

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

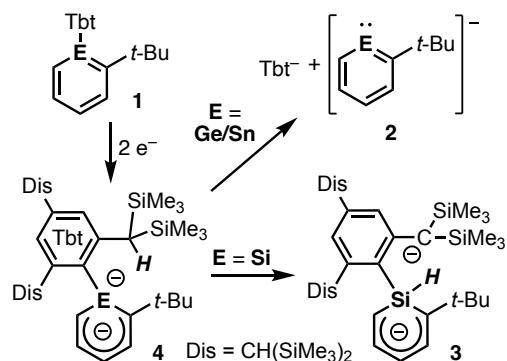
京都大学化学研究所 物質創製化学研究系 有機元素化学研究領域 水畑 吉行

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、高周期 14 族元素(Si, Ge, Sn)核置換ベンゼン **1** の還元過程に対する検証を行った。

安定化のために、かさ高いアリール置換基である Tbt 基を高周期 14 族元素に導入した Ge および Sn 核置換ベンゼンは、還元剤との反応により脱アリール化が進行した対応する核置換フェニルアニオン **2** を与える (*ACIE* **2017**, *56*, 4588; *CEJ* **2018**, *24*, 17039)。本反応を Si 核置換ベンゼンに適用したところ、想定した脱アリール化反応は進行せず、置換基からの脱プロトン反応を伴ったジアニオン種 **3** を与えることが明らかとなった (*CAJ* **2024**, *19*, e202300945)。

Si および Ge の系に対して、その反応過程を Gaussian 16 を用いて検証したところ、核置換ベンゼンの二電子還元体 **4** が重要な中間体であり、**4** における 14 族元素上非共有電子対の混成状態 (Si: $sp^{1.24}$, Ge: $sp^{1.03}$) および 14 族元素と置換基上プロトンの二次摂動エネルギーの違いが、反応性に大きな影響を及ぼしていることが示唆された。



発表論文(謝辞あり)

1. Iwai, K.; Mizuhata, Y.; Nakamura, T.; Goto, M.; Wakamiya, A.; Shimakawa, Y.; Tokitoh, N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2023**, *26* (31), e202300337.
2. Nishino, R.; Tokitoh, N.; Sasayama, R.; Waterman, R.; Mizuhata, Y. *Nat. Commun.* **2023**, *14* (1), 4519.
3. Mizuhata, Y.; Ijichi, W.; Nishino, R.; Kato, T.; Kayahara, E.; Yamago, S.; Tokitoh, N. *Polyhedron* **2023**, *244*, 116614.
4. Fujimori, S.; Mizuhata, Y.; Tokitoh, N. *Proc. Japan Acad. Ser. B* **2023**, *99* (10), pjab.99.027.
5. Tsuji, S.; Tokitoh, N.; Yamada, H.; Mizuhata, Y. *Inorg. Chem. Front.* **2024**, *11* (2), 400–408.
6. Tsuji, S.; Tokitoh, N.; Yamada, H.; Mizuhata, Y. *Chem. Asian J.* **2024**, *19* (2), e202300945.
7. Yanagisawa, T.; Mizuhata, Y.; Tokitoh, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2024**, *97* (1), bcsj.20230186.
8. Yukimoto, M.; Kanda, K.; Aoki, T.; Mizuhata, Y.; Tokitoh, N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2024**, e202300663.