

超原子価 Sb 及び Te 化合物のリガンド交換・リガンドカップリング反応経路

○小林 正人¹、黒田 悠介²、秋葉 欣哉^{3,4}、武次 徹也¹

(北大院理¹、北大院総合化学²、早大理工研³、広島大名誉⁴)

高周期典型元素は 3 中心 4 電子結合を利用することにより、形式的にオクテットを超える配位数を持つ超原子価化合物を形成することが知られている。秋葉らは 2007 年に、三角両錐型ペンタアリアルアンチモン (Ar_5Sb) の構造と反応に関する詳細な検討を報告している[1]。反応に関する検討では、まず低温 (約 60 °C) で分子間のリガンド交換反応 (LER) が起こることが判明した。テトラアリアルテルル (Ar_4Te) でも同様の反応が起こることが以前より報告されていた[2]が、これには非共有電子対が重要な役割を果たすと考えられていたため、非共有電子対を持たない Ar_5Sb の LER は予想外であった。また、 Ar_5Sb は 300 °C 程度で分子内リガンドカップリング反応 (LCR) を起こすことも分かった。さらには、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[3]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。

我々は量子化学計算を用いてこれら超原子価 Sb 及び Te 化合物の反応メカニズムの解明を進めてきた。図 1 に局所応答分散力 (LRD) 補正を含む LC-BOP-LRD 汎関数[4]を用いて計算したペンタフェニルアンチモン (Ph_5Sb) の LER における構造変化を模式的に示す[5]。Ph リガンドは、ipso 位の C 原子のみを示している。 Ph_5Sb は安定な二量体 (RC) を構成しているが、これは分散力によるところが大きく、LRD 補正を含まない計算では安定とならない。反応は Ph_4Sb^+ と Ph_6Sb の複合体中間体 (IM) を経由する二段階反応となっており、リガンドの転位に伴って分子内では擬回転が起こっていることが分かった。この反応経路は Ph_4Te の LER とほぼ同様であるが、natural localized molecular orbital (NLMO)による解析により、4 配位 Te 化合物の LER には非共有電子対は関与していないことが判明した。ポスターでは 5 配位 Sb 化合物の LCR についても報告する。

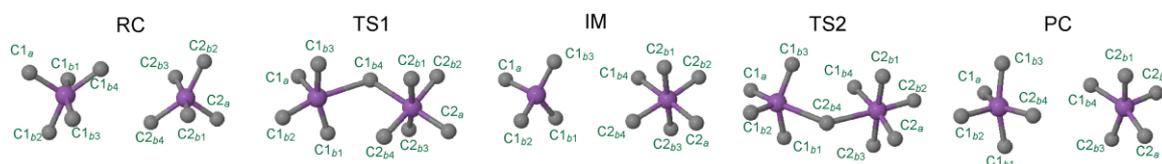


Fig. 1. Schematic of the structure change in the LER of Ph_5Sb . Only ipso carbons are shown for Ph ligands.

[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] D.H.R. Barton, S.A. Glover, and S.V. Ley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 266 (1977); S.A. Glover, *J. Chem. Soc. Perkin 1* **1980**, 1338 (1980).

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

[4] T. Sato and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **131**, 224104 (2009).

[5] M. Kobayashi and K.-y. Akiba, *Organometallics* **33**, 1218 (2014).