

[原著論文]

## 有機ビスマス化合物のNMR化学シフト値と量子化学計算による 化学シフト予測に基づく重原子効果の考察

鈴木 克規

山陽小野田市立山口東京理科大学 工学部応用化学科

## Investigation of Heavy Atom Effect of Organobismuth Compounds based on NMR Chemical Shifts Estimated by Experimental Measurements and Theoretical Studies

Katsunori Suzuki

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Sanyo-Onoda City University

### Abstract

In this paper, the heavy atom effect of organobismuth compounds synthesized by the author was discussed based on experimental and theoretical studies. NMR chemical shifts of organobismuth compounds are often influenced by the heavy atom effect derived from bismuth atom. In the case of bismabenzene and bismacyclobutadiene synthesized by the author and co-workers, the NMR signals assigned to be hydrogen and carbon nuclei were observed at unusual low-field region, probably due to the unique heavy atom effect. To get insight into the heavy atom effect of such compounds, I performed theoretical calculations by using Gaussian program package. Based on the comparison of chemical shifts estimated by experimental and theoretical methods, the heavy atom effect of organobismuth compounds was discussed in detail.

**Key words:** bismuth, NMR, heavy atom effect

キーワード: ビスマス, NMR, 重原子効果

## 1. 緒言

ビスマスは、周期表で15族第6周期に位置する元素であり、顕著な重原子効果をもつ。これ以上、重い元素は放射性同位体となるため、現実的に材料などに用いることのできる最も重い元素と言える<sup>1)</sup>。この重原子を有機化合物に導入することで、様々な物質をデザインすることができる。今日までに様々な有機ビスマス化合物が合成されてきた<sup>2)</sup>。これほど重い元素であるにも関わらず、有機化合物のように単結合や不飽和結合など共有結合を形成することができ、最近ではベンゼンのような芳香族骨格に組み込むことができるようになった<sup>3)</sup>。さらに有機ビスマス化合物の重原子効果を利用した機能性有機分子の合成など、新しい化学が展開されている<sup>4)</sup>。筆者はこのような背景のもとで有機ビスマス化合物の研究に取り組んできた。その中で筆者は有機ビスマス化合物の特異な核磁気共鳴 (NMR) 分光特性に気付いた。現在の有機化学で分子の構造解析を行う際に、NMR分光は汎用的に用いられる最も重要な分析法の一つである。有機ビスマス化合物の構造解析にも用いられているが、しばしば有機化合物とは全く異なる傾向のNMR化学シフトが観測される。これは有機ビスマスを扱う化学者には経験的に知られているものであり、ビスマスの重原子効果によるものと漠然と推測されている。しかし、筆者の知る限りでは有機ビスマス化合物のNMRにおける重原子効果の影響について詳細は明らかになっていない。NMR分光における重原子効果については、古くからヨウ素化合物において研究が行われてきた。ヨウ素化合物の重原子効果は、フェルミ接触による結合経路のスピントラッキングに起因すると理解されている<sup>5)</sup>。しかし、有機ビスマス化合物では、結合経路では説明がつかない遠隔位の特異な化学シフトがしばしば観測される。本研究では、筆者が有機ビスマス化合物の合成研究を行ってきた過程で見出した特異なNMR分光挙動を示す化合物に着目し、実測値と量子化学計算から、その要因について考察を行った。本稿では水素核と炭素核における化学シフトの実測値と計算値の比較から重原子効果について考察を行ったので、その詳細を説明する。

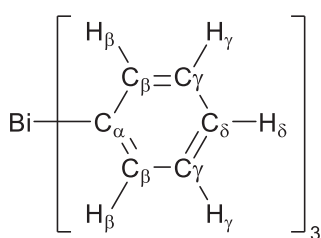
## 2. 実験および計算方法

本研究では有機ビスマス化合物のNMR化学シフトについて、NMRスペクトル測定に基づいた実験値( $\delta_{\text{exp}}$ )と量子化学計算により得られる計算値( $\delta_{\text{calcd}}$ )の比較を行った。参照のためのトリフェニルビスマス( $\text{BiPh}_3$ )は、文献既知の方法<sup>6)</sup>で合成し、日本電子製ECZ-400S分光器により測定

した。化学シフトの実測値( $\delta_{\text{exp}}$ )は標準物質であるテトラメチルシランとの化学シフト差とした。すべての水素核および炭素核の化学シフトは、一次元NMR測定に加えて、各種二次元NMR測定法<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY法、<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HMQC法、<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HMBC法により帰属した。量子化学計算は、Gaussian09プログラム<sup>7)</sup>を用いて行った。計算方法として有機化合物の計算に汎用的に用いられているB3LYP法を適用した。構造最適化における基底関数として、ビスマス以外の原子には6-31G(d)を、ビスマスには有効内殻ポテンシャルを含むLanL2DZを用いた。NMR化学シフト計算にはGIAO法を適用した。化学シフト計算では計算精度を考慮し、基底関数としてビスマス以外の原子には、6-311+G(2d,p)を用い、ビスマス原子には有効内殻ポテンシャルを含むSDDを適用した。GIAO法によりそれぞれの水素核および炭素核の遮蔽定数を計算し、同じ条件で計算したテトラメチルシランとの遮蔽定数の差から化学シフト( $\delta_{\text{calcd}}$ )を見積もった。

## 3. 結果と考察

まず有機ビスマス化合物におけるNMR化学シフトの再現性について確認するため、単純な有機ビスマス化合物であるトリフェニルビスマス( $\text{BiPh}_3$ )について<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR化学シフトの実測値( $\delta_{\text{exp}}$ )と計算値( $\delta_{\text{calcd}}$ )の比較を行った(図1、表1)。化学シフト実測値( $\delta_{\text{exp}}$ )は、合成した $\text{BiPh}_3$ の各種NMRスペクトル測定から決定した。 $\text{BiPh}_3$ の<sup>1</sup>H NMRスペクトル測定からは、 $H_\beta$ 、 $H_\gamma$ 、 $H_\delta$ に由来する三種類のシグナルが観測され、それぞれの化学シフトは、7.77 ppm( $H_\beta$ )、7.41 ppm( $H_\gamma$ )、7.34 ppm( $H_\delta$ )と決定した。また<sup>13</sup>C NMRにおいては、 $C_\alpha$ 、 $C_\beta$ 、 $C_\gamma$ 、 $C_\delta$ に由来する4種類のシグナルが観測され、それぞれの化学シフトは154.3 ppm( $C_\alpha$ )、137.5 ppm( $C_\beta$ )、130.5 ppm( $C_\gamma$ )、127.7 ppm( $C_\delta$ )と決定した。 $\text{BiPh}_3$ の<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMRスペクトルではビスマスから近い水素核および炭素核がより低磁場シフトする傾向があることがわかる。次に量子化学計算により $\text{BiPh}_3$ の<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR化学シフトを見積もった。その結果を実測値とともに表1にまとめる。 $\text{BiPh}_3$ の<sup>1</sup>H NMR化学シフトについて $\delta_{\text{exp}}$ と $\delta_{\text{calc}}$ の差( $\Delta\delta$ )を見積もったところ、 $H_\gamma$ において最も大きな $\Delta\delta$ がみられ、その値は0.22 ppmと見積もられた。また<sup>13</sup>C NMR測定からビスマスに近い $C_\alpha$ において7.1 ppmの $\Delta\delta$ がみられた。 $\text{BiPh}_3$ においては若干の $\Delta\delta$ がみられるものの、本研究で採用した量子化学計算法により実測値と水素核で0.2 ppm程度、炭素核で7 ppm程度の誤差で実験値を再現できることが示された。

図1 BiPh<sub>3</sub>の構造および水素核と炭素核のラベリング表1 BiPh<sub>3</sub>の<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR化学シフト

	$\delta_{\text{exp}} / \text{ppm}$	$\delta_{\text{calcd}} / \text{ppm}$	$\Delta\delta^{(\text{注}1)} / \text{ppm}$
H <sub>β</sub>	7.77	7.61	+0.16
H <sub>γ</sub>	7.41	7.19	+0.22
H <sub>δ</sub>	7.34	7.44	-0.10
C <sub>α</sub>	154.3	147.2	+7.1
C <sub>β</sub>	137.5	140.9	-3.4
C <sub>γ</sub>	130.5	133.9	-3.4
C <sub>δ</sub>	127.7	132.2	-4.5

(注1)  $\Delta\delta = (\delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{calcd}})$ 

NMRにおける化学シフトは、反磁性テンソル、常磁性テンソルおよびスピン軌道テンソルの三成分の和である遮蔽定数により変化する。本研究で注目する重原子効果/相対論効果は、スピン軌道テンソルに寄与する。一般にNMR分光は炭素や水素など軽原子により構築される有機化合物を対象としている。従って、重原子効果が大きく影響することは少なく、スピン軌道テンソルは無視されることが多い。本研究で採用した量子化学計算もスピン軌道テンソルの効果は無視されている。従って、重原子効果の寄与が大きい原子については、化学シフト差 $\Delta\delta$ が大きくなる。上記の計算からBiPh<sub>3</sub>の $\Delta\delta$ は水素核で0.2 ppm程度、炭素核で7 ppm程度と見積もられた。これは<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMRの一般的な測定幅 (<sup>1</sup>H: 15 ppm, <sup>13</sup>C: 240 ppm)と比べて小さく、単純な有機ビスマス化合物であるBiPh<sub>3</sub>では重原子効果の影響は小さいことがわかる。

次に筆者らが以前に合成したビスマベンゼン(BiBenz)のNMR化学シフトについて考察する。BiBenzの構造式を図2に、ビスマベンゼン環のNMR化学シフト実測値を表2に示す。この化合物でビスマスに近い水素核(H<sub>β</sub>: 11.62 ppm)とビスマスに直接結合した炭素核(C<sub>α</sub>: 223.2 ppm)において、シグナルの顕著な低磁場シフトが起こる。この値は、不飽和結合に置換した水素核の化学シフト(5-8.5 ppm)<sup>8)</sup>、不飽和結合内の炭素核の化学シフト(90-170 ppm)<sup>8)</sup>に比べ

て顕著に大きい。また筆者が着目しているのは<sup>13</sup>C NMRスペクトルでのC<sub>γ</sub>の低磁場シフトである。そのシフトはC<sub>α</sub>に比べて小さいが、ビスマスから離れたC<sub>γ</sub>において、特異的に起こっていることは特筆すべき点である。これらの化学シフトについて知見を得るべく、BiBenzの<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR化学シフトを量子化学計算により見積もった。その結果を表2に実測値とあわせて示す。ビスマスに近いH<sub>β</sub>において、実測により確認された顕著な低磁場シフトが量子化学計算からも支持された。しかし、H<sub>β</sub>における実測値と計算値の化学シフト差 $\Delta\delta$ は、+1.57 ppmと大きく、量子化学計算ではH<sub>β</sub>の低磁場シフトを完全に再現できない。さらにビスマスより遠いH<sub>γ</sub>において $\Delta\delta$ はより大きくなり、+2.20 ppmと見積もられた。<sup>1</sup>H NMR化学シフトと同様に<sup>13</sup>C NMR化学シフトにおいてもBiPh<sub>3</sub>の場合に比べて、実測値と計算値に大きな差異がある。特にビスマスより遠い炭素(C<sub>γ</sub>)において最も大きな $\Delta\delta$ がみられた点が特徴である。

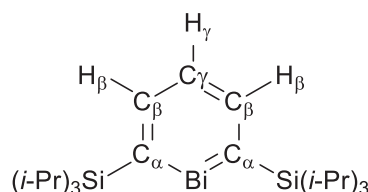


図2 BiBenzの構造および水素核と炭素核のラベリング

表2 BiBenzの<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR化学シフト

	$\delta_{\text{exp}} / \text{ppm}$	$\delta_{\text{calcd}} / \text{ppm}$	$\Delta\delta^{(\text{注}1)} / \text{ppm}$
H <sub>β</sub>	11.62	10.05	+1.57
H <sub>γ</sub>	7.68	5.48	+2.20
C <sub>α</sub>	223.2	244.6	-21.4
C <sub>β</sub>	137.2	144.1	-6.9
C <sub>γ</sub>	154.3	121.2	+33.1

(注1)  $\Delta\delta = (\delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{calcd}})$ 

ビスマベンゼン環において全体的に<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR化学シフトの実測値と計算値の差がBiPh<sub>3</sub>のものに比べて大きいことから、BiBenzのNMR分光において、本研究で採用した計算手法では加味できない相対論効果の大きな影響があると考えられる。また<sup>1</sup>H NMRスペクトルにおいてビスマスに近いH<sub>β</sub>よりも、ビスマスから遠いH<sub>γ</sub>においてより大きな $\Delta\delta$ がみられること、<sup>13</sup>C NMR化学シフトでもビスマスから遠い炭素核(C<sub>γ</sub>)において最も大きな $\Delta\delta$ がみられることは、重原子効果/相対論効果の伝播が単純に結合数、距

離のみに依存していないことを示している。ビスマベンゼン環の低磁場シフトについては筆者よりも先にAsheらにより論文で報告されている<sup>9)</sup>。その論文中でビスマベンゼン環のシグナルの低磁場シフトはビスマスの磁気異方性効果によるものと説明されている。しかし、この効果は空間的な距離に依存するものであり、ビスマスからより遠いH<sub>γ</sub>における重原子効果を説明することはできない。

上述したビスマベンゼンにおけるNMR化学シフトの差が、ビスマベンゼンの共役系に特徴的なものなのかどうか、知見を得る目的でビスマベンゼンの合成前駆体であるビスマシクロヘキサジエン(BiCHD)についてもNMR化学シフトの実測値と計算値の比較を行った。BiCHDの場合、ベンゼン骨格由来の環電流効果が減少する。従って、<sup>1</sup>H NMR化学シフトは高磁場シフトする。実際にH<sub>β</sub>はBiBenzのものとは比べて高磁場シフトしており、測定では8.13 ppmにシグナルが観測される。またH<sub>γ</sub>はアリル位に位置しており、さらに高磁場シフトした3.70 ppmに観測された。BiCHDの量子化学計算の結果を表3に実測値とあわせて示す。H<sub>β</sub>の化学シフトは量子化学計算により再現され、実測値との差は0.15 ppmと小さい。一方でビスマスからより遠いH<sub>γ</sub>においては、実測値と計算値の差が大きいことがわかった。また<sup>13</sup>C NMR化学シフトについてもビスマスに近いC<sub>α</sub>の化学シフトは計算からも再現されたが、C<sub>β</sub>、C<sub>γ</sub>とビスマスから離れるにつれて実測値との差異が大きくなり、C<sub>γ</sub>では、30.9 ppmの差がみられた。

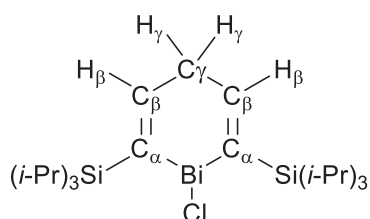


図3 BiCHDの構造および水素核と炭素核のラベリング

表3 BiCHDの<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR化学シフト

	$\delta_{\text{exp}} / \text{ppm}$	$\delta_{\text{calcd}} / \text{ppm}$	$\Delta\delta^{(\text{注}1)} / \text{ppm}$
H <sub>β</sub>	8.13	8.28	-0.15
H <sub>γ</sub> <sup>(注2)</sup>	3.70	2.33	+1.37
C <sub>α</sub>	166.9	158.8	+8.1
C <sub>β</sub>	150.3	165.4	-15.1
C <sub>γ</sub>	66.7	35.8	+30.9

(注1)  $\Delta\delta = (\delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{calcd}})$

(注2) H<sub>γ</sub>の化学シフトは、CH<sub>2</sub>フラグメントの二つの水素核の化学シフト平均値として算出

このBiCHDの化学シフト比較を踏まえてBiBenzの特異な低磁場シフトを考える。まず水素核の中でもH<sub>β</sub>に着目する。BiBenzとBiCHDにおけるH<sub>β</sub>の構造的特徴を比較すると、ビスマス原子とH<sub>β</sub>の間の結合数はどちらも3であり、また不飽和結合性をもつC<sub>α</sub>-C<sub>β</sub>結合に対してトランス位に位置する立体化学も同じである。しかし、BiBenzとBiCHDではH<sub>β</sub>の $\Delta\delta$ が大きく異なっている。この違いはヨウ素原子の重原子効果の説明で提案されている結合経路のスピル軌道カップリングでは説明することができない。また計算により得られた最適化構造におけるビスマスとH<sub>β</sub>の空間的な距離もBiBenzで4.129 Å、BiCHDで4.128 Åとほぼ同じである。従って、ビスマス原子からの空間を介した何らかの相互作用の違いが化学シフト差に影響しているとも考えにくい。このBiBenzとBiCHDにおいて大きく異なる点は、ベンゼンのような環状共役系の有無である。しかし、環状共役系由来の環電流効果は本研究で採用した計算手法で考慮されているはずであり、 $\Delta\delta$ に与える影響は少ないと考えられる。ここで本研究では、仮説としてビスマス-炭素間の不飽和結合の影響を提案する。BiBenzでは環状共役系に組み込まれたBi-C<sub>α</sub>結合が不飽和性を持つ。そのためBi-C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub>-H<sub>β</sub>間に効果的なカップリングが起こると仮定すれば、H<sub>β</sub>における顕著な重原子効果が発現する理由になりうる。一方で、本研究で着目したBiBenzとBiCHDの遠隔位(H<sub>γ</sub>, C<sub>γ</sub>)の異常な化学シフト差は、このどちらの化合物でも確認された。H<sub>γ</sub>とC<sub>γ</sub>はビスマスからの結合数、距離ともに遠いにも関わらず、その化学シフトが量子化学計算で再現されない。これは遠隔位での特異的な重原子効果の発現を示唆する結果である。特に近傍の水素核、炭素核よりも遠方の原子核に強い効果が出る点で興味深い。ここで一つの可能性として、ビスマスを含む環状骨格に特異的な重原子効果の発現を提案する。BiBenzとBiCHDはどちらも六員環骨格をとっており、またビスマス上には孤立電子対が存在し、sp<sup>x</sup>型の混成軌道に収納される。このsp<sup>x</sup>型軌道は、主に六員環の外側に張り出すが、環の内側、C<sub>γ</sub>方向にもわずかに軌道係数を持つ。重原子であるビスマスの軌道は軽原子に比べて大きく広がっており、この環の内側に張り出した軌道を介してC<sub>γ</sub>やH<sub>γ</sub>と渡環型の相互作用し、重原子効果が伝播している可能性が考えられる。現段階では、これらの重原子効果の発現機構を断定することは難しい。しかし、今後、より高度な量子化学計算による詳細な解析、また類縁体との比較など、研究を進めていくことで、有機ビスマス化合物における特異な重原子効果の理解が進むと期待される。

#### 4. 結言

本研究では、筆者の有機ビスマス化合物の実験的な研究から示唆されていたNMR化学シフトにおける重原子効果について、実験的に得られた実測値と量子化学計算により得られた計算値をもとに考察を行った。その結果、ビスマス-炭素結合の不飽和性、また環骨格に由来すると思われる特異的な重原子効果の発現を示唆する結果を得た。重原子効果は有機物に特異な性質を付与する手段として興味深い。本研究で見出された有機物内での重原子の性質が、重原子を含む有機化学の新しい展開につながることを期待したい。

#### 謝辞

本研究は、公益財団法人旭硝子財団の研究助成支援を受けて行った。

#### 参考文献

- 1) P. de Marcillac, N. Coron, G. Dambier, J. Leblanc, J.-P. Moalic, *Nature* **422**, 876-878 (2003). 当該論文でビスマスが放射壊変すると報告されているが、半減期は1000京年以上であり実際には放射壊変の影響はないとみなすことができる。
- 2) H. Suzuki, Y. Matano, *Organobismuth Chemistry*, Elsevier Amsterdam (2001).
- 3) T. Ishii, K. Suzuki, T. Nakamura, M. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 12787-12790 (2016).
- 4) J. Ohshita, S. Matsui, R. Yamamoto, T. Mizumo, Y. Ooyama, Y. Harima, T. Murafuji, K. Tao, Y. Kuramochi, T. Kaikoh, H. Higashimura, *Organometallics* **29**, 3239-3241 (2010).
- 5) M. Kaupp, O. L. Malkina, V. G. Malkin, P. Pyykkö, *Chem. Eur. J.* **4**, 118-126 (1998). など
- 6) M. Hébert, P. Petiot, E. Benoit, J. Dansereau, T. Ahmad, A. Le Roch, X. Ottenwaelder, A. Gagnon, *J. Org. Chem.* **81**, 5401-5416 (2016).
- 7) Gaussian 09W, Revision A.01, M. J. Frisch, et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
- 8) M. Hasse, H. Meier, B. Zeeh, *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*, 2nd Edition, Thieme (2008).
- 9) A. J. Ashe, T. R. Diephouse, M. Y. El-Sheikh, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 5693-5699 (1982).