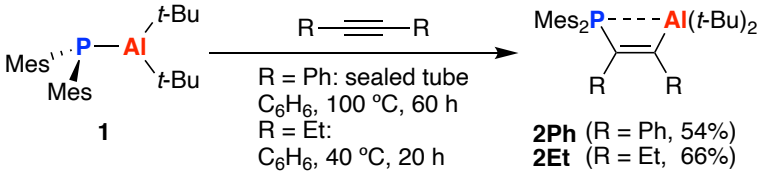
令和2年度　　京都大学化学研究所　スーパーコンピュータシステム　利用報告書

新規な結合様式を持つ高周期典型元素化合物の反応解析
Theoretical studies on the reactions of novel main group elements 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　　時任　宣博

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、最近合成に成功した炭素置換基のみを有する新規なホスファニルアルマン **1** [Yanagisawa, T., Mizuhata, Y. & Tokitoh, N. *Inorganics* **7**, 132–143 (2019)]とアルキン等小分子との反応に関して検証を行った。



1 は、加熱によって反応性の低い内部アルキンにシス型で 1,2-付加し、**2** を与える。P–B 結合を有する化合物や P/Al 原子をベースとした分子間 FLP ではこの反応は実現できないことを確認し、P–Al結合化合物に特徴的な反応であると言える。さらに得られたP/Al原子付加体 **2** が新たな反応性化学種(FLP)として機能することを見出すとともに、アセチレンジカルボン酸ジメチル(DMAD)との反応によって、通常切断困難な芳香環炭素と置換メチル基間の結合切断を伴うユニークな縮環化合物が得られることを明らかにした。

Gaussian16 を用いて、**1** とアルキン（RC≡CR; R = Et or Ph）との反応機構を検証し、アルキン上の置換基の種類によって中間体における相互作用様式が異なること、それに伴って活性化障壁が Ph の系で大きくなることを明らかにした。この結果は反応により高温を必要とした実験事実とも合致する。

発表論文（謝辞あり）

1. Iwai, K., Mizuhata, Y. & Tokitoh, N. Alkali-Metal-Ion-Centered Sandwich Structures of 4-Bromophenyl[tris(pentafluorophenyl)]borates and Their Synthetic Utility. *Organometallics* acs.organomet.0c00711 (2021).
2. Mizuhata, Y., Fujimori, S. & Tokitoh, N. Reaction of germabenzenylpotassium with TBDMSCl: Unusual trimerization of germabenzene skeletons. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **195**, 936–939 (2020).
3. Mizuhata, Y., Tokitoh, N. & Yanagisawa, T. Insertion Reaction of Chalcogens into an Al–P Bond. *Heterocycles* **100**, 1084 (2020).
4. Yanagisawa, T., Mizuhata, Y. & Tokitoh, N. Additive-Free Conversion of Internal Alkynes by Phosphanylalumanes: Production of Phosphorus/Aluminum Frustrated Lewis Pairs. *Chempluschem* **85**, 933–942 (2020).