

ケイ素・炭素混合多面体化合物の NICS に関する量子化学的研究

(群馬大学大学院理工学府) ○内山保、工藤貴子

Quantum Chemical Study for NICS of the Si/C-mixed Polyhedral Compounds

(Gunma Univ.) ○Tamotsu Uchiyama, Takako Kudo

【序論】

分子の芳香族性の評価法のひとつに、核磁気共鳴(NMR)の化学シフトにおける遮蔽に基づく NICS(Nucleus Independent Chemical Shifts)がある。¹⁾ 環構造の中心や分子の重心で算出される NICS の値が負の化合物は芳香族性を、正の化合物は反芳香族性を持つと評価され、ピロールとその誘導体に対し芳香族安定化エネルギーと直線上の相関を持つ事が報告されている。¹⁾ また、多くの有機環状不飽和化合物に対し Hückel 則と一致した芳香族/反芳香族の評価を与えるが²⁾、炭素以外の元素から成る環状化合物や多面体化合物へ適用可能かどうかについては未だ不明である。

本研究は炭素と同じ 14 族元素であるケイ素を分子骨格に含む化合物の NICS に関するもので、炭化水素とケイ素化合物、炭素・ケイ素混合化合物の NICS の振る舞いを通して芳香族性への適用限界や NICS の示す新たな物性に関する知見を得る事を目的とする。今回はケイ素を含むドデカヘドランを始めとした多面体化合物の NICS の振る舞いについて報告する。

図 1 に示すように多面体構造を有する炭化水素に含まれる炭素原子を順次ケイ素で置き換えた化合物について、分子内ケイ素数に対する NICS の相関を調べ考察した。また異性体が存在する化合物については NICS と相対エネルギーとの相関を調査した。

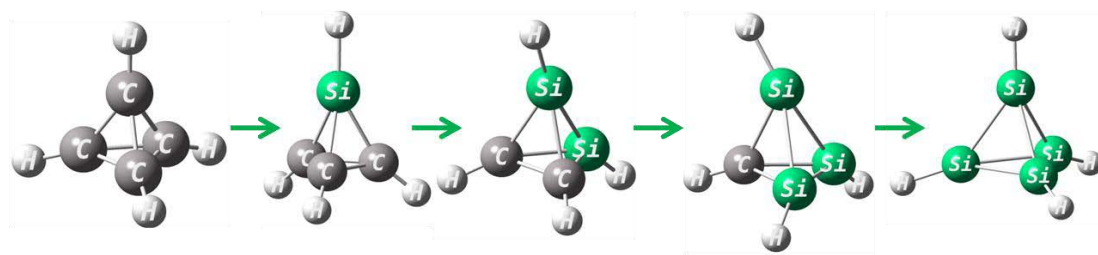


図 1 .炭化水素 (テトラヘドラン) のケイ素による置換

【計算方法】

構造最適化並びに基準振動解析は HF(Hartree-Fock)法と DFT(密度汎関数理論)法の一つである B3LYP 法、二次摂動法の MP(Møller-Plesset)2 法を用いた。一部の化合物には B3PW91 法と M06 法を使用した。NICS の計算は GIAO(gauge-including atomic orbitals)法を用いて、B3LYP 法と MP2 法で計算した。なお、NICS は多面体の重心と多面体に含まれる平面の重心でそれぞれ算出した。基底関数は主に 6-31G*と 6-311G*を使用し、一部の分子の計算には 6-311+G**を用いた。使用したプログラムは Gaussian09 である。

【結果と考察】

図 2 a)~c)は各多面体化合物 (テトラヘドラン、キューバン、ドデカヘドラン) (図 2 d) 参照) とそれらのケイ素混合化合物の、Si 数に対する NICS (多面体) のプロットである。テトラヘドランは Si 数の増加に伴い NICS が増加する一方、キューバンとドデカヘドランは概ね減少している。ドデカヘドランに関しては現時点で計算が完了しているものだけを示したが、総じてこれらの多面体化合物は Si 数に対する NICS の相関があると考えられる。

一方、これらの多面体を構成する環状化合物の Si 数と NICS との相関は、シクロプロパン類ではテトラヘドランと同様の傾向を示したのに対して、シクロブタン類とシクロペンタン類では相関は見られなかった。よって、これらの事から、Si 数と NICS との相関は、主に分子骨格となる多面体の立体構造によって支配されている事が分かった。

従来の環状不飽和炭化水素での NICS の解釈をこれらの結果に適用すると、Si 数が増えるに従いテトラヘドランは芳香族性が、キューバンは反芳香族性が減少する。これに対して、ドデカヘドランでは全体的に NICS の絶対値が小さく、これらが表す芳香族/反芳香族等の差別化のためにはあまりにも小さな差と言えよう。

当日のポスター発表ではこれらの結果に加え、不飽和化合物の結果も比較し、議論する。

【参考文献】

- 1) Schleyer, P. v. R.; Maerker, C.; Dransfeld, A.; Jiao, H.; Eikema Hommes, N. J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317.
- 2) Chen, Z; Wannere, CS; Corminboeuf, C; Puchta, R; Schleyer, P. v. R.; *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3842-3888.

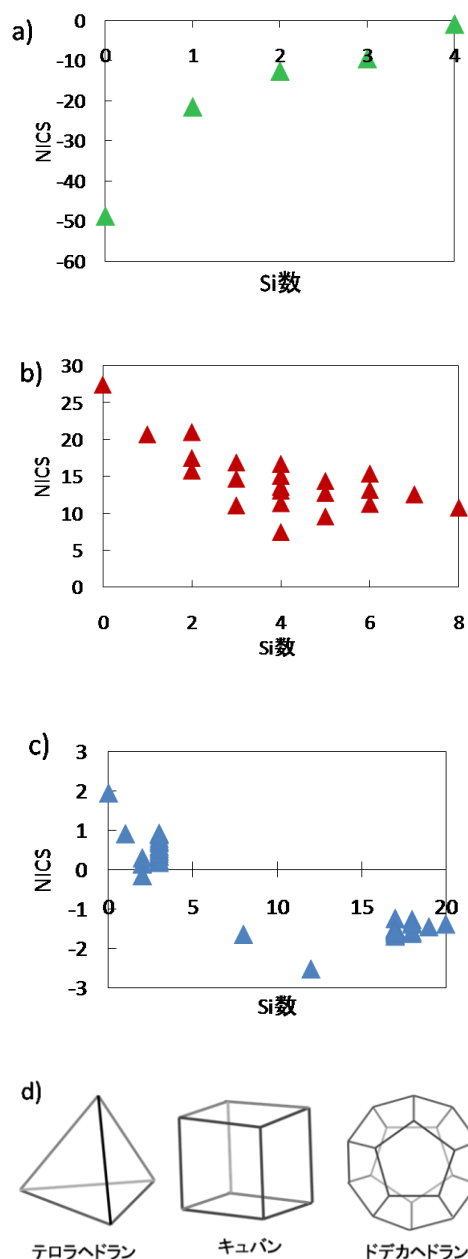


図 2. 各多面体化合物のケイ素数に対する NICS
a): テトラヘドラン, b): キューバン,
両者とも NICS は MP2/6-31G*//HF/6-31G*.
c): ドデカヘドラン, NICS は
B3LYP/6-31G*//HF/6-31G* で算出した。
d): 各化合物の構造