

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

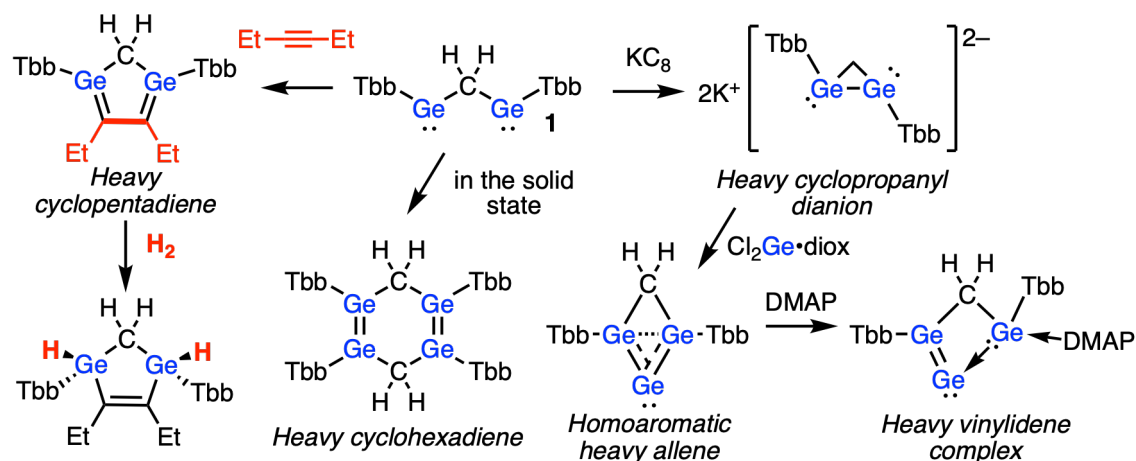
京都大学化学研究所 物質創製化学研究系 有機元素化学研究領域 水畑 吉行

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、二つの二価ゲルマニウム(ゲルミレン)部位が電子的摂動の小さいメチレン($-\text{CH}_2-$)で架橋された1,3-ビス(ゲルミレン)**1**および、そこから誘導される多彩な新奇電子状態を有する分子群の性質について、計算化学の観点から検証を行った。具体的には、各化合物の基底状態構造最適化、振動数解析、ならびに励起状態計算を体系的に実施し、実験結果との定量的比較を行った。

その結果、 $\sigma^*-\pi$ 相互作用や三中心二電子結合といった電子的特徴が、分子骨格の微小な幾何構造変化に敏感に応答することを理論的に明らかにした。特に、NBO 解析および Wiberg 結合指数解析により、結合次数の偏在や電荷分極の程度を定量的に評価でき、X 線結晶構造解析で得られた構造の電子的起源の理解につながった。また、溶液状態と固体状態における電子状態差異の解釈に有用な理論的知見が得られた。

以上の成果は、高周期典型元素を基盤とする新規結合様式設計の指針を提示するとともに、重元素 π 電子系における反応性制御原理の確立に資するものである。



発表論文(謝辞あり)

1. Uchida, D.; Yukimoto, M.; Tokitoh, N.; Yamauchi, M.; Yamada, H.; Mizuhata, Y.*, Reactivity of a Methylene-Bridged 1,3-Bis(germylene) in Dynamic Equilibrium with Its Dimer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **64** (34), e202508927 (2025).
2. Uchida, D.; Yamada, H.; Mizuhata, Y.*, A Neutral Homoaromatic Heavy Allene as a Platform for Selective Conversion to a Germylene-Coordinated Digermavinylidene, *Chem. Sci.*, **16** (47), 22597-22602 (2025).