

結合および相互作用エネルギーの定量的 評価法の開発と新規典型元素化合物の構築

(課題番号 : 17350021)

平成17年度～平成18年度科学研究費補助金 (基盤研究 (B))

研究成果報告書

平成19年5月

研究代表者 山本 陽介

広島大学大学院理学研究科教授

目次

1. 課題番号
2. 研究課題
3. 研究組織
4. 研究経費
5. 研究発表

原著論文

総説類

国内学会における特別講演・招待講演・口頭発表

国際学会における特別講演・招待講演・口頭発表

6. 研究の概要

研究の目的と成果

平成16～17年度科学研究費補助金（基盤研究（B）（2））研究成果報告書

1. 課題番号 17350021
2. 研究課題 結合および相互作用エネルギーの定量的評価法の開発と新規典型元素化合物の構築
3. 研究組織 研究代表者 山本陽介（広島大学大学院理学研究科教授）

4. 研究経費

交付決定額（配分額）

（金額単位：千円）

	直接経費	間接経費	合計
平成14年度	9,200	0	9,200
平成15年度	5,700	0	5,700
総計	14,900	0	14,900

5. 研究発表

原著論文

- 1) "Synthesis and structure of hypervalent boron (10-B-5) compounds bearing a 2,6-(*p*-tolylloxymethyl)benzene tridentate ligand," J. Nakatsuji, Y. Moriyama, S. Matsukawa, Y. Yamamoto, and K.-y. Akiba, *Main Group Chemistry*, in press
- 2) "Syntheses, Crystal and Solution Structures, Ligand Exchange, and Ligand Coupling Reactions of Mixed Pentaarylantimony Compounds," G. Schroeder, T. Okinaka, Y. Mimura, M. Watanabe, T. Matsuzaki, A. Hasuoka, Y. Yamamoto, S. Matsukawa, and K.-y. Akiba, *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*(9), 2517-2529.
- 3) "Dynamic aspects of hypervalent compounds effected by the formation of three center-four electron bond in heteroatoms," K.-y. Akiba, and Y. Yamamoto, *Heteroatom Chemistry*, **2007**, *18*(2), 161-175.
- 4) "Dehydrogenative Condensation of (*o*-Borylphenyl)hydrosilane with Alcohols and Amines," A. Kawachi, M. Zaima, A. Tani, and Y. Yamamoto, *Chem. Lett.*, **2007**, *36*, 362-363.
- 5) "Synthesis and Application of a Bidentate Ligand based on Decafluoro-3-phenyl-3-pentanol: Steric Effect of Pentafluoroethyl Groups on the Stereomutation of *O*-Equatorial *C*-Apical Spirophosphanes," X. Jiang, K. Kakuda, S. Matsukawa, H. Yamamichi, S. Kojima, and Y. Yamamoto, *Chem. Asian J.*, **2007**, *2*, 314-323.

- 6) "Synthesis and characterization of hexacoordinate cobalt(III) complexes bearing three *C, O*-bidentate ligands," H. Yamada, S. Matsukawa, and Y. Yamamoto, *J. Organometal. Chem.*, **2007**, *692*, 271-277.
- 7) "Experimental Determination of $n_N \rightarrow \sigma^*_{p-o}$ Interaction Energy of *O*-Equatorial *C*-Apical Phosphoranes Bearing a Primary Amino Group," T. Adachi, S. Matsukawa, M. Nakamoto, K. Kajiyama, S. Kojima, Y. Yamamoto, K.-y. Akiba, S. Re, and S. Nagase *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 7269-7277
- 8) "Anionic 1,4-Silyl Migration in (2-Trimethylsilylphenyl)phosphonium Methylides," A. Kawachi, T. Yoshioka, and Y. Yamamoto, *Organometallics*, **2006**, *25*, 2390-2393.
- 9) "Studies of Copper-bisoxazoline Catalyzed Asymmetric Cyclopropanation of 2,5-Dimethyl-2,4-hexadiene," M. Itagaki, K. Masumoto, K. Suenobu, and Y. Yamamoto *Organic Process Research and Development*, **2006**, *10*, 245-250.
- 10) "Application of A Chiral Copper-1,1-Bis[2-[(4*S*)-tert-butylloxazoliny]]cyclopropane Catalyst for Asymmetric Cyclopropanation of Styrene," M. Itagaki and Y. Yamamoto *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 523-525.
- 11) "Synthesis and Structure of 16 π Octaalkyltetraphenylporphyrins," Y. Yamamoto, ; A. Yamamoto, ; S.-y. Furuta, ; M. Horie, M. Kodama, W. Sato, K.-y. Akiba, S. Tsuzuki, T. Uchimarui, D. Hashizume, and F. Iwasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 14540-14541.
- 12) "Substituent-Control of Two Modes of Intramolecular Reactions of Allyloxy-Silyllithiums and Propargyloxy-Silyllithiums," A. Kawachi, H. Maeda, and K. Tamao *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2005**, *78*, 1520-1527.
- 13) "Evidence for a Transition State Model Compound of In-Plane Vinyllic S_N2 Reaction," T. Yamaguchi, Y. Yamamoto, Y. Fujiwara, and Y. Tanimoto, *Org. Lett.*, **2005**, *7*, 2739-2742.
- 14) "Functional Group Transformations and Stereochemistry of Sila-Functionalized 7-silanorbornadienes," A. Kawachi, M. Okimoto, and Y. Yamamoto, *Chem. Lett.*, **2005**, *34*, 960-961.
- 15) "Synthesis and Structure of a Germylene Bearing a 1,8-Dimethoxyanthracene Ligand," M. Yamashita, H. Murakami, T. Unrin-in, A. Kawachi, K.-y. Akiba, and Y. Yamamoto, *Chem. Lett.*, **2005**, *34*, 690-691
- 16) "Asymmetric Cyclopropanation of 2,5-Dimethyl-2,4-hexadiene by Copper Catalyst Bearing New Bisoxazoline Ligand," M. Itagaki, K. Masumoto, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 3292-3295.
- 17) "Synthesis and Characterization of Stable Hypervalent Carbon Compounds (10-C-5) Bearing a 2,6-Bis(*p*-substituted phenyloxymethyl)benzene Ligand," K.-y. Akiba, Y. Moriyama, M. Mizozoe, H. Inohara, T. Nishii, Y. Yamamoto, M. Minoura,

D. Hashizume, F. Iwasaki, F. N. Takagi, K. Ishimura, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5893–5901.

18) “Syntheses and Structures of Hypervalent Pentacoordinate Carbon and Boron Compounds Bearing an Anthracene Skeleton—Elucidation of Hypervalent Interaction Based on X-ray Analysis and DFT Calculation,”

M. Yamashita, Y. Yamamoto, K.-y. Akiba, D. Hashizume, F. Iwasaki, N. Takagi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 4354–4371.

総説類

1) 新規典型元素化合物の創製とその応用

山本陽介

学術月報, **2007**, *60*(3), 177–184.

2) 5本の結合を持つ炭素化合物(身の回りの素朴な疑問)

山本陽介

化学と教育, **2006**, *54*, 216–219.

国内学会における特別講演・招待講演・依頼講演

1) 山本陽介、「新規3座配位子系の合成とそれらの超原子価炭素およびホウ素化合物の合成への展開」2006年化学会西日本大会 ミニシンポジウム「有機合成化学の新たな飛躍を目指して」(沖繩)(2006年11月18日～19日)(招待講演)

2)

国内学会における口頭発表

1) 第18回基礎有機化学連合討論会(福岡)(2006年10月7日～9日)

1-1) 「超原子価6配位炭素化合物の合成と構造」山口虎彦、山本陽介、木下大輔、秋葉欣哉、Reed, C. A., 2J3-40

1-2) 河内 敦、吉岡敬裕・山本陽介、「ホスホニウムフルオレニドを分子内配位子とする五配位ケイ素化合物の合成の試み」3F4-08

1-3) 河内 敦、財間政智・谷 厚志・山本陽介、「(2-ポリルフェニル)ヒドロシランとアルコール類との脱水素縮合反応」3F4-09

1-4) 河内 敦、谷 厚志・山本陽介、「(2-リチオフェニル)ハロシラン化合物の合成と反応」3F4-10

2)

国際学会における特別講演・招待講演・口頭発表

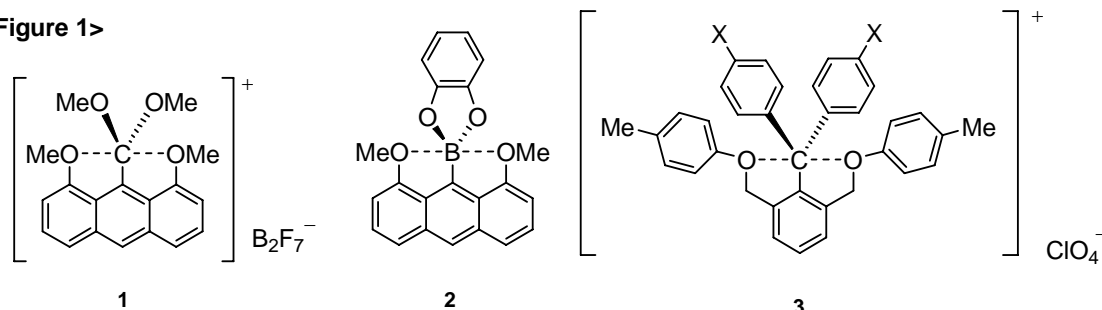
- 1) Y. Yamamoto, X. Jiang, K. Kakuda, S. Matsukawa, and H. Yamamichi " Development of A Bidentate Ligand Based on Decafluoro-3-Phenyl-3-Pentanol: Steric Effect of Pentafluoroethyl Groups on the Stereomutation of *O*-Equatorial *C*-Apical Spirophosphanes," THE 17TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON PHOSPHORUS CHEMISTRY (ICPC-2007) (Xiamen, China) (2007年4月15日~19日) (口頭発表)
- 2) Y. Yamamoto, "Synthesis and structure of hypervalent pentacoordinated boron compounds" The 232nd ACS National Meeting Symposium on "Polyfunctional Organoboranes: From Molecules to Materials (San Francisco) (September 10-14, 2006) (招待講演)
- 3) Y. Yamamoto, "Hypervalent Chemistry: From Bond Switching to Penta- and Hexacoordinate Carbon Compounds," JSPS Core-to-Core Program "Innovative Synthesis of Novel Main-Group Compounds and Its Application" Second Core-to-Core Symposium on Main Group Element Chemistry (Tokyo)(August 26-28, 2006)(招待講演)
- 4) Y. Yamamoto and K.-y. Akiba. "Preparation of new tridentate ligand precursors: Application to synthesis of main group element and transition metal compounds," Inorganic Chemistry, Symposium 149. Metal Complexes of Mixed-Donor Multidentate Ligands: Chemistry and Applications. (招待講演)
- 5) Y. Yamamoto "Synthesis and Structure of 16 π Octaalkyltetraphenylporphyrins, The 13th Korea-Japan Joint Symposium on Organometallic and Coordination Chemistry (Jeju, Korea) (November 23-26, 2005) (招待講演)
- 6) Y. Yamamoto, T. Yamaguchi, K.-y. Akiba, D. Kinoshita, C. A. Reed, "Approach to Synthesis and Structure of Hexacoordinate Carbon Compounds (12-C-6)," JSPS Core-to-Core Program "Innovative Synthesis of Novel Main-Group Compounds and Its Application" First Core-to-Core Symposium on Main Group Element Chemistry (Hiroshima)(October 27-28, 2005)
- 7) A. Kawachi, M. Okimoto, and Y. Yamamoto, Functional Group Transformations of 7-Silanorbornadiene derivatives, The 14th International Symposium on Organosilicon Chemistry (Germany)(July 31-August 5, 2005)
- 8) Y. Yamamoto, "Synthesis and Structure of First 16 π Oxidized Porphyrins," 7th International Symposium on Biotechnology Metal Complexes and Catalysis (BMC-VII) (Beijing)(August 17-20, 2005)

6. 研究の概要

研究の目的と成果

我々は、これまでに、 S_N2 遷移状態モデルとして知られる、形式的に原子価電子を 10 電子有する超原子価 5 配位炭素(**1**、**3**)、ホウ素化合物(**2**)の合成および X 線構造解析に世界で初めて成功した。また、X 線精密電子密度解析や理論計算に


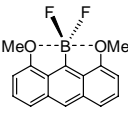
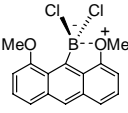
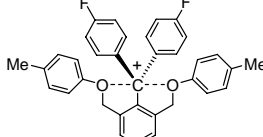
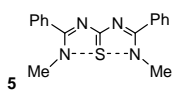
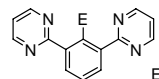
<Figure 1>



よる atoms in Molecules (AIM)解析を行なうことで、実験および計算の両方面から中心原子-酸素原子間の求引的相互作用の存在を証明した。

AIM 解析とは **Bader** らにより提唱されている解析法であり、この解析に従うと、電子密度が切れ目無く 2 つの原子間に存在するとき、**bond path** が存在するつまり求引的相互作用があると記述できる。この手法は、非常に多くの系で検討されており、有用であると認識されつつある。しかし、電子密度 ρ の値はあくまで相対的なものであり実際の結合エネルギー値との具体的な対応関係については不明であった。Table 1 にこれまで合成してきた超原子価化合物における AIM 解析のデータをまとめた。一般的な傾向として、C—O 間の距離が長くなる、つまり、

<Table 1>

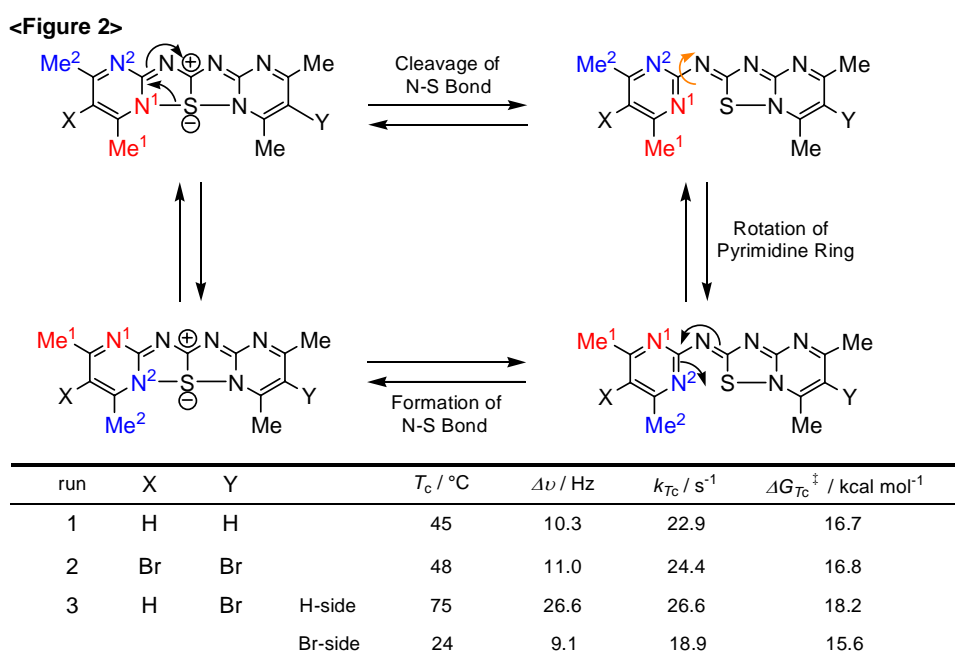
Compounds	Bond Distance (C-O or B-O (Å))	Electron Density ρ from AIM Analysis ($e/\text{Å}^3$)	Laplacian of Electron Density $\nabla^2\rho$ from AIM Analysis ($e/\text{Å}^5$)	Bond Energy (calc. / exp. (kcal/mol))
	X-ray: regular 2.43, 2.45 Calc.: B3PW91 2.472	0.150	1.930	5.3 / ---
	X-ray: regular 2.258, 2.327 Calc.: B3PW91 2.358	0.161	1.513	5.2 / ---
	X-ray: regular 1.686, 2.790 Calc.: B3PW91 1.766, 2.774	0.499	2.933	28.4
	X-ray: accurate 2.682 Calc.: B3PW91 2.689	0.14 0.113	1.29 1.243	4.3 / --- 3.3 / ---
	X-ray: accurate 1.911	0.838	2.14	58.0 / 15-18
				

E = various atoms

(This Work)

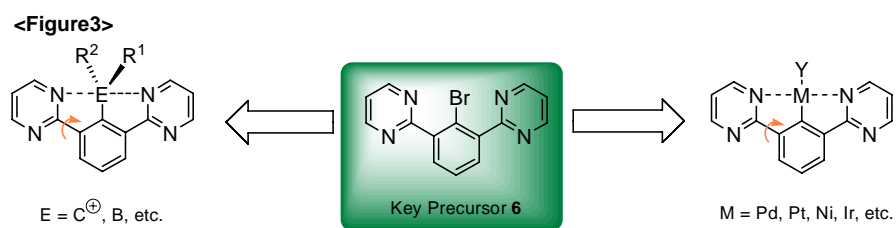
相互作用が弱くなるにつれて、 ρ_{cp} の値が減少することが分かった。従って相互作用と ρ_{cp} の値は何らかの相関関係があることは分かった。しかし、超原子価結合などの弱いイオン性が比較的強い系において、電子密度 ρ の大きさと結合の強さに共有結合の場合と同様の傾向を示すかについては不明であった。結合エネルギーを見積もる試みはこれまでにいくつか報告されており、その一例として水素結合の系において結合解離エネルギー $E = (1/2) V_{cp}$; $V_{cp} = (1/4) \nabla^2 \rho_{cp} - 2 G_{cp}$; $G_{cp} = (3/10) (3\pi^2)^{2/3} \rho_{cp}^{5/3} + \nabla^2 \rho_{cp} / 6$ が提唱されている。(J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 2585-2593.)しかし、これは水素結合のエネルギーから計算した経験式である。以前、当研究室では、Figure 2に示した超原子価硫黄化合物において硫黄-窒素超原子価結合エネルギーの強度をピリミジンの回転エネルギーとして実験的に評価することが可能である事を初めて報告した。(J. Am. Chem. Soc. 1988, 110, 5576-5578.)この解析法ではrun 1および2のような対称系のみならず、run 3のような非対称の系においても両サイドの結合エネルギーを測定することが可能である。特にrun 3においては3位にBrを導入しただけにも関わらず、左右の結合エネルギーの差が2.6 kcal/molと差が生じ、超原子価結合においてほんの些細な置換基の違いでさえ、結合に影響を与えることが分かった。またこの結果から、この評価系は、超原子価結合エネルギー(10 ~ 20kcal/mol 付近のエネルギー)を感度よく測定できる唯一の系であることも分かった。この手法を用いて求めた実測の結合エネルギーと、AIM解析の相関式(上式)から求めた結合エネルギーとの比較を行な

った。例えば、Table 1の硫黄化合物5において検討を行なった結果、AIM解析の相関式から求めた結合エネルギー値が58.0



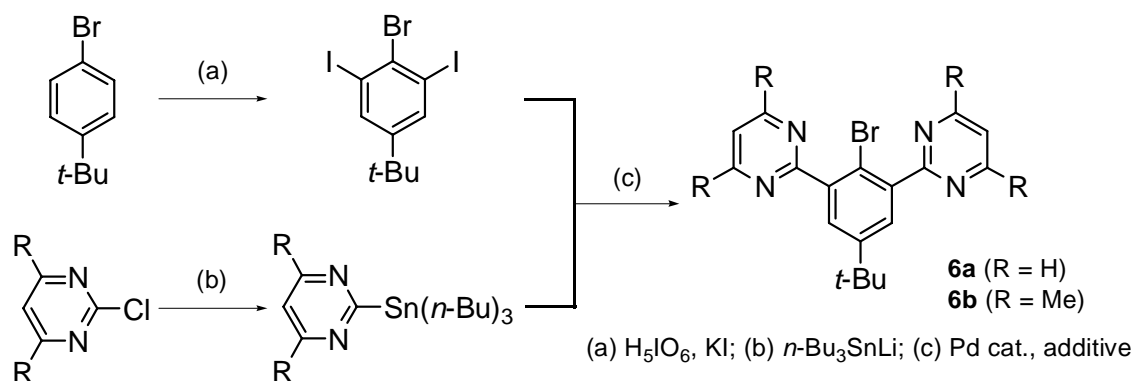
kcal/mol だったのに対し、我々が求めた結合エネルギー値は15~18 kcal/molであった。また、4配位ホウ素化合物4の結合エネルギー値が28.4 kcal/molであったのに対し、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OMe}_2$ におけるB---O結合解離エネルギーが13.9 kcal/molであることを考慮すると、これら二つの値にはかなりの差があり、我々のような比較的弱い相互作用の系においてはこの相関式は到底信頼できるものではなかった。

そこで、本研究では 1、3 位にピリミジル基を有するベンゼンの 2 位に種々の元素を導入することによって多種の元素—窒素間相互作用エネルギーをピリミジン環の回転エネルギーとして間接的に評価することができることを期待し、Figure 3 に示した鍵前駆体 **6** の合成を計画した。



まず、当研究を行なうために必要な鍵前駆体の合成に着手した。合成には非常に苦労したが、最終的に Stille カップリングを用いることで、目的の鍵前駆体 **6a** および **6b** の合成に成功した(Scheme 1)。

<Scheme 1>



メチル基を有する化合物 **6b** については典型元素の導入を試みたが、ピリミジン環のメチル基のプロトンの酸性度が高く、リチウム転移を起こしてしまうため、目的の化合物ではなく、ミリミジン環のメチル基上が置換された **8** や **9** が得られた(Scheme 2)。遷移金属についてはパラジウムおよび白金の導入に成功し、X 線構造解析により **10** および **11** の構造を明らかにした。

このようによく新規前駆体の合成に成功し、結合エネルギー評価に取り組んでいる。