

未踏分子の創製に基づく高周期典型元素の特性解明

(京大化研) ○時任 宣博

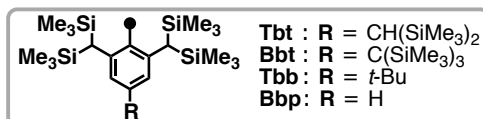
Elucidation of the Inherent Potential of Heavier Main Group Elements Based on the Creation of Unexplored Molecules

(Institute for Chemical Research, Kyoto University) ○Norihiro Tokitoh

The author has succeeded in synthesizing and isolating novel compounds consisting of elements in various groups and periods without limiting the elements to be studied. Systematic studies on their structures and properties resulted in the verification of the similarities and differences among main group elements. Further expansion to the construction of extended π -electron systems, transition metal complexes, and small molecule activation opening new areas including the development of new reactions will also be presented.

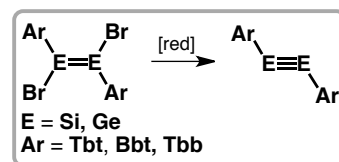
Keywords : Heavier Main Group Elements; Kinetic Stabilization; Multiple Bonds ;Extended π -Electron Systems; Small Molecule Activation

速度論的安定化の手法を活用した新規な含高周期典型元素化合物の創製研究において、様々な族・周期の元素を含む未踏分子化学種の合成・単離に成功し、その構造・物性の系統的な研究から、元素特性の類似点、相違点の検証を行った。



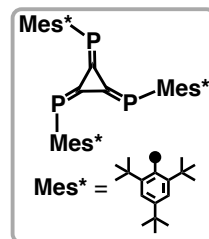
1. 高周期14族元素間多重結合の化学の新展開

有用な合成素子となりうるジメタレン類の特性を拡張すべく、多くの未踏化学種の前駆体としても有用な水素、ブロモ基、アルキニル基、メタロセニル基等を有する新規安定ジメタレン類の合成に成功した。ジブロモ体の還元反応では、初めての安定な炭素置換ジシリルおよびジゲルミンの合成・単離を達成し、その重い三重結合の極めて低いエネルギー準位の π^* 軌道に起因した特異な小分子活性化能を示した。



2. 高周期15族元素を含む新規交差共役 π 電子系の構築

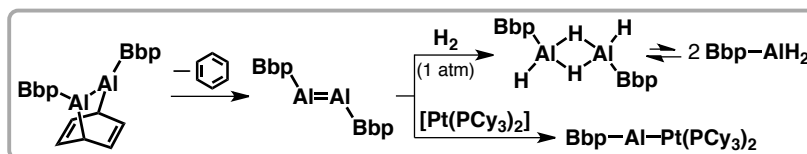
リンを含む新規交差共役 π 電子系であるトリホスファ[3]ラジアレンの合成・単離に成功し、その段階的な還元により対応するアニオンラジカルおよびジアニオン種をそれぞれ安定な結晶として単離した。重原子導入による効果に加え、交差共役 π 電子系の構築に基づく顕著な赤色シフトが確認され、高周期典型元素を含む二重結合の π 電子ユニットとしての基本的な機能・物性を解明した。



3. 低配位アルミニウム化学種の化学

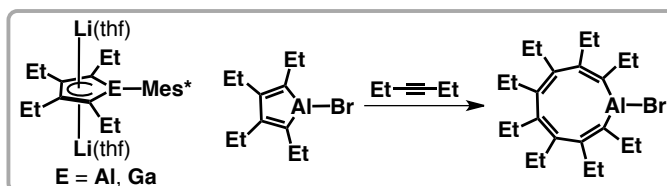
適切に設計・合成した前駆体からのベンゼンの脱離によりジアルメン ($-Al=Al-$) が溶液中で生成可能であることを見出した。発生したジアルメンは、エネルギー準位

の低い π 型のLUMOに起因する高いルイス酸性・高反応性をもち、常温・常圧で水素分子のH-H結合を切断・還元し、対応する有機アルミニウムヒドリド化合物を高収率で与えた。また、初めての一価二配位アルミニウム（アルミレン）-白金錯体の合成にも成功し、そのAl-Pt結合の明確な多重結合性を明らかにし、低配位13族化学種が遷移金属錯体配位子として活用可能であることも見出した。



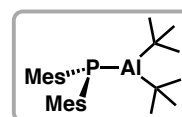
4. 13族元素を含む新規 π 電子系の化学

性質未解明の複素環であったアルモールおよびガロールを、ルイス塩基配位のない安定な化合物として合成・単離することに成功し、それらのジアニオンが芳香族性を発現することを見出した。1-ブロモアルモール類の合成にも成功し、Al上の求核置換反応による誘導化および π 結合に親和性が高いソフトなルイス酸性を見出した。3-ヘキシンとの反応では、新規な含アルミニウム9員環であるアルモニンの骨格形成反応を発見する等、小分子活性化に対するアルモール類の有用性を実証した。



5. 高周期典型元素間の弱い化学結合による分子活性化

高周期典型元素間結合では、内殻電子間の反発により結合が伸長し軌道間相互作用が減少する。筆者は、第3周期元素であるアルミニウムとリンとの間に単結合を有するホスファニルアルマンがルイス酸/塩基の双方の機能をもつことを実験、理論の両面から明らかにし、この弱いP-Al結合がアルキン、アルケン等の小分子を活性化するだけでなく、その反応生成物もまた高い小分子活性化能を有していることを発見し、高周期典型元素間単結合を活用した分子変換に新たな方法論を提示した。



6. 立体保護を用いない安定な「重い芳香族化合物」の化学

立体保護基(Tbt)を導入したGeおよびSnを含むメタラベンゼン類のKC₈を用いた還元反応により、メタラベンゼン骨格が保持されたメタラベンゼニルカリウムを安定な化学種として合成・単離した。速度論的安定化を受けていない含高周期14族元素芳香族アニオン種の安定性には、二価化学種としての安定性が増大する高周期14族元素の特性と含高周期14族元素芳香族アニオン種としての芳香族安定化に加え、アニオン種としての電荷反発による自己多量化の抑制の効果が相乗的に反映されていることを明らかにした。この結果は、従来の高反応性化学種の化学に新たな安定化の概念を追加する重要な知見であり、重い芳香族アニオン種の一般的な合成に道を拓く成果である。

