

極低温イオントラップ気相分光が拓く超原子価化合物の化学

(広島大院先進) ○村松 悟

Structural Investigation of Hypervalent Compounds by Gas-Phase Spectroscopy Combined with Cryogenic Ion Trap (*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*) ○Satoru Muramatsu

Hypervalent compounds possess a main group element with apparent formal valence surpassing the Lewis octet rule. Their stabilities have been rationalized by considering several unique bonding schemes, although experimental attempts to directly observe and quantitatively evaluate these bonding/electronic states have been scarce. In this talk, I share our recent results on hypervalent carbon, bromine, and iodine compounds to tackle the above-mentioned challenges through our gas-phase spectroscopic techniques combined with a cryogenic ion trap. *Keywords: Hypervalent compounds; Gas-phase spectroscopy; Cryogenic ion trap; Photodissociation spectroscopy; Ion mobility mass spectrometry*

形式価電子数が8を超える典型元素を有する化合物を超原子価化合物という(図1a)。一見するとLewis則に従わないことから、その安定性の起源に興味を持たれてきた。これまで、図1bに示す「3中心4電子(3c-4e)結合[1]」や中心元素両端での「ハロゲン結合[2]」のような定性的結合論により、この形式10電子が説明され、広く受け入れられてきた。一方で、この電子状態・結合状態を実験的に直接観測・定量評価する試みはほとんど例がない。我々が開発を進めてきた極低温イオントラップ気相分光法(図2)[3]こそ、この課題に対する最適なアプローチであると考えられる。本講演では、本手法の利点および実験原理の詳細を述べ、これを用いて進めている超原子価化合物の定量的結合論の開拓に向けた以下の最近の取り組みを紹介する。

- (1) 気相中における超原子価 5 配位炭素化合物の高い安定性の発見と 3c-4e 軌道間電子遷移の観測[4]
- (2) 超原子価ハロゲン化合物 $[(C_5H_5N)_2X]^+$ の振電スペクトル観測による励起 N-X 結合の形式ばね定数の評価

[1] Braïda, B.; *et al. Nat. Chem.* **2013**, *5*, 417. [2] Cavallo, G.; *et al. Chem. Rev.* **2016**, *116*, 2478. [3] 村松悟, 化学と工業, **2021**, *74*, 210. [4] Muramatsu, S.; *et al. Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202203163.

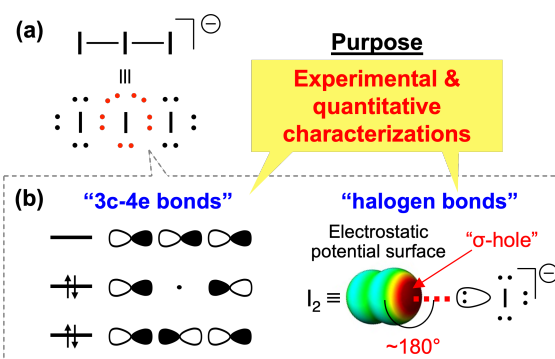


Fig. 1 Purpose of the present study. (a) Structure and Lewis representation of hypervalent compound (e.g. $[I_3]^-$). (b) Qualitative explanations for the formal 10-electron picture.

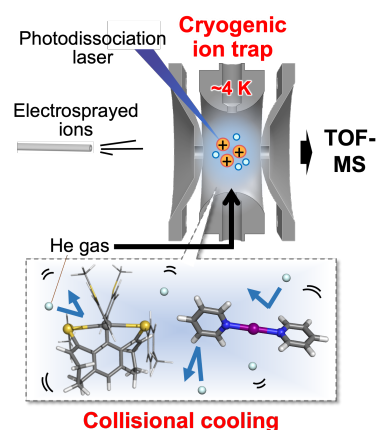


Fig. 2 Schematic image of cryogenic ion trap spectroscopy.