杂苯 C_5H_5X ($X=N, P, As, Sb, Bi$) 芳香性的核独立化学位移(NICS)与异构体稳定化能(ISE)研究

易平贵* 侯博 王朝旭 刘峥军 于贤勇 徐百元

(湖南科技大学化学化工学院 理论化学与分子模拟省部共建教育部重点实验室 分子构效关系湖南省普通高等学校重点实验室 湘潭 411201)

摘要 应用量子化学方法, 通过核独立化学位移(NICS)和异构体稳定化能(ISE)的计算, 研究了苯及第五主族元素取代杂苯分子 C_5H_5X ($X=N, P, As, Sb, Bi$) 的芳香性与稳定性. 局域轨道定位函数局部最大值的计算结果表明, 分子中 $C-X$ 成键强度与实验稳定性顺序一致. 从头算与密度泛函理论对分子的化学位移计算结果各异, 计算值与实验值相关分析表明, Hartree-Fock 方法对所研究体系的 NICS 比密度泛函理论具有更好的相关性. 在分子环平面上方 $0.8\sim 0.9$ Å 处的 NICS 是芳香性判据的最佳选择, 由自然定域分子轨道分解 NICS 最大处的 zz 张量值, 结果显示 π 键对分子的芳香性起主要贡献. 异构体稳定化能与 NICS(max) 的 zz 张量及 π 键(NICS(max)_{zz})均有很好的相关性, 可以表征杂苯分子 C_5H_5X 全局芳香性, 其顺序为: 苯>吡啶>磷杂苯>砷杂苯>锑杂苯>铋杂苯. 特别地, 对这类分子 π 轨道的研究发现不包含 X 原子的 π 轨道将产生异常大的 π 键芳香性, 这一现象可为分子磁性设计提供理论指导.

关键词 杂苯; 芳香性; 核独立化学位移; 异构体稳定化能; 自然定域分子轨道

Study on the Aromaticity of Heterobenzenes C_5H_5X ($X=N, P, As, Sb, Bi$) by Nucleus Independent Chemical Shifts (NICS) and Isomerization Stabilization Energies (ISE)

Yi, Pinggui* Hou, Bo Wang, Zhaoxu Liu, Zhengjun Yu, Xianyong Xu, Baiyuan
(Key Laboratory of Theoretical Chemistry and Molecular Simulation of Ministry of Education, Hunan Province College Key Laboratory of QSAR/QSPR, School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201)

Abstract In different research fields nucleus independent chemical shift (NICS) has been used frequently as a convenient tool for obtaining information about induced dia-paratropic and paratropic ring currents, especially for the purpose of assigning aromaticity and anti-aromaticity to molecules, obviously, aromaticities and magnetic properties of molecules can be measured by NICS. This paper presents the investigation on some important features of benzene and heterobenzenes C_5H_5X ($X=CH, N, P, As, Sb, Bi$) based on the analyzing maximum value of NICS above the cycle planar about $0.8\sim 0.9$ Å. Compared with density functional theory (DFT), the calculated results by *ab initio* (HF) are more accurate and acceptable for the NICS of heterobenzenes. There are two primary reasons to explain the phenomenon. First, the correlation coefficient of the proton chemical shifts of 1H NMR between calculated and experimental data by HF method is larger than adopted DFT methods. Second, because the ghost position plays a critical role in judging aromaticity, only involving HF method satisfy the results through comparing NICS(1) with the aromaticity of benzene, pyridine and other heterobenzenes in normal temperature and pressure. Furthermore, according to the calculation of natural localized molecular orbitals (NLMO), we can get a conclusion that the π bonds are main contributions to the zz tensor of NICS(max), and the order is benzene>pyridine>phosphabenzene>arsabenzene>stibabenzene>bimabenzene. σ bonds all show σ aromaticity. However, other bonds' anti-aromaticity is revealed. In order to be further studied for aromaticity and chemical shifts of 1H NMR about the heterobenzenes, the magnitudes induced are depicted by the outer magnetic field. For pyridine, the magnitudes of red area coincide with the proton chemical shifts ($\alpha-H>\gamma-H>\beta-H$); others are in accord with the order ($\alpha-H>\beta-H>\gamma-H$). Finally, the induced magnitudes by the outer magnetic field show the same global aromaticity characteristics as NICS(max)_{zz} and π bonds contributing to NICS(max)_{zz}. These results all represent that the order of global aromaticity is benzene>pyridine>phosphabenzene>arsabenzene>stibabenzene>bimabenzene. Especially, the π molecular orbital excluding the X atom presents a surprising high π aromaticity. It is very useful for us to design new materials in the magnetic theory.

Keywords heterobenzenes; aromaticity; nucleus independent chemical shifts (NICS); isomerization stabilization energies; natural localized molecular orbitals

* E-mail: yipinggui@sohu.com; Tel.: 0731-58290187; Fax: 0731-58290509.

Received September 26, 2012; published December 6, 2012.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21172066, 20772027), Hunan Provincial Natural Science Foundation (No. 11JJ2007) and the Education Department of Hunan Province (No. 09K081).

项目受国家自然科学基金(No. 21172066, 20772027)、湖南省自然科学基金(No. 11JJ2007)和湖南省教育厅(No. 09K081)资助.

1 引言

1865 年, Kekulé^[1]引入“芳香性”这一术语来描述苯的独特性能. 一个多世纪以来, 芳香性一直是化学研究的热点问题, 目前已提出了多种判据, 包括几何判据, 电子数判据, 化学判据, 能量判据和磁判据等. 核独立化学位移(Nucleus Independent Chemical Shifts, NICS)是美国著名理论化学家 Schleyer^[2]在 1996 年所提出的一种基于分子环流性质的芳香性磁判据, 常称为 NICS 芳香性指数, 可通过量子化学理论计算绝对磁屏蔽值来获得, 而不依赖于核, 其本质仍是环流的反映^[2-6], 可用于表征分子的横向环流^[7]、离域程度、键长平均化、特殊磁性等特征^[3]. NICS 指数已被广泛用于分子、离子、簇团等物质的芳香性研究^[8-10]. 例如, Boldyrev 等^[11]系统的研究全金属分子芳香性与反芳香等问题, Chen^[3]通过综述形式论述 NICS 作为芳香性标准的基本概念, 并全面介绍目前研究芳香性的计算方法, Kong 等^[12]也从 NICS 判据对非芳香化合物进行研究, 并预测单重态 $\text{Al}_2(\text{CO})_2$ 也具有类似于苯的芳香性. 最近, 张敏等^[13]研究了 $\text{C}_6\text{F}_m\text{H}_{6-m}$ ($m=1\sim6$) 氟代苯的结构与芳香性的特点, 得出氟的 p_z 孤对电子参与六元环 π 键的形成是使氟代苯芳香性变大的主要原因.

目前, 文献中对杂苯芳香性核独立化学位移的研究报道还比较鲜见. 第 VA 族元素取代的杂苯, 涉及到由非金属到金属的过渡^[14-17], 研究其 NICS 能深刻地认识杂苯类分子的芳香性与电磁等特性^[17-20], 把握规律有助于探索具有特殊性能的非线性光学材料、半导体、催化剂, 吸附剂等. 本文运用量子化学计算方法, 从苯与杂苯 $\text{C}_5\text{H}_5\text{X}$ ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) 的分子结构、成键作用等方面做了较系统的考察, 揭示其 NICS 局部芳香性与全局芳香性的内在关系, 为相关研究提供理论参考.

2 计算方法

杂苯 $\text{C}_5\text{H}_5\text{X}$ ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) 的结构优化采用 X3LYP/GEN 方法(X 原子采用 LanL2DZdp 基组, 其它原子采用 6-311++G** 基组). 为确保优化构型的合理, 对苯和吡啶的全原子采用 X3LYP/6-311++G** 构型优化并对 C—C 键长、C—N 键长的实验文献值^[19,21,22]进行了对比, 结果表明 X3LYP/GEN 方法与基组可很好地满足本工作的计算精度. 对 N, P, As, Sb, Bi 基组的选取, 相关文献已指出 LanL2DZdp 基组计算的可靠性^[23,24]. 在结构优化结果的基础上, 采用 CCSD/GEN 进行能量表征, 即在 X3LYP/GEN 计算得到苯与杂苯类稳定异构体的基础上, 再用 CCSD/GEN 计算能量. 结合规范无关原子轨道 GIAO 法计算核独立化学位移, 用 NBO3.1 程序分析各分子轨道的磁屏蔽贡献, 按 Pople 环电流模型^[25](见图 1)实箭头所指方向计算在分子环平面上 20 个不同位置的磁屏蔽数值, 该方向也为磁场方向, 图中的虚箭头为诱导磁场方向. α, β, γ 表示在环上不同位置的

编号. 以上工作, 量子化学计算采用 Gaussian03 程序^[26], 局域轨道定位函数(Localized orbital locator, LOL)分析采用 Multiwfn2.4 程序^[27], 苯与杂苯磁诱导图采用 Gauss View 程序^[28].

图 1 苯与杂苯分子构型与屏蔽环境

Figure 1 The molecular structures and shielding environment of benzene and heterobenzenes

3 结果与讨论

3.1 几何结构与 C—X 键特点

苯及杂苯的优化构型和键参数见图 2. 频率计算表明所有构型均无虚频, 即为稳定构型. 杂苯分子仍保持平面结构, C—X 键长从 N 至 Bi 随 X 原子半径的增大而增大, 键长计算值与实验测定值十分接近. 文献中定性指出^[14], 随重环的增加杂苯与六氟丁炔的反应活性越大, C—X 键强度与共振能均随杂原子序数的增加而降低. 该结论表明杂苯的实验稳定性顺序为: 吡啶 > 磷杂苯 > 砷杂苯 > 锑杂苯 > 铋杂苯, 与 C—X 键长变化顺序相反, 即 $\text{C}_5\text{H}_5\text{X}$ 分子的稳定性随 C—X 键长的增大而降低. 苯与杂苯分子的稳定性变化也可从分子轨道加以解释. 苯分子 p 轨道上填充 6 个电子, 形成 π_6^6 大 π 键, 电子离域于整个环平面上方与下方具有高度共轭特性, 因此苯分子非常稳定. 杂苯也有类似于苯的 π 电子填充方式, 不同的是分子轨道对称性与其能量发生变化. 苯分子 C—C 键的 p 轨道重叠程度最好^[29,30], 其次为吡啶 C—N 键的 p 轨道重叠, 随着 P, As, Sb, Bi 原子半径的增加这种轨道重叠程度依次下降(见表 1).

图 2 杂苯 $\text{C}_5\text{H}_5\text{X}$ 的结构参数(括号内为文献值^[19], 括号外为理论计算值. 单位: 长度 Å, 角度 °)

Figure 2 Optimized structural parameters of heterobenzenes $\text{C}_5\text{H}_5\text{X}$ (the value in bracket referenced^[19], and others are in this work. Unit: length Å, angle °)

表1 C_5H_5X 的 NLMO 键级、LOL 及 η 值随原子半径 r_X 的变化^aTable 1 The relationships between NLMO bond order, LOL, and X radius of $C_5H_5X^a$

mono	C_6H_6	C_5H_5N	C_5H_5P	C_5H_5As	C_5H_5Sb	C_5H_5Bi
$r_X/ppm^{[34]}$	—	65	100	115	145	160
Bond order	3.65	2.31	2.27	2.03	1.76	1.82
LOL	0.815	0.778	0.773	0.745	0.726	0.711
η/eV	5.15	5.30	4.91	4.72	4.25	4.06

^a Method of calculation: HF/GEN, η by CCSD/GEN.

键级反映了成键原子间相互作用的强弱. 自然定域分子轨道键级(见表1)表明杂原子 X 与 C 原子之间的成键, 除了铋杂苯 $C-X$ 键级 1.82 略大于铈杂苯 1.76 外, 其它分子随着金属性的增强, 相应的键级依次减弱. 为进一步说明杂苯 $C-X$ 成键的稳定性, 对其进行基于动能密度的局域轨道定位函数 LOL^[31,32]分析(见表1), 该函数具有较强电子定域分析能力, 显示在金属与非金属之间的成键区域具有较高的区分度与精确性^[33]. 以铋杂苯为例, 图3白色箭头所指方向表示 Bi 原子与 C 原子之间的成键出现在 0.6~0.8 之间有较强共价区域, 但其强度小于 $C-C$ 键之间的强度, 因为它们除红色区域外还出现黑点, 即 $C-C$ 键具有高度定域性. 相应地, 由所考察的杂苯分子 LOL 函数的局部最大值点可以得到, 该值与杂苯分子的稳定性完全一致[苯(0.815)>吡啶(0.778)>磷杂苯(0.773)>砷杂苯(0.745)>铈杂苯(0.726)>铋杂苯(0.711)]. 可见杂原子的引入使 $C-X$ 成键强度减小导致体系稳定性依次下降.

图3 铋杂苯的局域轨道定位函数值

Figure 3 The LOL value of bimabenzene

通常化合物的稳定性不仅表现在成键上也表现在化学反应活性上, 可用前线分子轨道的半能级差值 η ($\eta = (\epsilon_{LUMO} - \epsilon_{HOMO})/2$) 对其估测^[35]. 铈杂苯($\eta = 4.25$ eV)与铋杂苯($\eta = 4.06$ eV)是十分不稳定的化合物. 若采用表1所列的苯与杂苯 C_5H_5X 的 $C-X$ 键自然定域分子轨道(Natural Localized Molecular Orbitals, NLMO)键级、局域轨道定位函数值及 η 值的递变关系来确定该类分子的芳香性顺序, 三者所得结论与文献报道基本一致, 但有两点仍需注意: ①采用键级、LOL 最大值不能判别所研究对象是否为反芳香性分子, 且杂环面积扩大将引起对芳香性起主要贡献的 π 键电子定域度降低导致体系的全局

芳香性减小, 未必与 $C-X$ 键之间的电子定域能力有较好的相关性. ②采用绝对硬度(Absolute Hardness)即上文提及的 η 值作为判据, 研究发现该值不能很好地说明苯的芳香性(5.15 eV)大于吡啶(5.30 eV), 该顺序与文献报道相同(苯: 6.60 eV, 吡啶: 6.78 eV)^[36]. 尽管研究者也提出了一些改进绝对硬度芳香性的方法, 包括考虑相关性修正的相对硬度(Relative Hardness)^[37]、考虑体积效应的固有全局硬度(Intrinsic Global Hardness)^[38]等, 但其相对复杂仍需深入研究才能合理解释上述现象. 综上, 将该体系的芳香性做进一步的磁性与能量表征.

3.2 NICS 分析

3.2.1 NICS(max)与芳香性稳定化能

NICS 表征的芳香性可分为全局芳香与局部芳香性, 前者是指一个分子整体的芳香性值, 后者是指在分子某个位置的芳香性值, 它可以是分子的几何中心, 环平面上方, 甚至是成键处的 NICS 值. 表2列出了自洽场理论(HF)、二级微扰理论(MP2)等不同理论方法计算所得的苯及5种杂苯分子的 NICS(max)值. 分子环中心值及环平面外的 NICS 分布如图4所示, 可以看出 HF 方法下的 NICS 值比其它方法稍大. 四种计算方法的 NICS 值表明, 苯的 NICS 值在环几何中心上方 0.8 Å 处有最大负值(见图1, B. 所指方向), 分别是 -11.41, -10.17, -10.19, -10.20. 因此可以推测 0.8 Å 为苯环全局芳香性探测点. 吡啶的 NICS(max)值除 HF 方法在 0.8 Å 处之外, 其它计算方法均处于 0.9 Å. 剩余杂苯分子 NICS(max)值均出现在 0.9 Å, 比苯大 0.1 Å, 这是由于电子离域度随分子轨道发生了改变, 从而影响分子环电流效应导致核磁屏蔽值不同^[39]. 如图4所示, HF 方法下的 NICS 曲线, 在离苯或杂苯分子环平面中心 0.0, 0.5 及 1.0 Å 处的 NICS 值(为了与芳香性从大到小一致, 均采用绝对值进行比较):

0.0 Å 处: 苯(-9.12)>铋杂苯(-8.18)>铈杂苯(-7.90)>砷杂苯(-7.77)≈吡啶(-7.77)>磷杂苯(-7.41);

0.5 Å 处: 苯(-10.81)>吡啶(-10.17)>铋杂苯(-9.56)>砷杂苯(-9.52)>铈杂苯(-9.38)>磷杂苯(-9.33);

1.0 Å 处: 苯(-11.01)>吡啶(-10.98)>铋杂苯(-10.91)>铈杂苯(-10.43)>砷杂苯(-10.35)>磷杂苯(-10.21).

以上顺序表明杂苯的局部芳香性指数与位置有关, 难以明确它们的全局芳香性顺序. 如果把分子周围磁屏蔽张量全部计算出来, 再取平均值表示芳香性是一种有效的方法. Klod 等^[40]就在苯的周围放置 68921 个格点, 以图形化的方式阐明苯环芳香性. 作为简化计算可将环上方 NICS 最大值的位置作为该杂苯 NICS 全局芳香性探测点, 这样由表2得 HF 方法下的局部芳香性顺序: 苯(0.8, -11.41)>吡啶(0.8, -11.24)>砷杂苯(0.9, -10.46)

图4 不同方法下 NICS 计算值(单位: Å, 化学位移负值)

Figure 4 The calculating values of NICS in different methods (Unit: Å, the negative value of chemical shifts)

表2 苯与杂苯的 NICS(max)值及其位置^a

Table 2 The maximum of NICS and its position of benzene and heterobenzenes^a

Method	HF	MP2	X3LYP	B3LYP
C ₆ H ₆	-11.41, 0.8	-10.17, 0.8	-10.19, 0.8	-10.20, 0.8
C ₅ H ₅ N	-11.24, 0.8	-10.35, 0.9	-10.13, 0.9	-10.14, 0.9
C ₅ H ₅ P	-10.34, 0.9	-9.25, 0.9	-9.17, 0.9	-9.18, 0.9
C ₅ H ₅ As	-10.46, 0.9	-9.29, 0.9	-9.28, 0.9	-9.28, 0.9
C ₅ H ₅ Sb	-10.26, 0.9	-9.01, 0.9	-9.08, 0.9	-9.08, 0.9
C ₅ H ₅ Bi	-10.46, 0.9	-9.21, 0.9	-9.33, 0.9	-9.32, 0.9

^a It is the negative value of chemical shifts and Å.

≈铋杂苯(0.9, -10.46) > 磷杂苯(0.9, -10.34) > 锑杂苯(0.9, -10.26).

但在同一研究方法下的 NICS(max)值是十分接近的, 例如, 表2中 MP2 方法下所有 NICS(max)值均表现在-9.01~-10.35 之间难以反映杂苯分子环平面上方环流的分布特征, 需进一步考察其张量与芳香性稳定化能(Aromatic stabilization energies, ASE)的相关性, 才可判断其对全局芳香性的关系. Fallah-Bagher-Shaidei 等^[41]指出 NICS(1)的各向同性屏蔽 zz 张量 $NICS(1)_{zz}$ 与芳香性稳定化能有较好的线性相关. 我们根据 NICS(max)分布特点, 采用 $NICS(max)_{zz}$ 来考察该类杂苯的全局芳香性, 结合 Schleyer^[42]提出的反应模式, 按图5

给定的六元环异构化反应的稳定化能(Isomerization Stabilization Energies, ISE)估算杂苯的芳香性稳定化能. 注意到甲基的取代基效应和顺反式丁二烯带来的能量差, 反应中选取修正能为零(correction=0)的异构体. 图5显示在 HF 方法下的 $NICS(max)_{zz}$ 与 CCSD 方法下的 ISE 之间有良好的线性关系($R=0.98$), 全局芳香性顺序为: 苯 > 吡啶 > 磷杂苯 > 砷杂苯 > 锑杂苯 > 铋杂苯.

图5 在 HF 方法下 $NICS(max)_{zz}$ 张量与在 CCSD 方法下异构体稳定化能的相关性

Figure 5 The relationships between $NICS(max)_{zz}$ (by HF) and ISE (by CCSD) of C₅H₅X ($R=0.98$)

为进一步探讨各种键型对该处分子全局芳香性的贡献,可应用自然定域分子轨道进行分解。 σ 键芳香性用 σ 表示,其包括C—X, C—H和C—C的 σ 键贡献; π 键的芳香性用 π 表示(NICS(max)_{zz}),其包括C=X与C=C双键贡献;剩余类型芳香性用Others表示,其包括C原子与X原子内层电子和孤对电子贡献。正值体现的是顺磁性,属反芳香性,负值体现的是抗磁性,属芳香性。表3列出了按键型对各分子NICS(max)_{zz}的贡献,可以得出 σ 键是反磁性有利于分子芳香性。C原子与X原子中内层电子和孤对电子对NICS(max)_{zz}的作用是反芳香性,从其变化趋势看出该值均大于 σ 键的芳香性且两者具有相互削弱的趋势,而 π 键却产生很大芳香性贡献值,可见这些分子的芳香性主要源于 π 键贡献^[3,43](见图6)。

表3 键型对NICS(max)_{zz}值的贡献^a和异构体稳定化能^b

Table 3 The contributions of bond types for NICS(max)_{zz}^a and ISE^b

	σ	π	Others	NICS(max) _{zz}	ISE
C ₆ H ₆	-2.22	-32.52	4.57	-30.17	-31.31
C ₅ H ₅ N	-5.53	-31.58	7.45	-29.66	-30.26
C ₅ H ₅ P	-2.45	-29.39	3.83	-28.01	-29.50
C ₅ H ₅ As	-2.17	-28.71	3.52	-27.36	-29.09
C ₅ H ₅ Sb	-1.30	-27.21	2.79	-25.72	-28.28
C ₅ H ₅ Bi	-2.19	-26.65	3.57	-25.26	-27.95

^a It is the negative value of tensor by HF/GEN; ^b The ISE in kcal·mol⁻¹ by CCSD/GEN.

图6 HF方法下NICS(max)_{zz}张量的 π 键贡献值与在CCSD方法下异构体稳定化能的相关性

Figure 6 The relationships between π bonds of NICS(max)_{zz} (by HF) and ISE (by CCSD) of C₅H₅X ($R=0.99$)

图7分别给出了苯、吡啶、铋杂苯的自然定域分子轨道成键 π 轨道图及其对NICS(max)_{zz}张量的贡献值。可以看出苯与吡贡献值分布比较均匀,铋杂苯由于金属杂原子的引入打破了这种均匀分布。苯比吡啶具有稍大的 π 芳香性源于三个成键 π 轨道较小差异,苯与吡啶 π 芳香性大于铋杂苯是因为铋杂苯的第一个包含Bi原子的 π 轨道贡献值特别小,与之不同的是第二个不包含Bi原子的 π 轨道,显示出异常大的芳香性贡献值,这一现象在分子磁性设计方面有重要启示。

图7 苯,吡啶,铋杂苯分子的 π 轨道对其NICS(max)_{zz}张量值的贡献
Figure 7 The contributions of π MO to NICS(max)_{zz} tensor of benzene, pyridine and bima-benzene (Unit: the negative value of tensor)

3.2.2 NICS(max)_{zz}张量与质子化学位移

全局芳香性还可通过质子化学位移分布特点来分析。表4列出了环上不同位置氢的¹H NMR化学位移,表的最右端为经回归分析所得不同计算方法与实验值相关系数(数据个数为 $n=18$)。从表4看出对吡啶等五种杂苯分子,各种方法所得的 α -H, β -H, γ -H化学位移计算值与实验值的变化趋势均一致,其中尽管MP2与两种密度泛函法对部分非金属杂苯计算值与实验值最为接近,但HF法对所研究体系计算值与实验值线性相关性最好($R=0.95$)。

HF方法相对合理还可以从另一个角度分析得到,在标准条件下苯芳香性大于吡啶及其它杂苯分子^[17,43],当取NICS(1)作为比较标准时,从图4可以看出MP2, X3LYP, B3LYP计算结果并不满足上述条件,它们的NICS(1)_{zz}值将会产生比NICS(max)_{zz}值大的计算误差^[44]。此外,在不同的杂苯分子中, π 轨道对其芳香性贡献起主导作用,其重叠程度会随原子类型的改变而变化,如果固定在某个点处的NICS值再用 zz 处的张量来说明芳香性顺序势必不合理。加之,采用 zz 张量来表述全局芳香性主要取决于Pople环电流模型在分子的 zz 张量上有较大的诱导磁场,其能代表分子产生的最大磁特征。可见在HF下取NICS(max)处的 zz 处的张量能更好的满足计算值与实验值的相关性^[25,41,44]。

HF方法下的磁诱导图不仅表明质子化学位移分布规律也能得出杂苯的全局芳香性顺序。如图8所示,用不同颜色块显示不同等值面表征苯与杂苯分子的磁诱导大小,红色区域值越大表明由应用磁场所产生的诱导磁场越小,产生的磁场屏蔽越小,向低场移动,化学位移增加(也可以看环内的白色区域,其越大周围的屏蔽越强,高场移动,化学位移减小)^[3,4,45]。对苯可分析得到 α -C与 α -H上呈现红色色块与 β -C, γ -C的周围红色区域十分接近且比较均匀,因此化学位移几乎保持一致(7.53)。C=C键之间的红色区域很像双键所产生的磁场屏蔽效应,Wannere等^[45]用独立规范定域轨道法(Individual Gauge for the Localized Orbitals method, IGLO)得出苯分子C=C π 键屏蔽效应为1.9;对于吡啶,可明显看出 α -H受到的屏蔽效应较弱,化学位移最大,

表4 在不同杂环上相应 ^1H NMR 化学位移

Table 4 Proton chemical shifts of heterobenzenes

Methods		C_6H_6^c	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^c$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{P}^c$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{As}^c$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{Sb}^d$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{Bi}^d$	Correlation coefficient (R) $n=18^e$
HF ^a	α -H	7.53	8.79	9.07	10.06	11.59	12.54	0.95
	β -H	7.53	7.20	8.20	8.28	8.82	8.88	
	γ -H	7.53	7.89	7.68	7.73	7.84	7.60	
MP2 ^a	α -H	7.75	8.88	9.04	10.16	9.82	10.07	0.92
	β -H	7.75	7.19	8.16	8.23	8.74	8.79	
	γ -H	7.75	7.90	7.71	7.76	7.45	7.09	
X3LYP ^a	α -H	7.58	8.93	9.15	10.05	10.66	11.25	0.88
	β -H	7.60	7.35	8.18	8.27	8.58	8.62	
	γ -H	7.58	7.75	7.71	7.72	7.52	7.24	
B3LYP ^a	α -H	7.58	8.94	9.16	10.05	10.64	11.25	0.88
	β -H	7.60	7.36	8.18	8.27	8.57	8.61	
	γ -H	7.58	7.76	7.71	7.72	7.52	7.24	
EXP ^b	α -H	7.37	8.29	8.61	9.68	10.09	13.25	
	β -H	7.37	7.39	7.72	7.83	8.24	9.80	
	γ -H	7.37	7.75	7.38	7.52	7.78	7.80	

^a Chemical shifts of ^1H NMR of heterobenzenes are in different computing methods, and the reference standards of $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ are 32.26 in HF method, 31.91 in MP2 method, 31.96 in X3LYP method, 31.98 in B3LYP method, respectively. ^b Reference [16]. ^c The 6-311++G** basis set was adopted to calculate chemical shifts to all atoms of C_6H_6 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{P}$ and $\text{C}_5\text{H}_5\text{As}$. ^d The LanL2DZdp and 6-311++G** basis set were adopted to calculate chemical shifts to X atoms and other atoms of $\text{C}_5\text{H}_5\text{Sb}$ and $\text{C}_5\text{H}_5\text{Bi}$. ^e The $n=18$ is the number of data in different methods which are relative to the values of experiment.

图8 在 HF 方法下显示苯与杂苯分子的磁诱导大小(绿色, 蓝色, 红色分别代表等值面为 4×10^{-5} , 4×10^{-4} , 4×10^{-3})

Figure 8 The induced magnitude by the magnetic field was depicted in benzene and heterobenzenes by HF/GEN (The deep green color, blue color and red color stand for 4×10^{-5} , 4×10^{-4} , 4×10^{-3} in different iso-surface, respectively)

其次是 γ -H, 因为 C—H 成键处有明显的红块, 化学位移向低场移动, 最后为 β -H; 磷杂苯 α -H 处在红色区域的最大处, 化学位移表现出最大值, 其次 β -H 和 γ -H (尽管 γ -H 的与之相连的碳上有红点, 但是环内白色区域与 γ -H 更加靠近, 所以它的化学位移比 β -H 小); 砷杂苯的 α -H 在 C—H 键处红块最为密集, 因此其化学位移最大, 然后以 β -H, γ -H 的顺序递减; 对于锑杂苯、铋杂苯图示就更加清楚, 满足 α -H, β -H, γ -H 化学位移顺序, 其对应质子化学位移值均大于其它杂苯分子^[17], 这主要由锑、铋原子具有更大抗磁各项异性决定^[20], 反映在图中红色区域面积较大, 并且铋苯的蓝色区域已经被红色区域覆盖。从六个磁诱导图看出 α -H, β -H, γ -H 的红块是逐渐增多的趋势, 随着杂原子由碳到铋的变化而逐渐增加, 受到的磁场屏蔽也就越弱走向低场, 导致化学位移增加。可见质子的化学位移研究表明, 第 VA 杂苯的全局芳香性具有逐渐减弱的趋势。

4 结论

采用不同方法在相同基组上对第五主族杂苯化合物进行稳定性与 NICS 分析。LOL 函数的局部最大值分

析得到, 该值与杂苯分子的 X—C 成键稳定性完全一致。NICS 研究结果表明其分布特点为当空原子处于同一物质的不同位置时, NICS(max)值有视如正态分布的变化趋势, 当空原子处于不同物质的同一位置时变化差异显著, 可见正确放置其位置是判断全局芳香性的关键。在比较全局芳香性大小时应该以空原子为探测点, 用 NICS(max) zz 张量或 NICS(max) zz 张量的 π 键贡献结合异构体稳定化能、质子化学位移、分子磁诱导图均能较好地阐释苯与杂苯分子全局芳香性, 其顺序为: 苯>吡啶>磷杂苯>砷杂苯>锑杂苯>铋杂苯。

References

- [1] Kekulé, A. *Bull. Soc. Chim. Paris* **1865**, 3, 98.
- [2] Schleyer, P. v. R.; Maerker, C.; Dransfeld, A.; Jiao, H.; Hommes, N. J. R. v. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317.
- [3] Chen, Z.; Wannere, C. S.; Corminboeuf, C.; Puchta, R.; Schleyer, P. v. R. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3842.
- [4] Bieger, W.; Seifert, G.; Eschrig, H.; Grossmann, G. *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *115*, 275.
- [5] Eschrig, H.; Seifert, G.; Ziesche, P. *Solid State Commun.* **1985**, *56*, 777.
- [6] Friedrich, K.; Seifert, G.; Großmann, G. *Zeitschrift für Physik, D. Atoms, Molecules and Clusters* **1990**, *17*, 45.
- [7] Jiao, H.; Schleyer, P. v. R.; Mo, Y.; McAllister, M. A.; Tidwell, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7075.

- [8] Shi, S.-G. *M.S. Dissertation*, Jilin University, Changchun, **2007**. (时圣刚, 硕士论文, 吉林大学, 长春, **2007**.)
- [9] Schleyer, P. v. R. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1115.
- [10] Suzuki, S.; Morita, Y.; Fukui, K.; Sato, K.; Shiomi, D.; Takui, T.; Nakasuji, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2530.
- [11] Boldyrev, A. I.; Wang, L. S. *Chem. rev.* **2005**, *105*, 3716.
- [12] Kong, Q.; Chen, M.; Dong, J.; Li, Z.; Fan, K.; Zhou, M. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 11709.
- [13] Zhang, M.; Liu, Z.-Z.; Tian, W.-Q.; Liu, D.-S.; Ge, X. W. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 1509. (张敏, 刘子忠, 田维全, 刘东升, 葛湘巍, 化学学报, **2011**, *69*, 1509.)
- [14] Ashe, A. J.; Gordon, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7596.
- [15] Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Stewart, R. F.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 2769.
- [16] Bart, J. C. J.; Daly, J. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1968**, *7*, 811.
- [17] Ashe, A. J.; Ditchfield, R.; El-Sheikh, M. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5693.
- [18] Batich, C.; Heilbronner, E.; Hornung, V.; Ashe, A. J.; Clark, D. T.; Cobbley, U. T.; Kilcast, D.; Scanlan, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 928.
- [19] Ashe, A. J. *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 153.
- [20] Ashe, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6690.
- [21] Ma, B.; Lii, J.-H.; Schaefer, H. F.; Allinger, N. L. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 8763.
- [22] Stanger, A. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 2281.
- [23] Chen, J. Y.; Su, M. D. *Organometallics* **2010**, *29*, 5812.
- [24] Lai, C.-H.; Su, M.-D.; Chu, S.-Y. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 2700.
- [25] Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 1111.
- [26] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, Revision D.01, Pittsburgh, PA, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2003**.
- [27] Lu, T.; Chen, F. W. *J. Comp. Chem.* **2012**, *33*, 580.
- [28] *GaussView*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
- [29] Geuenich, D.; Hess, K.; Köhler, F.; Herges, R. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3758.
- [30] Bleeke, J. R. *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 271.
- [31] Bader, R. F. W.; Stephens, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 7391.
- [32] Fradera, X.; Austen, M. A.; Bader, R. F. W. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *103*, 304.
- [33] Jacobsen, H. *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 965.
- [34] Winter, M. Webelements Periodic Table (<http://www.webelements.com/>), The University of Sheffield and WebElements Ltd, England.
- [35] Schleyer, P. v. R. *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Vol. 1, Eds.: John Wiley & Sons Ltd, New York, **1998**, pp. 1~2.
- [36] Clive, W. B. *Tetrahedron*. **1997**, *53*, 3319.
- [37] Zhou, Z.; Parr, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7371.
- [38] De, P. F.; Geerlings, P. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1451.
- [39] Corminboeuf, C.; Hene, T.; Seifert, G.; Schleyer, P. v. R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 273.
- [40] Klod, S.; Kleinpeter, E. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 1893.
- [41] Fallah-Bagher-Shaidaei, H.; Wannere, C. S.; Corminboeuf, C.; Puchta, R.; Schleyer, P. v. R. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 863.
- [42] Schleyer, P. v. R.; Pühlhofer, F. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2873.
- [43] Schleyer, P. v. R.; Manoharan, Z. W.; Kiran, X. B.; Jiao, H.; Puchta, R.; Hommes, N. J. R. v. E. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2465.
- [44] Corminboeuf, C.; Heine, T.; Seifert, G.; Schleyer, P. v. R.; Weber, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 273.
- [45] Wannere, C. S.; Schleyer, P. v. R. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 605.

(Cheng, F.)