

## 新規な低配位典型元素化合物の合成とその性質

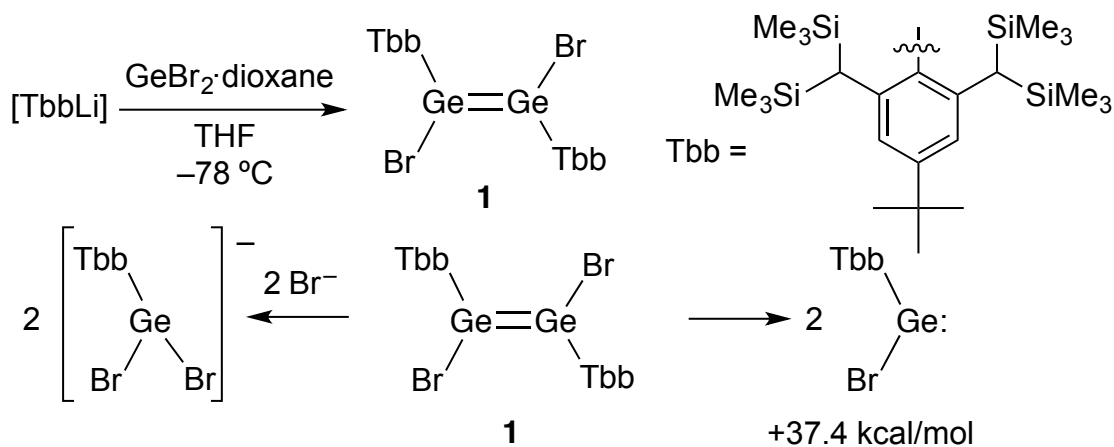
## Theoretical Studies on the Properties of Novel Main Group Element Compounds

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 笹森 貴裕

## 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において、量子化学計算により、修飾可能な高周期 14 族元素間二重結合である 1,2-ジブロモジゲルメン ( $\text{Ar}(\text{Br})\text{Ge}=\text{Ge}(\text{Br})\text{Ar}$ ) の結合解離について検討した。

一般に、高周期 14 族を含む多重結合化合物は反応性が高く、安定な化合物として合成・単離することは困難である。立体保護による安定化を施した安定な化合物も数多く知られており、我々は最近、かさ高い置換基として Tbb 基(図参照)を有するジブロモジゲルメン **1** の合成・単離に成功している。既報によれば、かさ高い置換基を有するジブロモジゲルメンは、溶液中ではブロモゲルミレン ( $\text{Ar}(\text{Br})\text{Ge}:$ ) へと解離すると考えられている。しかし、**1** の温度可変 UV/vis スペクトルを測定しても変化しないことから、解離エネルギーは比較的大きく、解離は難しいのではないかと考えた。一方、種々実験結果を考察し、LiBr などのアルカリ金属ハロゲン化物の添加により解離が促進されていることが分かった。そこで、ジブロモジゲルメンの解離エネルギーを調べる目的で、各種量子化学計算を行った。計算には Gaussian 09 プログラムを用い、計算レベルは、B3PW91-D3/6-311G(3df)<Br, Si, Ge>/6-311G(d)<others>を用いた。量子化学計算の結果、Tbb(Br)Ge=Ge(Br)Tbb が結合解離して Tbb(Br)Ge: を二分子生じる結合解離エネルギーは、37.4 kcal/mol であり、室温では解離困難なエネルギーであることが分かった。一方、**1** に対し、Br<sup>-</sup>イオンが近づき、二分子のゲルミレノイド [TbbGeBr<sub>2</sub>] を生じる反応は、53.6 kcal/mol の発熱反応で有り、速やかに進行すると予想された。以上の様に、Ge=Ge 二重結合の解離は、ハロゲン化物イオンにより促進されることが実験的にも理論的にも示された。



発表論文(謝辞あり): 特になし

発表論文(謝辞なし): 特になし