

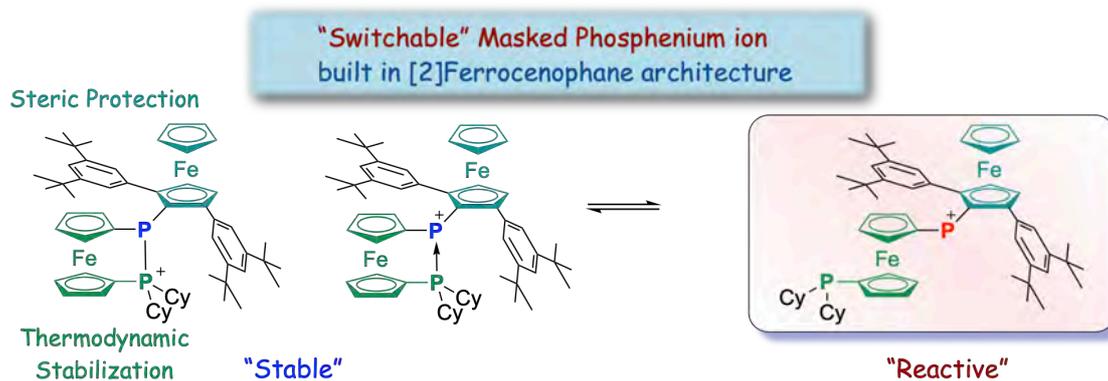
重い元素を含む有機無機化合物

Organic-Inorganic Compounds Containing Heavier Main Group Elements

筑波大学数理物質系化学域 笹森貴裕

研究成果概要

本研究では、京都大学化学研究所・若宮淳志教授との共同研究に添って、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、Gaussian 16 プログラムによる量子化学計算により、高周期 15 族元素であるリンのカチオン種(ホスフェニウムおよびホスホニウム)の性質を明らかとした。一般に二配位リンカチオン種(ホスフェニウム)は、その空の p 軌道に起因する高い求電子性を有し、単離困難な活性化学種であることが知られている。近年は、速度論的安定化を施した特殊なホスフェニウム塩について、いくつか合成・単離例が報告され、小分子活性化反応に活用できる有用な反応中間体であることが示されている。そこで、活性なホスフェニウムを温和な条件で発生することができる適切な前駆体として、ホスフェニウムにホスフィン部位が配位した  $R_3P \rightarrow P^+R'_2$  という配位形式のホスホニウム塩を設計し、ホスフェニウム等価体としての機能を調べることにした。実際合成に成功した、図に示すホスフェニウム/ホスホニウムについて Gaussian 16 プログラムを用い、種々の理論計算を行った。計算レベルは、B3PW91/6-311G(3d)[P,Fe],6-31G(d)[C,H]を用いた。その結果、構造パラメータや NBO 計算の結果から、今回合成した化合物は、ホスフェニウム ( $R_3P \rightarrow P^+R'_2$ ) というよりは、ホスホニウム ( $R_3P^+ - PR'_2$ ) としての性質が強いことが分かった。



発表論文(謝辞あり): Zhang, T.; Lee, V. Ya.; Morisako, S.; Aoyagi, S.; Sasamori, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, 3988-3991.

発表論文(謝辞なし): 特になし