

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

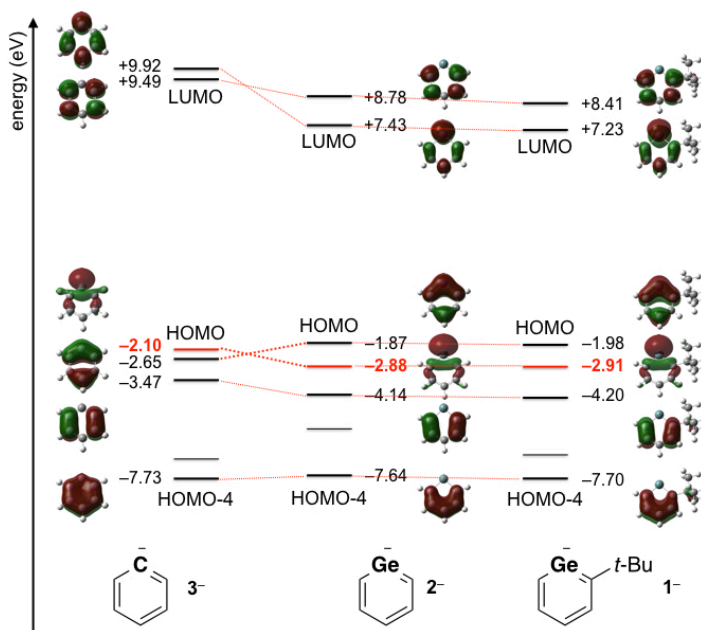
研究成果概要

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、我々が合成・単離することに成功したゲルマベンゼニルアニオン **1**⁻に関する性質解明を行なった。

1⁻は、フェニルアニオンのアニオン炭素をゲルマニウムに置き換えた化合物である。これまで高周期 14 族元素置換のベンゼン系化合物は、かさ高い置換基による多量化抑制なくしては安定な化合物として単離することは不可能であるとされてきたが、アニオン **1**⁻はそのような置換基を導入していないにもかかわらず極めて高い熱的安定性を有していた。

1⁻に関して種々の手法、基底関数を用いて、構造最適化・GIAO 計算・TD 計算および軌道の考察を行なった。構造最適化においては、どの手法、基底関数を用いても X 線結晶構造解析によって得られた構造パラメーターをよく再現していた。一方で、溶液中の挙動、特に TD 計算による紫外可視吸収スペクトルの再現性は基底関数(特に分散関数の有無)に大きく依存することがわかった。種々検討の結果、B3LYP/6-311G(2df,2p)//B3LYP/6-31G(d,p)にて GIAO および TD 計算を行なった場合に、それぞれ実験値をよく再現した。これらのことより上記計算モデルが実際の電子状態を適切に表現していることがわかった。

図には HF/6-31G(d,p)//B3LYP/6-31G(d,p)にて計算した **1**⁻および置換基を排した **2**⁻と母体のフェニルアニオン **3**⁻の HOMO-4 ~ LUMO+1 を示す。**1**⁻と **2**⁻の間に大きな差異はなく、*t*-Bu 基が与える電子的効果は小さいと考えられる。特筆すべき点として、**3**⁻において HOMO にあたる非結合性軌道は、**1**⁻および **2**⁻では HOMO-1 に現れ、炭素の系とは大きく異なる電子状態を示すことがわかった。これは高周期元素における不活性電子対効果を強く反映した結果だと言える。



発表論文(謝辞あり)

Mizuhata, Y., Fujimori, S., Sasamori, T. & Tokitoh, N. Germabenzenylpotassium: A Germanium Analogue of a Phenyl Anion. *Angew. Chem. Int. Ed.*, in press. DOI: 10.1002/anie.201700801.