

ヘキサシラベンゼンの熱力学的及び速度論的 安定化を志向した理論的分子設計

群大院・理工

○中村 泰司, 工藤 貴子

Theoretical Molecular Design of Hexasilabenzene Analogues Aiming for the Thermodynamic and Kinetic Stabilization

○Taiji Nakamura, Takako Kudo

*Division of Pure and Applied Science, Graduate School of Science and Technology,
Gunma University, Japan*

【Abstract】

Hexasilabenzene (HSB) in which all skeletal carbon of benzene are substituted with silicon atoms has not been isolated yet, and it has been a challenging target for synthesis. In the present study, some ideas to overcome the difficulty of the isolation and to increase the thermodynamic and kinetic stabilities of HSB are suggested. Hexasilabenzvalene (BV-type), hexasilaprismane (PR-type) and Hexasila-Dewar-benzene (DB-type) are well known valence isomers of HSB (BE-type). Since the silicon containing multiple-bonded compounds are highly reactive, it is necessary to protect themselves kinetically with bulky substituent. However, the stability of the BE-type relative to the isomers significantly decreases as the substituent becomes bulkier. Therefore, aiming for solving the dilemma, HSB analogues were designed to exclusively stabilize the BE-type compared to the isomers by hydrogen-bonding and stacking interaction. As a result, some crosslinking substituents were found to be remarkably effective to achieve both thermodynamic and kinetic stabilization.

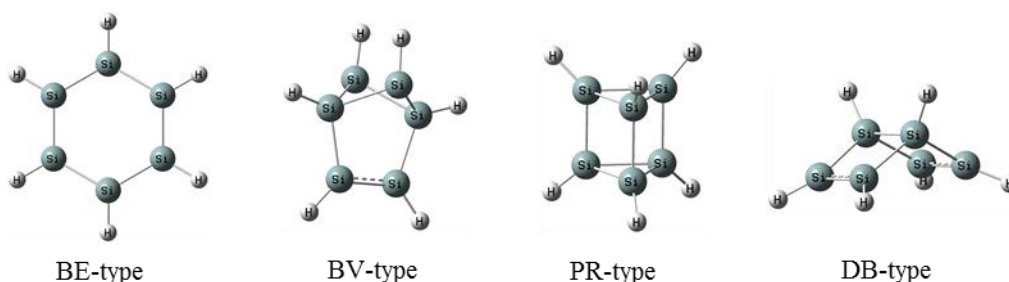


Fig. 1. Structure of HSB (BE-type) and some examples of its major valence isomers.

【序】

Hückel 則によれば, π 電子を $(4n + 2)$ 個もつ平面環状 π 電子系は芳香族性を有し, 鎖状共役 $(4n + 2)$ π 系化合物と比較して非常に大きな安定化を得る. 芳香族性という特別な安定化を獲得している化合物の例としては 6π 電子系のベンゼンがあり, 同じ不飽和化合物のアルケンと比べて付加反応がほとんど起こらない事からも, その安定性の高さは疑う余地がない. しかし, ベンゼンの 6 つの炭素原子を同族元素であるケイ素に置換したヘキサシラベンゼン (HSB) は未だ単離されておらず, 有機ケイ素化学において挑戦的な合成課題の化合物となっている. 近年の有機ケイ素化学の発展は

目覚ましく、ケイ素-ケイ素三重結合を有するジシリル化合物をはじめとして、かつて合成不可能と考えられていたケイ素不飽和化合物の合成・単離も次々と実現しているにも拘わらず、ケイ素不飽和化合物の一種である HSB 構造をもつ化合物については、量子化学計算では非平面椅子型構造が予想されているものの、その構造や物性は依然未知のままである。量子化学計算を手法として用いた本研究では、HSB 構造をもつ化合物の合成の難点を指摘し、合成・単離を実現させるために必須となる熱力学的及び速度論的安定化を志向した分子設計を行った。

【方法】

構造最適化と振動解析により平衡構造及び遷移状態構造を求め、反応経路追跡では IRC 計算を行った。計算レベルは主に B3LYP, MP2 を用い、分散力の考慮が必要な系では CAM-B3LYP, EmpiricalDispersion=GD3 を用いた。基底関数系は主に cc-pVDZ を用い、必要に応じて aug-cc-pVDZ や cc-pVTZ などのより大きく柔軟なものを使用し、基底関数系依存性を調査した。プログラムは Gaussian09 を用いた。

【結果・考察】

ヘキサシラベンゼンの HOMO-LUMO 差はベンゼンと比べて小さく、水や酸素による分解や自己多量化反応が生じやすいと考えられる。従って、合成・単離には置換基による立体的な保護が必須となる。しかし、置換基が嵩高くなるほど、合成の際に競合する異性体に対する相対安定性が著しく低下することが明らかとなった。また、異性化反応経路の解析により、ベンゼンと比べて異性化のエネルギー障壁が非常に低いことが示された。これらの問題点の解決を目指し、嵩高さによる速度論的安定性を保持しつつ、適切な架橋置換基や水素結合により、BE-type を特異的に安定化させる分子設計を行った。

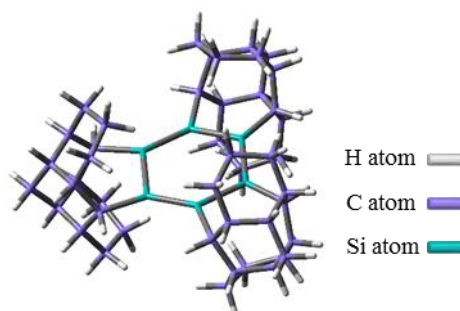


Fig. 2. Str.1 (with crosslinking substituents).

Table 1. Relative energy (kcal/mol) of other valence isomers to BE-type for some HSB analogues at the B3LYP/cc-pVDZ level

	Si ₆ H ₆	Si ₆ (<i>t</i> -Bu) ₆	Si ₆ (COOH) ₆	Str.1
BE-type	0.0	0.0	0.0	0.0
BV-type	-4.7	-33.0	20.7	19.3
PR-type	-4.2	-49.6	42.9	65.4
DB-type	5.4	-36.7	43.1	52.8

【参考文献】

- [1] A. Tsurusaki, C. Iizuka, K. Otsuka, S. Kyushin, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16340-16343.
 [2] M. Moteki, S. Maeda, K. Ohno, *Organometallics*, **2009**, *28*, 2218-2224.