

5 配位 Sb 化合物のリガンドカップリング反応経路

○小林 正人^{1,2}、黒田 悠介³、秋葉 欣哉^{4,5}、武次 徹也^{1,2}

(北大院理¹、京大 ESICB²、北大院総合化学³、早大理工研⁴、広島大名誉⁵)

秋葉らは 2007 年に、三方両錐型ペンタアリアルアンチモン (Ar_5Sb) が 300 °C 程度で分子内リガンドカップリング反応 (LCR) を起こすことを報告している[1]。その中で、リガンドを作り分けた化合物を用いた熱分解実験を行い、その生成物の比から apical 位同士のリガンドが反応する機構を提案している。一方、諸熊ら[2]はより単純な H_5Sb の LCR に対する量子化学計算を行い、equatorial 位同士のリガンドが反応することを示している。

我々は、 Ar_5Sb の LCR 反応メカニズムの解明を目指して量子化学計算を行い、最も距離の近い apical 位のリガンドと equatorial 位のリガンドが反応する機構を提案した[3]。熱分解実験の生成物の比は、生成物に応じて活性化エネルギーが有意に変化することから説明できることが分かった。 H_5Sb の LCR 反応機構について詳細に調べるために、ポテンシャルエネルギー面 (PES) の詳細な解析を行った。平衡構造 (EQ)、Berry 擬回転の遷移状態 (TS1)、および LCR の遷移状態 (TS2) の 3 つの特徴的構造が全て C_s 対称性を持つこと (図 1) に着目して、2 つの H-Sb-H 角に対して描いた PES と、この面に射影した固有反応座標 (IRC) を図 2 に示す。

TS2 は C_{2v} 対称からわずかに外れて C_s 対称になっている。IRC 上で Hessian を計算し、IRC と直交する基準振動の振動数を求めたところ、TS2 のそばに谷尾根反転 (VRT) があることが分かった。図 2 には、IRC に直交する虚の振動数を持つ基準振動の運動方向を緑色の矢印で示している。図から、 H_5Sb の LCR の IRC は諸熊らの報告の通り equatorial 位のリガンド同士が反応する経路であるが、VRT を経由して apical 位と equatorial 位のリガンドが反応する経路も可能であることが示された。

[1] G. Schröder, T. Okinaka, Y. Mimura, M. Watanabe, T. Matsuzaki, A. Hasuoka, Y. Yamamoto, S. Matsukawa, and K.-y. Akiba, *Chem. Eur. J.* **13**, 2517 (2007).

[2] J. Moc and K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 11790 (1995).

[3] M. Kobayashi, Y. Kuroda, K.-y. Akiba, T. Taketsugu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* [DOI: 10.1246/bcsj.20150231].

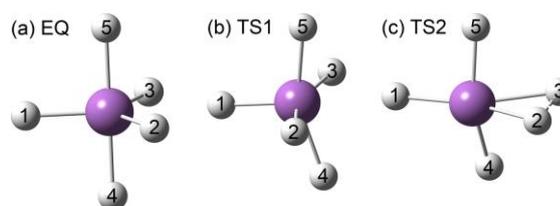


Fig. 1. EQ (D_{3h}), TS1 (C_{4v}), and TS2 (C_s) structures of H_5Sb .

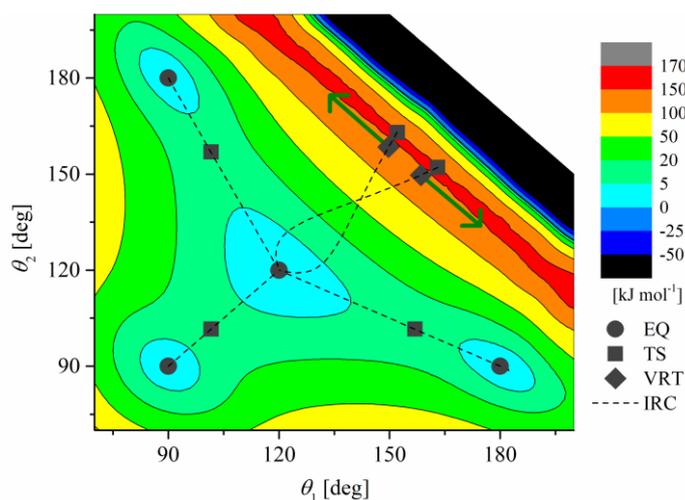


Fig. 2. Potential energy surface of H_5Sb on C_s structure at LC-BLYP/cc-pVDZ(-pp) level. θ_1 and θ_2 represent H1-Sb-H2 and H1-Sb-H3 angles, respectively.