関与する結合は、炭素同士の結合に比べ異なった性質を示す。例えばエチレン(C_2H_4)は平面構造であるが、この炭素をケイ素に置き換え、ジシリレン(Si_2H_4)とした場合、分子構造は平面ではなく椅子型をとることが分子軌道計算から示されている[1]。今回はいくつかのヘテロ環の化合物について 14 族元素、16 族元素を置き換えて組み合わせることで、NMR 計算に基づく NICS 算定[2]を用いた芳香族性の変化について議論する。

【方法】

全ての計算には Gaussian09 を用いた。まず斜線部分について対称なヘテロ環の化合物 $[C_{16}H_{10}Ch_2]^{2+}$ (図 1) について、カルコゲンを $Ch=S, Se, Te$ と置き換えて安定構造を比較した。計算方法は B97D 密度汎関数、基底関数は C, H に対しては 6-31G*、カルコゲンに対しては相対論的効果を含んだ LanL2DZ に広がった p, d 関数を追加した。各化合物の最適化構造において、環の中心にゴースト原子(Bq)を配置して NMR 計算を行った。ここで汎関数は B3LYP に換え、C, H の基底は 6-31+G*とした。NICS の芳香族性指標は、Bq の化学シフトとして得られる。[2]

玉尾ら[3]に想を得た Ph_2MCh (図 2) についても $M=C, Si, Ge$ と $Ch=O, S, Se, Te$ と置換した組み合わせをとり、同様の計算によって芳香族性の変化を調べた。

図 1. $[C_{16}H_{10}Ch_2]^{2+}$ 図 2. Ph_2MCh

【結果と考察】

$[C_{16}H_{10}Ch_2]^{2+}$ については、 $Ch=S$ のものは平面構造で安定になるのに対し、 $Ch=Se, Te$ としたものはねじれ構造で安定となった。また結合角度はカルコゲンが高周期になるにつれ小さくなっていくことがわかる (表 1)。NBO による有効電子配置をみると、カルコゲンが高周期となるほど結合に用いられる s 軌道の割合は減少し、p 軌道の割合が増加している (表 2)。これらは p 軌道の割合が増えるほど結合角が p 軌道の直交性に近づくことに符合しており、いわゆる不活性 s 電子効果[4]に対応している。

それぞれの安定構造について NICS 算定を行った結果、図 1 において、環①では S, Se, Te の順に -7.50, -7.18, -6.84 となり、環②では -5.60, -4.71, -4.03 となった。NICS 値は芳香族性が強いほど、負の大きな値をとるので、カルコゲンが高周期になるにつれて、芳香族性が下がっていくことが確認できた。Se と Te に関しては、構造が平面からねじれることによる芳香族性の増加も確認できた。また、GaussView を使って π 性の軌道を可視化してみたところ、カルコゲンの p 軌道と炭素の p 軌道群との共役的な重なりの様子が、上記の NICS 値による芳香族性の傾向と対応していることを確認した。

表 1. カルコゲン原子を挟む結合の角度

	結合角度
$[C_{16}H_{10}S_2]^{2+}$ -flat	104.6
$[C_{16}H_{10}Se_2]^{2+}$ -twisted	100.1
$[C_{16}H_{10}Te_2]^{2+}$ -twisted	94.3

表 2. $[\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Ch}_2]^{2+}$ のカルコゲン原子の有効電子配置

	Natural Electron Configuration
$[\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{S}_2]^{2+}$ -flat	[core]3S(1.60)3p(3.64)3d(0.02)5p(0.01)
$[\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Se}_2]^{2+}$ -twisted	[core]4S(1.69)4p(3.40)4d(0.02)6p(0.01)
$[\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Te}_2]^{2+}$ -twisted	[core]5S(1.75)5p(3.10)5d(0.01)

Ph_2MCh については、 $\text{M}(\text{C}, \text{Si}, \text{Ge})$ と $\text{Ch}(\text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te})$ の組み合わせによって得られる 12 通りの NICS 値を算出した (表 3)。これによると、 M を固定して Ch を高周期にしていくと、 $\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$ どれに対しても芳香族性の低下が見られる。これは $[\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Ch}_2]^{2+}$ の解析結果と同じ傾向である。一方、 Ch を固定して M を高周期とした場合、 $\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}$ についてはあまり値に違いは見られないが、 C から Si に置き換えたとき、 $\text{Ch}=\text{O}, \text{S}$ のものは芳香族性が若干低下しているのに対し、 Se と Te では増加していることがわかる。

表 3. Ph_2MCh における NICS 値

M/Ch	O	S	Se	Te
C	-7.73	-7.61	-6.62	-5.44
Si	-7.44	-7.36	-7.12	-6.73
Ge	-7.42	-7.30	-7.11	-6.82

冒頭でも述べたとおり、14 族元素である C と Si の結合様態には大きな違いがある。このため、 C と Si で差が出るのは当然ではあるが、 $\text{Ch}=\text{O}, \text{S}$ の場合と $\text{Ch}=\text{Se}, \text{Te}$ の場合で傾向が逆転するのは興味深い。そこでここでは、こうした振舞いを極性の違いと結びつけて考察した。以下、それぞれの 14 族元素と結合したときのカルコゲンの電荷である (表 4)。

表 4. Ph_2MCh におけるカルコゲンの電荷

	Oの電荷	Sの電荷	Seの電荷	Teの電荷
結合相手:C	-0.53	-0.01	0.05	0.13
結合相手:Si	-1.02	-0.62	-0.50	-0.32
結合相手:Ge	-0.92	-0.60	-0.49	-0.32

注目する原子が負電荷を持っていれば、結合を通じての電子の吸引を考えることができる。表 3 と表 4 を比較すると、 O や S では原子が電子を引きつけることにより Ph 基上の電子を奪い、環の芳香族性を低下させている。一方、 Se と Te は Ph 基から電子を奪うというより、広がった軌道の重なりによって分子全体の電子の移動を容易にして芳香族性を増加させていると考えられる。高周期元素の p 軌道は低周期のそれと比べると有意にサイズが大きく、これが共役に強く関与しているのだろう。

ポスター当日は、 $[\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Ch}_2]^{2+}$ については合成経路の探索を、また Ph_2MCh では Ph 基間の回転角障壁などの結果も合わせて報告する予定である。

【謝辞】

今回の一連の応用計算は、立教大学理学部化学科の箕浦真生教授、山中正浩教授とのご議論の中で進められました。ここで、両先生に感謝いたします。

【参考文献】

- [1] L. Sari, M. C. McCarthy, H. F. Schaefer III, P. Thaddeus, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 11409.
- [2] Paul von Rague Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 6317.
- [3] L. Li, T. Fukawa, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *Nature Chem.* **4** (2012) 361.
- [4] P. Pyykko, *Chem. Rev.* **88** (1988) 563.