

新規な結合様式を持つ高周期典型元素化合物の反応解析

Theoretical studies on the reactions of novel main group elements compounds

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 時任 宣博

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、スズ核置換ベンゼン(スタンナベンゼン)の性質の解明を行った。

スズ原子上にかさ高いアリール基である Tbt 基および Bbt 基、スズ原子の隣接炭素原子上に *tert*-ブチル基を有するスタンナベンゼンは溶液中単量体と二量体の平衡状態にある。その熱力学的パラメーターを温度変化 ^1H NMR スペクトル測定の結果より算出すると、Tbt の系で $\Delta H^\circ = -21.9 \pm 0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ / $\Delta S^\circ = -50.0 \pm 0.5 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、Bbt の系で $\Delta H^\circ = -20.5 \pm 0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ / $\Delta S^\circ = -56.7 \pm 0.8 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ となった。またこの平衡反応には溶媒効果がほとんど見られないことも明らかにしている。

本反応の詳細を明らかにするために、Tbt 基を有する単量体、二量体のリアル分子を用いた検証を行った。構造最適化および振動数計算を B3LYP, B3LYP-D3, B3PW91, B3PW91-D3, M062X, TPSSTPSS, TPSSTPSS-D3 の計算手法、および基底関数として Sn 原子に対し Lanl2DZ、その他の原子に対し 6-31G(d)を用いて行った。二量体に関しては X 線結晶構造解析によって明らかにした構造を初期構造としている。

その結果、分散力を考慮しない計算手法(B3LYP, TPSSTPSS)では、 ΔG° は正に大きな値となり、現実の系を正しく記述していないと考えられる結果が得られた(B3PW91 では安定構造を得られなかった)。また、分散力を考慮した B3LYP-D3, B3PW91-D3, M062X, TPSSTPSS-D3 では、 $\Delta H^\circ = -40 \sim -53 \text{ kcal mol}^{-1}$ 、 $\Delta S^\circ = -65 \sim -71 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ となり、 ΔG° の値は負に大きな値となった。 ΔH° の再現性が乏しいことが本系の問題であり、実験的に構造が明らかになっていないスタンナベンゼン単量体の実際の構造と最適化構造に大きな乖離がある可能性がある。

現在、単量体のスペクトル測定と計算による予測の評価を進めており、これらの結果を総合して、単量体の性質を適切に記述できる計算手法、基底関数を明らかにし、上記熱力学的パラメーターの解釈を行いたいと考えている。

