

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 Element 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 郭 晶東

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において、Gaussian 09 プログラムによる量子化学計算により、高周期13 族元素であるアルミニウムの二重結合化合物(ジアルメン)の反応性を明らかにした。一般にアルミニウム同士の結合は弱く、単結合および二重結合化合物の合成例は少ない。特に極端に低いLUMOを有すると期待されるアルミニウム間二重結合化合物(ジアルメン)は安定な化合物としての合成例は皆無であり、その発現法や反応性には様々な研究分野において興味を持たれている。我々は、かさ高い置換基としてBbp基を有するジアルマバレン誘導体 **1** は、対応するジアルメン **2** のよい前駆体となることを報告している。実際、**1** に対しトルエン、ナフタレン、アントラセンなどのアレーン類を加え室温で放置したところ、ベンゼンが脱離し、ジアルメン **2** が各種アレーン類と[2+4]付加環化反応した生成物が定量的に得られることが分かった。しかし、アレーンとしてメシチレンを用いた場合には期待した[2+4]付加環化体は得られず、複雑な混合物が得られるのみであった。そこで、この反応において **1** からのジアルメン **2** の発現機構の妥当性を検証する目的で、本反応経路を理論計算により求めることとした。計算には Gaussian 09 プログラムを用い、計算レベルは B3PW91/ 6-311+G(2d)<Al>/6-31G(d,p)<others> // B3PW91/6-31G(d)<Al>/3-21G(d)<others> を用いた。分子モデルはリアル系について行うこととした。

上記量子化学計算の結果、**1** からベンゼンの脱離によるジアルメン **2** の発現には 20.2 kcal/mol 程度の反応障壁があることが分かり、室温であればゆっくり進行する可能性が示唆された。また、発生した中間体のジアルメン **2** とナフタレンとの反応は障壁なく速やかに進行することも分かった。すなわち、**1** の熱反応により **2** が生じ、ジアルメンと各種アレーン類との[2+4]付加環化反応は速やかに進行する、という反応機構が支持された。

発表論文(謝辞あり): 特になし

発表論文(謝辞なし): 特になし

