平成 24 年度　　京都大学化学研究所 スーパーコンピュータシステム 利用報告書

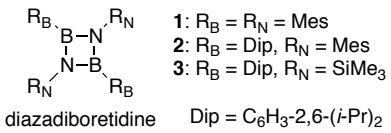
典型元素を含む新規結合様式の創出

Synthesis of Compounds Having Novel Bonds of Main Group Elements

京都大学化学研究所　物質創製化学研究系有機元素化学研究領域　　水畑　吉行

背景と目的

ホウ素−窒素間単結合(>B–N<)は、オレフィン(>C=C<)の等電子構造である一方、異なる元素からなる非対称結合に由来するオレフィンとは異なる電子状態の観点から広く関心が持たれている。特に、炭素系芳香環骨格を構成する C=C 部を B–N に置換した化合物群は広く研究され、ベンゼンの極限構造式における 3 つの C=C 結合を全て B–N に置換したボラジン類は多くの合成・応用例がある。しかし、反芳香族性分子であるシクロブタジエンの類縁体であるジアザジボレチジンに関しては、その報告例は少なく、その電子状態に関する検証は十分に行われていない。我々は窒素置換基を有するホウ素の一価化学種であるボリレン(R_2N–B:)の研究の過程で、窒素上の置換基の転位を伴う二量化という新規な反応様式によるジアザジボレチジン類 **1-3** の合成に成功し、その性質を明らかにした。その電子状態に関する理解を深めるため、計算化学を用いた検証を行った。



検討内容

ジアザジボレチジン **1** および **3** の構造最適化[B3LYP/6-31G(d)]を行い、その構造に対する GIAO 計算[B3LYP/6-311++G(2d,p)]を行った。その際に中心四員環に対する NICS(0)および(1)の計算を行った。

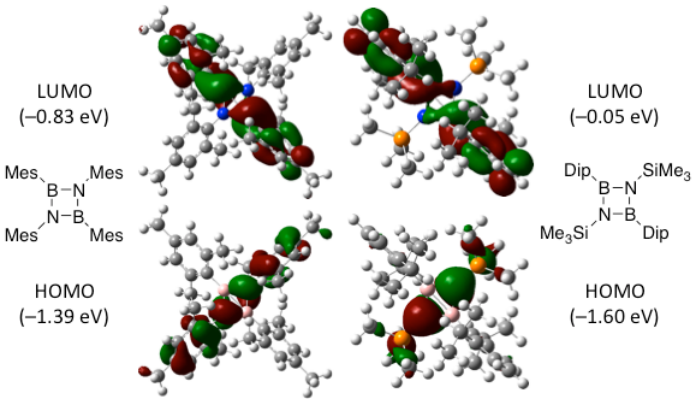
結果と考察

3 に関しては、X 線結晶構造解析によって構造パラメーターが明らかとなっているが、その構造最適化の結果は実験値と良い一致を示していた。現在のところ、**1** に関しても実際の構造を再現できているものと考えている。GIAO 計算による ^{11}B NMR のケミカルシフト（**1**: 40.4, **3**: 45.1）も実測値（**1**: 47.7, **3**: 46.6）と比較的良い一致を示していた。

1 および **3** の中心四員環は、四辺の長さがほぼ等しい平面菱形構造を有していた。これはシクロブタジエンが結合交替のある長方形構造を有していることとは対照的な結果である。また置換基の違いにともなって、B•••B [**1**: 1.990 Å vs **3**: 1.932 (calcd)/1.934(6) (obsd) Å]、N•••N [**1**: 2.156 Å vs **3**: 2.209 (calcd)/2.208 (obsd) Å]が変化するなど環歪みの違いが見られた。以下に HOMO および LUMO を示すが、アリール置換基の電子的関与が大きいことを見てとれる。

NICS(0)および(1)の値は、**1** で–4.8/–3.1、**3** で–1.3/(–1.7/+0.9)と非芳香族性に近く、少なくとも反芳香族性を示さないことが分かった。

同様の構造的および電子的傾向は、最近報告されたテトラシラシクロブタジエンでも見られており、その関連も含めて検証を行っていく予定である。



参考論文：特になし