

安倍朋弘、山内佑介、秋葉欣哉、中井浩巳

早大理工 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)

【緒言】 超原子価化合物とはオクテットを超えた価電子をもつ典型元素を中心原子とする化合物であり、様々な特性を示すために興味を集めてきた。以前、秋葉らによって図 1 に示す **1**^[1], **2**^[2,3] が合成された。その結果、硫黄を含む化合物(**1a**, **2a**)でのみ N-S-N 間に結合交替が存在することが示された。この水素移動を伴う結合交替は 1,3-シグマトロピーであると考えられてきたが、詳細なメカニズムは明らかでない。そこで本研究では理論的手法を用いて、上記の反応機構の解明を目指した。

【方法】 4 種類の化合物(**1a**, **1b**, **2a**, **2b**)を扱った。計算方法は B3LYP 汎関数による密度汎関数法とし、基底関数は 6-31G(d,p)を用いた。

【結果と考察】 従来考えられていた 1,3-シグマトロピーによる反応経路についてエネルギーダイアグラムを求めた。化合物(**1a**, **1b**)に対応するダイアグラムを図 2 に示す。構造 A が出発物質であり、B, C を経て D の構造になる。**1a** と **1b** のどちらの場合でも、構造が A から C に変化するに伴いエネルギーは不安定化した。一方、構造 D では両者に顕著な違いが現れた。すなわち、**1b** では構造 C に比べて D が不安定であるのに対し、**1a** では C よりも D の方が安定である。その結果、両者のエネルギー差は 23 kcal/mol に広がった。この傾向は硫黄を含む化合物でのみ結合交替が存在するという実験事実と一致している。

そこで構造 D について詳細な検討を行った。まず構造に注目したところ、**1a** と **1b** の中心原子と両端の窒素原子との結合距離はそれぞれ(1.95, 1.95) Å と(1.43, 2.84) Å であり、分子全体の対称性も前者が C_{2v} であるのに対して後者は C₁ であった。さらに Kohn-Sham (KS) 軌道による解析を行った。図 3 は **1a** の KS 軌道のうち、超原子価結合(3 中心 4 電子結合)に特徴的な結合性・非結合性・反結合性軌道を示した。同様の軌道は **1b** では見られず、超原子価結合の有無が両者の安定性の相違の原因となっていることが理論的に示された。

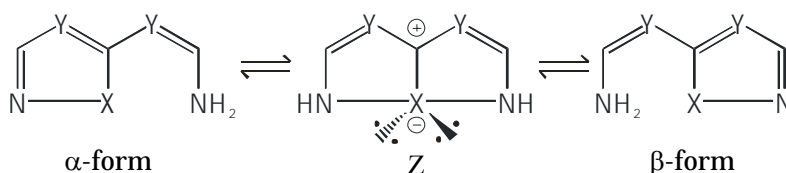


Fig. 1. **1**: Y = CH 5-enamino-isothiazole (a)/ oxazole (b);
2: Y = N 5-amidino-1,2,4-thiadiazole (a)/ oxazole (b);
 [(a) X = S, (b) X = O].

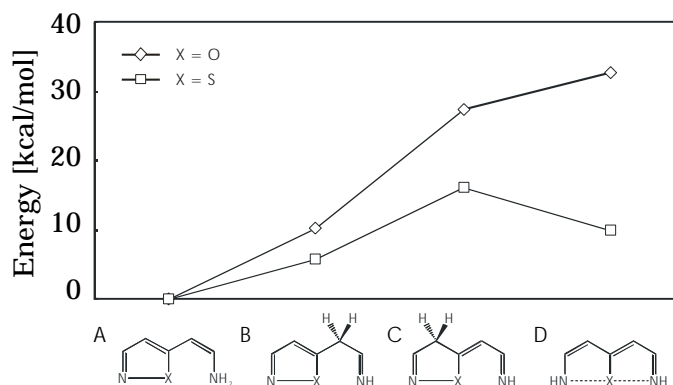


Fig. 2. Energy diagram of bond switching reaction of **1a**, **1b**.

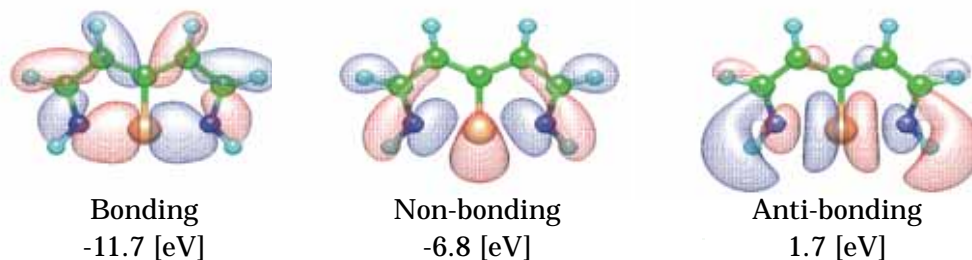


Fig. 3. Molecular orbitals related to the 3-center 4-electron bond of geometry D of **1a**.

[1] K.-y. Akiba, K. Kashiwagi, Y. Ohyama, Y. Yamamoto, K. Ohkata, *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985) 2721.

[2] K.-y. Akiba, T. Kobayashi, S. Arai, *J. Am. Chem. Soc.*, **101** (1979) 5857.

[3] Y. Yamamoto, K.-y. Akiba, *J. Am. Chem. Soc.*, **104** (1984) 2713.