

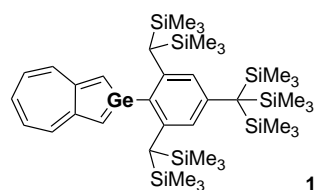
高周期典型元素を含む新規結合様式の創出

Synthesis of Compounds Having Novel Bonds of Heavier Main Group Elements

京都大学化学研究所 物質創製化学研究系 有機元素化学研究領域 水畑 吉行

研究成果概要

本研究では、京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムを利用し、合成に成功したゲルマニウム核置換アズレンである2-ゲルマアズレン**1**に関して、その構造・性質についての検証を行った。**1**は、ゲルマニウム上に導入したかさ高い置換基によって、



速度論的に安定化を受けており、溶液中において熱的に安定な単量体として存在する。その溶液は鮮やかなオレンジ色を示すが、溶液の濃縮、再結晶操作等によって多量化し、無色固体となる。X線結晶構造解析によっても[4+6]型で二量化した構造を確認するに留まり、単量体の構造解析には至っていない。

そこで Gaussian 16 を用いて、**1** の構造最適化を行い、その構造を用いた GIAO 計算による NMR 化学シフト値の予測値と実測値の比較から、単量体構造の評価を行った。種々の手法を検討した結果、GIAO-B3LYP-D3/6-311+G(2df,2p)//B3LYP-D3/6-311+G(d,p)を用いた結果が、実測値と良い一致を示すことを明らかにし、適切な単量体構造のモデルを提唱することができた。得られた構造を用いて、**1** の性質を評価したところ、母体であるアズレンに匹敵する芳香族性を有している一方で、母体アズレンに特徴的である大きな双極子モーメントは、電気陽性なゲルマニウムに核置換した効果から完全に打ち消されていることが明らかとなった。

発表論文(謝辞あり)

1. Oshiro, T.; Mizuhata, Y.; Tokitoh, N. Reaction of an Overcrowded 1,2-Diaryl-1,2-dibromodisilene with 1-Vinylcyclohepta-1,3,5-triene: Isolation of a 2-Vinylsilacyclopropane Derivative and Its Thermal Conversion to a Silacyclopent-3-ene Derivative. *Heterocycles* **2022**, *104*, 389.
2. Oshiro, T.; Mizuhata, Y.; Tokitoh, N. 2-Germaazulene: Synthesis and Properties of 2-Heteraazulene Containing a Germanium Atom as a Skeletal Element. *Chem. Lett.* **2022**, in press. <https://doi.org/10.1246/cl.210773>.

発表論文(謝辞なし)

3. Jun-i, Y.; Mizuhata, Y.; Tokitoh, N. Template Synthesis of Novel Norcorrole Complexes with a Phenyl-substituted Phosphorus Center. *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, *2022*, 1–6.
4. Jun-i, Y.; Mizuhata, Y.; Tokitoh, N. Convergent Synthesis of *E*-Disilene by the Reduction of Diastereomerically Separable 1,2-Dichlorodisilanes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2022**, in press. <https://doi.org/10.1002/ejic.202100962>.