



岐阜大学機関リポジトリ

Gifu University Institutional Repository

第15族元素多環状分子の設計と五角安定性

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2008-03-12 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 稲垣, 都士 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12099/673

はじめに

本報告書は平成14年度から15年度にかけて行われた基盤研究(C)(2)「大15族元素多環状分子の設計と五角安定性」の成果をまとめたものである。

第14族元素単環状飽和分子では6員環がもっとも安定であることが知られているのに対して、本研究では、第15族元素分子(XH)_n (X = N, P, As)は5員環が最も安定であることを明らかにし、この五角安定性に基づいて、ひずみの少ない新規単環および多環状分子を設計した。

第15族元素5員環の原子上の孤立電子対は、その非結合性n軌道と両隣のピシナル位のX—X結合の反結合性σ*軌道、三つの軌道間の位相が連続して、環式に非局在化しやすいことを明らかにした。結合モデル解析法によって、n—σ*相互作用による安定化がX = Nでは少なく、X = P, Asでは顕著であることが明らかにした。実際、窒素の5員環は6員環よりひずんでいるが、リンおよびヒ素では、5員環は負のひずみエネルギーを示し、6員環より安定であることを示した。この五角安定性に基づいて、リンおよびヒ素の5員環を融合して、これまでにない新規の多環状シグマ共役分子を設計し、それらのひずみが少ないことを示し、合成化学者の標的分子として十分有望であることを示し

た。

シクロペンタンの炭素原子一つを、エネルギーの高いn軌道の孤立電子対を持つ原子に置換した結果、アルミニウムアニオン、カルベン、シリレン、ゲルミレンは、五角安定性を持つことが明らかにした。

また、反応の遷移状態構造においても、五角安定性を確認した。シクロペンタンの脱プロトン化反応の活性化エネルギーは 4.25kcal/mol と、シクロヘキサンの反応 4.52kcal/mol より小さくなった。