

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

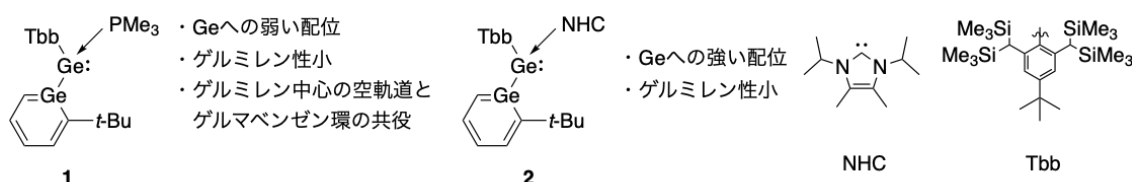
京都大学 化学研究所 有機元素化学研究領域 西野龍平

研究成果概要

当研究室では、フェニルアニオン($C_6H_5^-$)のゲルマニウム類縁体であるゲルマベンゼニルアニオンに関する研究を行っている。これに対し、1,2-ジブロモジゲルメンを作用させると、ゲルマニウム原子が他の化学種に輸送されることを見出しており、この反応を用いることで新たなゲルマニウム集積化合物(クラスター化合物)を合成できると期待される。本反応ではゲルマベンゼニルゲルミレンが重要な中間体であり、これは Lewis 塩基との錯体(PMe_3 : **1**, NHC: **2**)として安定な化合物として単離することが可能である。本研究課題では、これらの化合物 **1**, **2** をゲルマニウム原子の供給源として利用するため、その基本的な性質を解明することを目的に、理論計算からのアプローチを行った。

X 線結晶構造解析で得られたジオメトリを基に、Gaussian を用いて **1**, **2** の構造最適化を B3LYP-D3/6-31G(2df,p) レベルで行った。得られた最適化構造は、いずれも X 線結晶構造解析によって得られたジオメトリをよく再現していた。X 線結晶構造解析の結果から、**1**, **2** のゲルミレン中心のパラメーターは、NHC とホスフィンの配位能の違いに応じて大きく変化することが明らかになっている。Kohn-Sham 軌道にもこの違いが反映されており、**1** ではゲルマニウム上の空軌道へのホスフィンの電子供与が比較的弱く、ゲルマベンゼン環と共役している軌道が確認された。一方、**2** ではそのような相互作用は確認されなかった。また、UV-Vis スペクトルおよび TD-DFT 計算(B3LYP-D3/6-311+G(2df,p))では、この違いに起因した大きなスペクトルの変化が確認された。

この結果を基に反応を行うと、確かに **1** は **2** よりも穏やかにゲルマベンゼニルゲルミレンを放出し、Ge 原子を他の化学種に供給することがわかった。本研究課題を通じ、ゲルマニウムのトランスファー反応における配位子の重要性と、その選定における知見を得ることが出来た。



発表論文(謝辞あり)

R. Nishino, N. Tokitoh, R. Sasayama, R. Waterman, Y. Mizuhata, *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 4519.