

Title	典型元素を含む新規結合様式の創出
Author(s)	水畑, 吉行
Citation	京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究 成果報告書 (2014), 2013: 2-4
Issue Date	2014-03
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2433/186416">http://hdl.handle.net/2433/186416</a>
Right	
Type	Article
Textversion	publisher

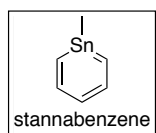
## 典型元素を含む新規結合様式の創出

*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

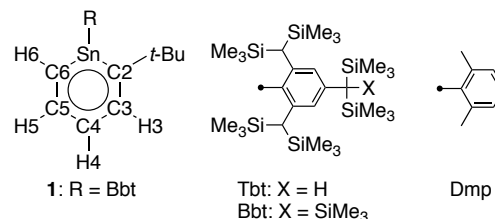
## 背景と目的

我々は、Tbt や Bbt 基による速度論的安定化の手法を用いて、種々の含ケイ素および含ゲルマニウム芳香族化合物を安定な化合物として合成・単離することに成功し、これらが母体炭化水素の系と同様に芳香族性を示すことを実験・理論の両面から明らかにしてきた<sup>1)</sup>。また、さらに高周期の元素であるスズを含む 2-スタンナナフタレンの合成・単離にも成功しており、スズの系においても芳香族性が発現することを明らかにした<sup>2)</sup>。しかし、これまでに合成・単離された中性の含スズ芳香族化合物はこの一例のみであり、スズの系についてより理解を深めるためには、最も単純な芳香族化合物であるベン



ゼンのスズ類縁体であるスタンナベンゼンの合成・単離が必要不可欠であると考えられる。しかしスズ原子上に Tbt や Bbt 基を有するスタンナベンゼンの合成を検討したところ、室温では容易に自己二量化してしまいその観測をすることができなかった<sup>3)</sup>。

そこでスズ上の保護基に加え、隣接炭素上にも置換基 (*t*-butyl 基)を導入した結果、スタンナベンゼンの安定性は向上し、単量体(**1**)-二量体の平衡混合物として合成することに成功した。



## 検討内容

得られたスタンナベンゼン **1** は二量体との平衡混合物であるため、そのX線結晶構造解析による詳細な構造パラメーターの決定には至っていない。そこでまず実際の分子およびスズ上の置換基を簡略化した各種モデル分子に対し、構造最適化を行った。最適化された構造に対し、NMR 計算を行い実測値との比較を行うことでその構造の妥当性を評価した。

## 結果

以下用いた基底関数を

**A:** LANL2DZ for Sn, 6-31G(d) for C, H(, Si)

**B:** TZV for Sn, 6-311+G(2d,p) for C, H(, Si)

**C:** (7433111/743111/7411/2 + 1s1p1d1f)<sup>4)</sup> for Sn, 6-311++G(3df,3pd) for C, H

とする。実際の分子および各種モデル分子に対する構造最適化の結果を Table 1 に、<sup>119</sup>Sn, <sup>1</sup>H および <sup>13</sup>C NMR の GIAO 計算値および実測値を Table 2 および 3 にまとめた。環内原子の番号は上記の図に示した。

Table 1. Selected bond lengths (Å) for stannabenzenes.

R	Methods	Sn–C2	C2–C3	C3–C4	C4–C5	C5–C6	C6–Sn
H	B3LYP/ <u>A</u>	2.039	1.401	1.406	1.405	1.394	2.017
Dmp	B3LYP/ <u>A</u>	2.054	1.397	1.411	1.401	1.397	2.015
Bbt	B3LYP/ <u>A</u>	2.057	1.403	1.404	1.404	1.392	2.030
Bbt	MPW1PW91/ <u>A</u>	2.052	1.398	1.400	1.400	1.388	2.029
Bbt	M06X/ <u>A</u>	2.030	1.396	1.403	1.402	1.392	2.014
CH <sub>3</sub>	B3LYP/ <u>C</u>	2.076	1.393	1.402	1.400	1.386	2.055

Table 2. Calculated and observed chemical shifts (ppm) in <sup>119</sup>Sn and <sup>1</sup>H NMR.

R	GIAO	Optimization	Sn	H3	H4	H5	H6
H	B3LYP/ <u>B</u>	B3LYP/ <u>A</u>	87.05	8.31	6.64	8.29	8.47
H	B3PW91/ <u>B</u>	B3LYP/ <u>A</u>	99.74	8.50	6.83	8.46	8.59
Dmp	B3LYP/ <u>B</u>	B3LYP/ <u>A</u>	234.60	8.06	6.43	8.23	8.01
Bbt	B3LYP/ <u>B</u>	B3LYP/ <u>A</u>	197.55	8.20	6.48	8.24	7.74
Bbt	B3PW91/ <u>B</u>	B3LYP/ <u>A</u>	189.51	8.41	6.67	8.39	7.91
Bbt	B3LYP/ <u>B</u>	MPW1PW91/ <u>A</u>	209.52	8.13	6.37	8.20	7.66
Bbt	MPW1PW91/ <u>B</u>	MPW1PW91/ <u>A</u>	203.33	8.37	6.58	8.38	7.87
Bbt	B3LYP/ <u>B</u>	M062X/ <u>A</u>	226.30	8.05	6.40	8.14	7.67
Bbt	M062X/ <u>B</u>	M062X/ <u>A</u>	218.90	8.26	6.61	8.36	7.88
CH <sub>3</sub>	B3LYP/ <u>C</u>	B3LYP/ <u>C</u>	321.20	8.41	6.69	8.47	8.67
Bbt		Observed	271	8.28	6.71	8.37	8.81
Tbt		Observed	275	8.20	n.d.	8.30	8.81

Table 3. Calculated and observed chemical shifts (ppm) in <sup>13</sup>C NMR.

R	GIAO	Optimization	C2	C3	C4	C5	C6
H	B3LYP/ <u>B</u>	B3LYP/ <u>A</u>	190.10	142.50	112.97	143.27	147.20
H	B3PW91/ <u>B</u>	B3LYP/ <u>A</u>	189.72	145.55	116.01	146.32	148.72
Dmp	B3LYP/ <u>B</u>	B3LYP/ <u>A</u>	181.52	138.18	108.18	142.93	137.57
Bbt	B3LYP/ <u>B</u>	B3LYP/ <u>A</u>	179.91	142.60	111.02	143.55	147.87
Bbt	B3PW91/ <u>B</u>	B3LYP/ <u>A</u>	181.00	145.80	114.42	146.74	149.49
Bbt	B3LYP/ <u>B</u>	MPW1PW91/ <u>A</u>	178.27	141.33	109.64	142.55	147.32
Bbt	MPW1PW91/ <u>B</u>	MPW1PW91/ <u>A</u>	178.83	145.01	113.00	146.28	148.58
Bbt	B3LYP/ <u>B</u>	M062X/ <u>A</u>	175.24	141.47	109.47	142.26	145.29
Bbt	M062X/ <u>B</u>	M062X/ <u>A</u>	179.83	146.06	114.06	146.86	149.88
CH <sub>3</sub>	B3LYP/ <u>C</u>	B3LYP/ <u>C</u>	196.64	148.75	117.19	150.57	155.62
Bbt		Observed	179.85	138.59	112.39	141.35	149.31

## 考察

Table 1 のいずれの計算結果においても、スタナベンゼン環は平面構造として最適化された。四つの環内 C-C 結合長は、ほぼ同様の値を示し、その範囲は 1.386-1.411 Å と結合交替の小さい構造を有していることがわかった。二つの環内 Sn-C 結合長はその手法により、若干のばらつきが見られるものの、Sn-C2 間結合が Sn-C6 結合に比べやや伸長している傾向は一致している。一方でこれらの値は一般的な Sn-C 単結合長(2.14 Å)と既知の Sn=C 二重結合長(2.003-2.016 Å)の間であることから、先の C-C 結合長の議論と合わせ、環全体に電子の非局在化した構造を有していることが示唆される。

$^{119}\text{Sn}$  NMR では極めて広い領域にシグナルが観測される(およそ $\pm 2000$  ppm)。それを鑑みると  $^{119}\text{Sn}$  NMR 計算の結果(Table 2)は、R = H の系を除きよく実測値を再現していると言える。R = H の系はその電子の効果が実際に用いている炭素置換基と大きく異なるため、実測値とのずれが大きい。

$^1\text{H}$  (Table 2)および  $^{13}\text{C}$  (Table 3) NMR 計算の結果も、概して実測値を再現していると言える。しかし、Sn原子の隣接炭素上のプロトン(H6)の値は実測値に比べ1 ppm程の大きなずれが見られる(Table 2中グレー網かけ部。R = H の場合、数字上は実測値に近いがこれは Sn-H の置換基効果による低磁場シフトと考えられる)。そこで基底関数として C を用いてメチル置換体の構造最適化および NMR 計算を行ったところ、 $^{119}\text{Sn}$  および  $^1\text{H}$  NMR の実測値をよく再現することができた。 $^{13}\text{C}$  NMR 計算の結果においては低磁場側へのずれがやや大きくなっており、さらなる検証が必要であるが、現在のところ本モデルが最もよく **1** の構造・電子状態を記述しているものと考えている。Sn-C 結合長(Table 1)は、基底関数 C での結果が A によるものに比べやや伸長している。

以上の結果より、GIAO 計算結果と NMR 実測値が良い一致を示したことは、構造最適化によって得られた構造が **1** の溶液中での構造を良く再現していることを示唆する。環の平面性および電子の非局在化は芳香族化合物の性質として特徴づけられるものであり、スタナベンゼンにおける芳香族性の発現を支持する結果であると言える。

## 参考論文

- 1) Tokitoh, N., *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 86-94.
- 2) (a) Mizuhata, Y.; Sasamori, T.; Takeda, N.; Tokitoh, N., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1050-1051. (b) Mizuhata, Y.; Sasamori, T.; Nagahora, N.; Watanabe, Y.; Furukawa, Y.; Tokitoh, N., *Dalton Tran.* **2008**, 4409-4418.
- 3) Mizuhata, Y.; Noda, N.; Tokitoh, N., *Organometallics* **2010**, *29*, 4781-4784.
- 4) (a) Koga, T.; Yamamoto, S.; Shimazaki, T.; Tatewaki, H., *Theor. Chem. Acc.* **2002**, *108*, 41-45. (b) Sekiya, M.; Noro, T.; Osanai, Y.; Koga, T., *Theor. Chem. Acc.* **2001**, *106*, 297-300.