

新規な結合様式を持つ高周期典型元素化合物の反応解析

Theoretical studies on the reactions of novel main group elements compounds

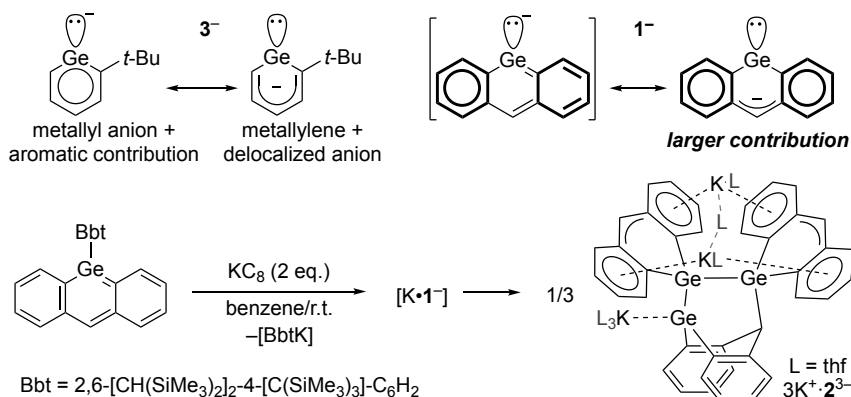
京都大学化学研究所 物質創製化学研究系 有機元素化学研究領域 時任 宣博

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、筆者らがごく最近合成・単離することに成功したゲルマニウム核置換アントリルアニオン 1^- の三量体 $3K^+ \cdot 2^{3-}$ の性質に関する検証を行った。

筆者らはこれまでにフェニルアニオンのアニオン炭素をゲルマニウムに置換した 3^- を安定な化合物として合成・単離することに成功している。 3^- はフェニルアニオンと同様、芳香族性を示す環状共役を有する一方で、フェニルアニオンでは重要ではない二価化学種性の関与、すなわち 3^- におけるゲルミレンの性質がその構造等に大きな影響を及ぼしていることを明らかにした。ベンゼン縮環を施した 1^- とすることで、周辺芳香環の芳香族性の増大に伴いゲルマニウム中心の二価化学種性が増大すると予想される。それを検証すべく実際にその合成を試みたところ、アニオン同士が非対称に三量化するという特異な様式で $3K^+ \cdot 2^{3-}$ が得られることが明らかとなった。この結果は、 1^- のゲルマニウム中心が高反応性の二価化学種性を有しているためと考えられる。

三量体 $3K^+ \cdot 2^{3-}$ の電子状態を評価するために、対カチオンを排した 2^{3-} の構造最適化を Gaussian 09 [B3LYP/6-31G(d,p)] にて行った。その構造は、X 線結晶構造



解析によって得られた構造と大きく異なっており、 2^{3-} の構造は、対カチオンとの相互作用に大きく影響を受けていることが明らかとなった。

発表論文(謝辞あり)

- (1) Fujimori, S.; Mizuhata, Y.; Tokitoh, N. A Mixed-Anion System Consisting of a Germyl Anion and Anions Delocalized on Conjugated Carbon Ring Skeletons. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 6284-6289.
- (2) Yanagisawa, T.; Mizuhata, Y.; Tokitoh, N. Syntheses and Structures of Novel λ^3, λ^3 -Phosphanylalumanes Fully Bearing Carbon Substituents and Their Substituent Effects. *Inorganics* **2019**, *7*, 132.