

ケイ素・炭素混合アヌレンに関する理論的研究

(群大院・理工) 召田 温美、島 暢裕、○工藤 貴子

Theoretical Study for the Si/C-mixed Annulenes

(Gunma Univ.) Atsumi Mesuda, Nobuhiro Shima, ○Takako Kudo

【序論】

炭素とケイ素は同じ 14 族元素であるが、これらから構成される分子の性質には大きな違いがあることがこれまでの多くの研究から明らかになって来ている。不飽和結合に起因する共役や芳香族安定化はその典型的な例で、ベンゼンの骨格炭素を全てケイ素に置換したヘキサシラベンゼンは非平面構造をとり、ベンゼンの様に原子価異性体の中で圧倒的な安定性を持つことはない。

それでは、分子骨格中に炭素とケイ素が混在する場合、炭素とケイ素の割合の変化と共にそれらの性質はどのように推移するのであろうか？我々はこの疑問を解明するため、これまでに芳香族化合物の代表とも言えるベンゼン(C_6H_6)とその原子価異性体や、逆に、ヒュッケル則から反芳香族性化合物とされるシクロオクタテトラエン(C_8H_8)とその原子価異性体の骨格炭素を順次ケイ素に置換した化合物の構造や性質について調べて来た。ここでは、その中でも、ベンゼン骨格やシクロオクタテトラエン骨格を持つケイ素と炭素の混合アヌレン（環状不飽和化合物）に注目して量子化学計算を用いて研究した結果を発表する。

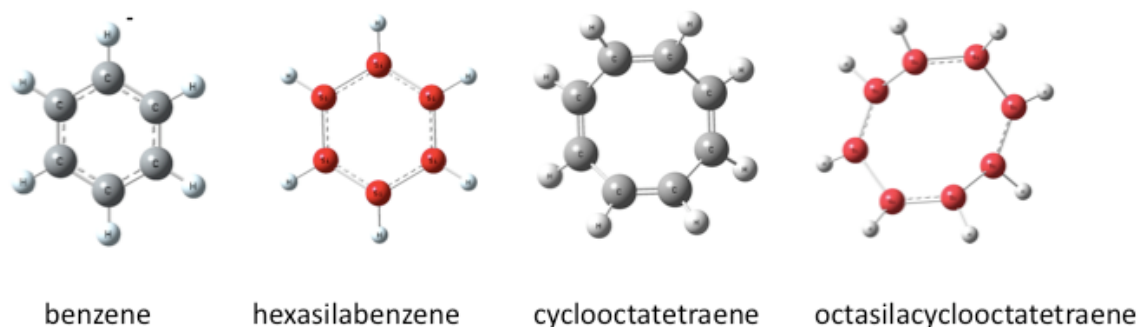


図1 炭素とケイ素の不飽和環状化合物(赤はケイ素を表す)

【計算方法】

全ての分子の構造最適化は基本的には B3LYP/6-311G(d) レベルで行ったが、必要に応じてより高精度の B3LYP/6-311+G(d,p) や MP2/cc-pVTZ 等の計算レベルも用いた。その後、基準振動解析によりそれらの構造が平衡状態であることを確認した。また、環状不飽和化合物の芳香族性を見積もる目的で、Homodesmotic (および Hyperhomodesmotic) reaction energy による共鳴安定化エネルギー、NICS、IDA、および相当する環状飽和化合物への水素化エンタルピーなどを計算した。NICS は、ベンゼンの NMR 実験値を最も良く再現した B3PW91/cc-pVDZ レベルで、ま

た、IDA(ベンゼン型のみ)は CASSCF(6,6)/6-31G(d) および CISD/6-31G(d) レベルで計算した。用いたプログラムは Gaussian09 と GAMESS である。

【結果と考察】

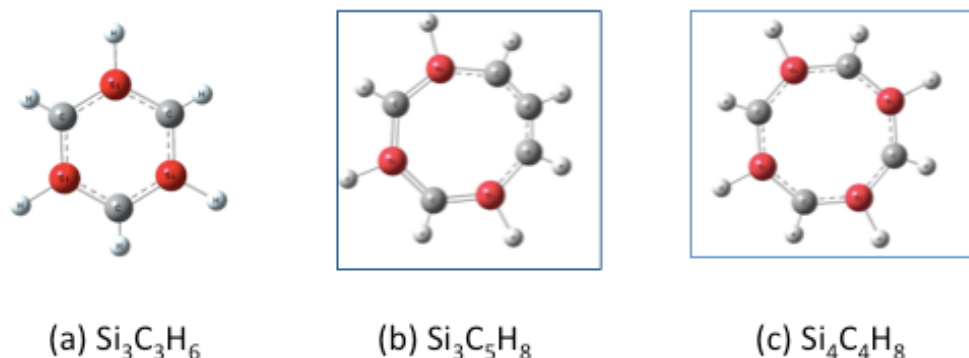


図2 ケイ素・炭素混合のベンゼン型およびシクロオクタテトラエン型化合物でそれぞれの異性体中最も安定な構造(全て平面構造)

ケイ素・炭素混合のベンゼン型とシクロオクタテトラエン型化合物

ベンゼンの炭素骨格を順次ケイ素で置換した化合物は平面構造を取るものが多く、 $\text{Si}_n\text{C}_{6-n}\text{H}_6$ ($n=0-6$) で表される計 13 個の分子のうち、平面でないものは全てケイ素 ($n=6$) あるいはケイ素数が 5 と 4 の一部のみであった。ここで、注目すべきは、ケイ素数と炭素数が等しい ($n=3$) 異性体の中ではケイ素と炭素が交互に配置し、かつ結合交替の無い構造が最も安定であった事である (図 2 (a))。

これに対して、ケイ素・炭素混合シクロオクタテトラエン ($\text{Si}_n\text{C}_{8-n}\text{H}_8$ ($n=0-8$)) の場合は、そもそも原化合物 ($n=0$) が非平面構造であるせいかほとんどが非平面構造を取り、ケイ素の並び方によっては単環状構造が崩れてしまうものも幾つか見られた。平衡構造のうち平面構造はケイ素数が 3 と 4 で、ケイ素と炭素が交互に配置している異性体のみであった (図 2 (b), (c))。更に興味深い事に、これらはそれぞれ $n=3$ と 4 の異性体中で最も安定であった。しかもケイ素と炭素が同数の (c) ではベンゼン型の (a) と同様にすべての Si-C 結合は同じ長さであった。シクロオクタテトラエン (C_8H_8) もその全ケイ素置換体 (Si_8H_8) も非平面構造で結合交替がある事を考えると、図の (c) のいわゆる境界化合物の構造は炭素にもケイ素にも似ていない独自のものという結論に至る。

ケイ素・炭素交互アヌレン

上記の結果より、ケイ素・炭素が交互に配置したアヌレンは特別な性質を持つ事が推測されたため、まずは図 2 (a) のベンゼン型化合物に注目して、共鳴安定化エネルギー、NICS や IDA、水素化エンタルピーを算出してベンゼンやヘキサシラベンゼンと比較した。IDA は結合の等価性を見る方法のため、ケイ素と炭素という 2 種類の元素からなる化合物では全炭素や全ケイ素体よりは芳香族性は低く見積もられた。しかし、共鳴安定化エネルギーと水素化エンタルピーはヘキサシラベンゼンより大きくベンゼンより小さい結果となった。図 2 の (c) のシクロオクタテトラエン型や他の大きさの交互アヌレンについても調べて比較検討した結果は当日発表の予定である。