

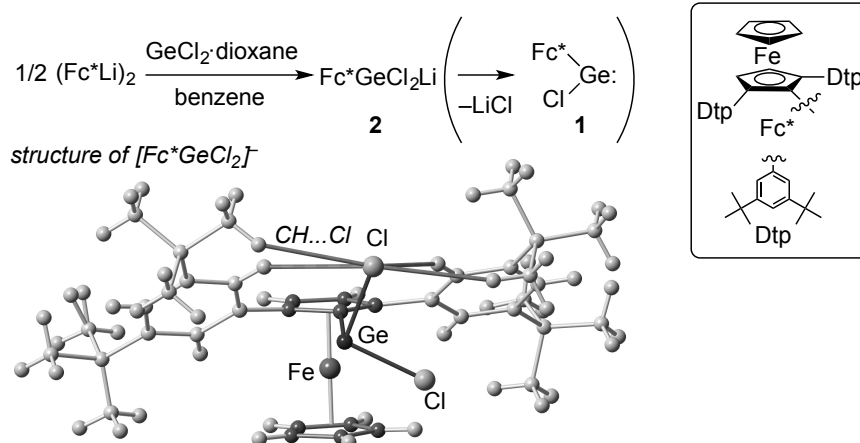
新規な結合様式を持つ高周期典型元素化合物の性質解明

Theoretical Studies on the Properties of Novel Main Group Element 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 鈴木 裕子

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において、Gaussian 09 プログラムによる量子化学計算により、高周期14族元素であるゲルマニウムの二価化学種(ゲルミレン)の性質を明らかにした。一般にゲルマニウム二価化学種、ゲルミレンは特に 4p 被占有軌道の高い求電子性に由来した高い反応性を示す。ゲルミレンを安定な化合物として合成・単離するためには、自己多量化を防ぐ立体保護基の導入が必要不可欠である。今回我々は、修飾可能なゲルミレンとしてクロロゲルミレンを目的化合物とし、立体保護を目的としてかさ高いフェロセニル基の導入を考え、かさ高いフェロセニルクロロゲルミレン(**1**)の合成・単離を目的として検討を行った。Fc*Li と GeCl₂·dioxane の反応により LiCl の脱離を伴い Fc*GeCl(**1**)の発生を検討したが、Fc*GeCl₂Li(**2**)から LiCl の脱離が比較的遅いことが分かった。反応混合物を THF から再結晶し、**2** の THF 錯体[Li(thf)₄]⁺[Fc*GeCl₂]⁻を単離することに成功し、X 線結晶構造解析により構造を明らかにした。ゲルマニウムは特徴的な三配位ピラミッド構造をしていることが分かったが、Ge が Cp 環から折れ曲がり鉄原子に近づいていた (Ge-Fe: 2.386(9) Å)。この近接距離をとる相互作用の要因を調べる目的で、各種構造最適化を行った。計算には Gaussian 09 プログラムを用い、計算レベルは、M06-2x/6-311+G(2d)<Fe,Ge>/6-311G(d,p)<others>を用いた。量子化学計算の結果、Ge-Fe 原子間距離が比較的小さいのは、吸引的な相互作用が原因では無く、Dtp 基の CH 結合と Cl 原子間の強固な水素結合に起因して、立体的に Ge 原子が Fe の方向へ押し下げられている、立体的な要因であることが分かった。



発表論文(謝辞あり): 特になし

発表論文(謝辞なし): 特になし