

重いアリールアニオンを基軸とした新規骨格構築反応の開発  
Development of Novel Synthetic Reactions Using Heavy Aryl Anions

京都大学 化学研究所 有機元素化学研究領域 西野龍平

研究成果概要

当研究室では、フェニルアニオン( $C_6H_5^-$ )のゲルマニウムやスズ類縁体であるゲルマおよびスタナベンゼニルアニオンの合成・単離に成功している。ゲルマベンゼニルアニオンの反応性の調査の過程で、1,2-ジブロモジゲルメンとの反応を行うと、ゲルマニウム原子が他の化学種に輸送される興味深い現象が見いだされた。本研究課題では、この新規なゲルマニウム原子の輸送反応について、反応機構に関する知見を計算化学的な視点から調査することを主な目的とした。

研究室所有のワークステーションを用いた AFIR 計算(GRRM 17)によって得られたモデル化合物のポテンシャルエネルギーマップから、化学的・エネルギー的に妥当な経路を抽出した。この各中間体および遷移状態を実際に用いた分子に拡張し、Gaussian 16 を用いて構造最適化および IRC 計算を行った。様々な計算レベルを検討し、B3LYP-D3/6-31+G(2df,p)レベルが最も妥当と考えられる結果を与え、初期生成物から 4 段階で INT4 へと至ることがわかった。INT4 はゲルマベンゼン環をゲルマニウム原子が架橋した構造をしており、ここからゲルマニウム原子が脱離することで芳香族性を獲得するため、これが反応の駆動力となっていることが強く示唆される。

