

2P129

ゲルマノンの Ge=O 結合上での σ 結合開裂反応機構に関する理論研究
(神奈川大学・理) ○伊藤知慶, 松原世明

Theoretical study of the reaction mechanism of the σ -bond cleavage on the Ge=O bond of germanone (Kanagawa Univ.) ○Tomoyoshi Ito, Toshiaki Matsubara

【緒言】 安定なケトン ($R_2C=O$) に対し、シラノン ($R_2Si=O$) やゲルマノン ($R_2Ge=O$) は不安定なためこれまで単離されなかった。しかしながら、玉尾らは、置換基を工夫することで安定化することに成功し、2012年、世界で初めてゲルマノンを合成・単離した¹⁾。X線回折による構造解析の結果から、中心のGeは三配位であり、ゲルマニウム周りの結合角の和が 360° であることが明らかになった。また、ゲルマノンの Ge=O は極度に分極しているため、ケトンの場合には起こらない反応が容易に起こる。例えば、 H_2O との反応では、室温で素早く H_2O の O-H 結合が Ge=O へ付加し、ゲルマンジオールが生成する。ゲルマノンの性質と反応性に関しては量子化学計算によっても解析されているが^{2,3)}、Ge=O 上でどのように結合開裂が起こるのか反応機構の詳細は明らかにされていない。本研究では、量子力学的手法および分子動力学法を用い Ge=O 上での σ 結合開裂の反応機構の解析を行った。

【計算方法】 ゲルマノンには $Ph_2Ge=O$ 、基質には H_2O 、 NH_3 、 BH_3 、 CH_4 、 H_2 モデル分子を用いた。反応に含まれる平衡構造および遷移状態の構造最適化は B3LYP レベルで行った。基底関数は、ゲルマノンの Ph 基に 6-31G*、それ以外は aug-cc-pVTZ を用いた。反応座標は IRC 計算により確認した。また、QM-MD 法⁴⁾によって反応のシミュレーションを行った。構造やエネルギープロフィールが再現されることを確認し、Ph 基を H 原子で置き換え、QM-MD シミュレーションのエネルギー計算は HF/6-31G* レベルで行った。シミュレーションは温度一定で 1 ステップ 1 fs とし 100 ps 行った。

【結果と考察】 基質が H_2O の場合の結果を図1に示す。Ge=O は大きく分極しているため、まず、Ge 原子に H_2O 酸素が配位して中間体 **2** を生成する。中間体 **2** では、図2に示すように、 H_2O 酸素が非共有電子対を Ge の s 軌道性が強い空の軌道に供与することで相互作用していることが分かった。その相互作用エネルギーは 8.9 kcal/mol

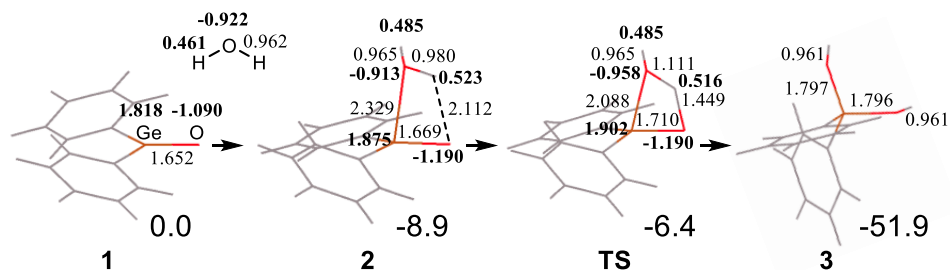


図1. ゲルマノンと H_2O の反応の最適化構造(Å)、NBO 電荷(e)、相対エネルギー(kcal/mol)

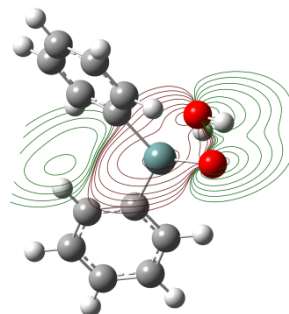
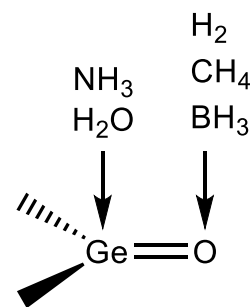


図2. 中間体 **2** の Ge と H_2O 酸素の相互作用を示す分子軌道

だった。この相互作用により、 H_2O 水素の電子が H-O-Ge-O 結合を経由して Ge=O 酸素に移動することが分かった。その結果、 H_2O 水素と Ge=O 酸素はそれぞれより大きく正と負に帯電し、 H_2O 水素がプロトンとして Ge=O 酸素に引き抜かれる。同じく非共有電子対を持つ NH_3 の場合も、同様にして反応が起こる。 H_2O および NH_3 の場合、基質がもう 1 分子寄与して Ge=O 酸素へのプロトン移動を仲介するとエネルギー障壁はさらに小さくなり反応はより容易になることが分かった。



一方、空の軌道を持つ BH_3 の場合は、B 原子がまず Ge=O 酸素に配位し(図 3)、その後、B-H 水素が H として Ge 原子に引き抜かれる。この際、 Ge-O-B-H 結合を経由して B-H 水素に電子が移動する。 BH_3 の場合は、エネルギー障壁は存在せず反応はダウンヒルであることが分かった。また、 H_2 および CH_4 の場合は、

図 3. 反応の際、基質が先に相互作用するサイト

Ge=O に配位することができないため H 原子の 1 つが最初に Ge=O 酸素と相互作用し(図 3)、その後 H-H または C-H 結合開裂が起こる。いずれの場合も H 原子はプロトンとして Ge=O 酸素に引き抜かれる。

Ge=O に配位することができない H_2 および CH_4 の場合、反応のエネルギー障壁は大きい。このように、いずれの基質の場合も

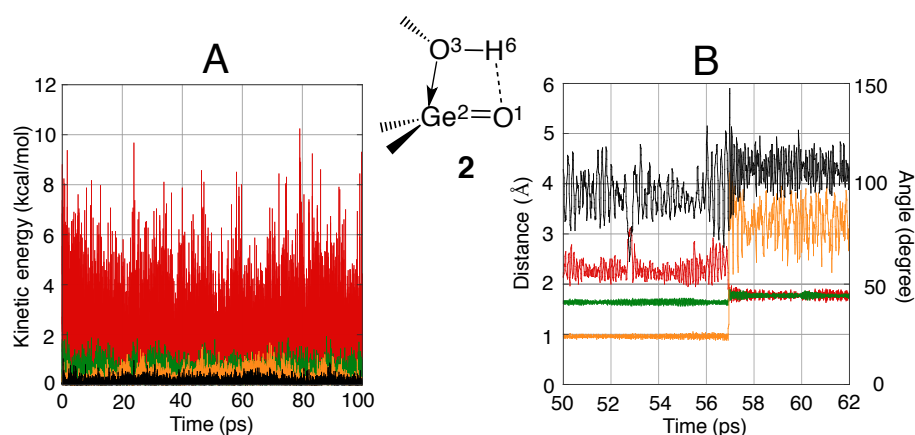


図 4. 300 K における **2** の運動エネルギーの経時変化(A)と 1600 K における **2** の構造パラメータの経時変化(B). A において、黒色： Ge^2 、橙色： O^1 、緑色： H^6 、赤色： O^3 . B において、黒色： $\angle \text{O}^3\text{-Ge}^2\text{-O}^1$ 、橙色： $d(\text{O}^3\text{-H}^6)$ 、緑色： $d(\text{Ge}^2\text{-O}^1)$ 、赤色： $d(\text{Ge}^2\text{-O}^3)$.

もヘテロリティックに結合が開裂し、基質の Ge=O への配位の重要であることが示された。

さらに、 H_2O の場合について、QM-MD 法によって熱運動を考慮して解析を行った。熱運動を考慮しても H_2O 酸素の Ge への配位は維持され、図 4(A)に示すように、運動エネルギーは H_2O 酸素に多く集中していることが分かった。反応が起こる直前は、特に H_2O 酸素に運動エネルギーが集中して $\text{Ge}^2\text{-O}^3$ の伸縮振動が激しくなり、反応の際は、 $\text{Ge}^2\text{-O}^3$ の距離が最も短くなる(図 4(B))。また、この発熱反応の際生じたエネルギーは、 H_2O 酸素の運動エネルギーに変換され消失する。このように、 H_2O 酸素の Ge への配位が重要であるとともに、実際に反応が起こる際は H_2O 酸素の運動が鍵を握っていると考えられる。

【参考文献】

- 1) L. Li, T. Fukawa, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *Nat. Chem.*, **4**, 361–365 (2012).
- 2) A. K. Jissy, S. K. Meena, A. Datta, *RSC Adv.*, **3**, 24321–24327 (2013).
- 3) K. K. Pandey, *Comp. Theor. Chem.*, **1073**, 20–26 (2015).
- 4) T. Matsubara, M. Dupuis, M. Aida, *Chem. Phys. Lett.*, **437**, 138–142 (2007).