

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 (2016), 2015: 27-27
Issue Date	2016-03
URL	http://hdl.handle.net/2433/214389
Right	
Type	Article
Textversion	publisher

典型元素を含む新規結合様式の創出

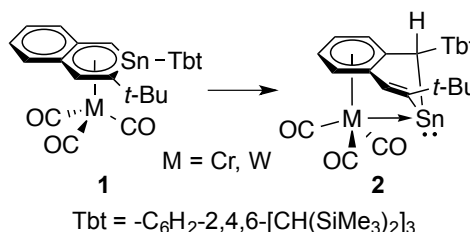
Synthesis of Compounds Having Novel Bonds of Main Group Elements

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

研究成果概要

本研究では、京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムを利用し、ナフタレンの 2 位の骨格炭素を一つ、炭素と同族のスズに置き換えた 2-スタンナナフタレンの 6 族金属 (Cr, W) 錯体 **1** およびその異性化生成物 **2** の性質に関して検証を行った。錯体 **1** は溶液中、スズ上の置換基の転位および金属トリカルボニル部位の SnC₅ 環から C₆ 環への移動を伴い、錯体 **2** に変化する。錯体 **2** のスズ原子は二価二配位のスタンニレンになっており、これまでに例のない特異な骨格変換反応であると同時に、金属-スズ原子間の距離は十分に相互作用可能なものであり、スズ原子の空の p 軌道に対する金属からの相互作用が示唆された。そこでいくつかの計算手法を用い、錯体 **2** における 6 族金属-スズ原子間の相互作用に関して検証を行うこととした。



まず手法として B3LYP を用い、Sn, Cr, W に基底関数 LANL2DZ および SDD を適用して、X 線結晶構造解析によって得られた構造を初期配置としてリアル分子 **2** の構造最適化 [6-31G(d) for C, H, O, Si] を行った。その結果、環骨格の構造パラメーターは比較的良い一致を示したものの、金属-スズ原子間の距離は実測値と大きなずれを示した (Table, nos. 1 and 2)。そこで同様の条件下、手法を M06-2X に変更したところ、そのずれは大きく改善した (nos. 3 and 4)。本系では特に M06-2X/LANL2DZ を用いた場合に最も良い結果を与えた。現在、得られた構造を用いて相互作用の詳細を検証するとともに、さらに構造・電子状態を適切に記述できる手法および基底関数を探索中である。

no.	method/basis set for Sn, Cr, W	Sn-Cr (Å)	Sn-W (Å)
1	B3LYP/LANL2DZ	3.23606	3.26875
2	B3LYP/SDD	3.26906	3.28497
3	M06-2X/LANL2DZ	3.15693	3.17467
4	M06-2X/SDD	3.18426	3.20348
	observed value	3.1151(7)	3.13591(15)

発表論文

なし