

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

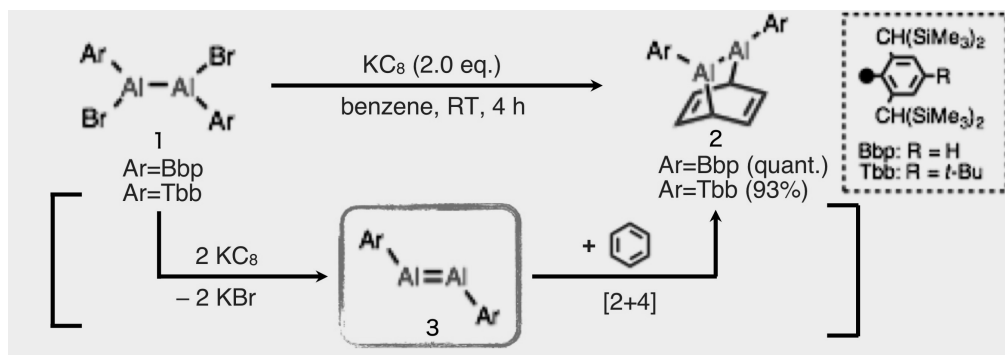
Theoretical Studies on the Reactions of Novel Main Group Elements Compounds

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、その発生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 基または Tbb 基を有するジブロモジアルマン誘導体 **1** を合成することに成功し、これをベンゼン中で還元することにより、対応するジアルマバレン誘導体 **2** が得られることを報告している。すなわち、本反応に於いて中間体として対応するジアルメン **3** が生じ、溶媒として用いたベンゼンと **3** が[4+2]付加環化反応することで **2** を生じたものと考えられる。また、**2** の重ベンゼン中での NMR 挙動を詳細に検討した結果、**2** の C₆H₆ 部位は室温でも重ベンゼン C₆D₆ と交換していることが分かった。そこでジアルメン **3** とベンゼンとの反応によって **2** を生じる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 Bbp 置換基を持つ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、ジアルメン **3** とベンゼンとの反応は 7.6 kcal/mol の反応活性化エネルギーで、12.6 kcal/mol 安定な付加体 **2** を与えることが分かった。すなわち、生成物 **2** からジアルメン **3** を与える障壁は 20.2 kcal/mol であり、室温でもゆっくり進行する可逆系であることが示唆された。これらの結果は実験結果と一致しており、正しい反応経路であると考えられる。



発表論文(謝辞あり):特になし

発表論文(謝辞なし):特になし