

ベンゼン類縁体の平面性について
～エネルギー要素解析及びヘキサシラベンゼンの平面化戦略～

群馬大院理工
中村泰司, ○工藤貴子

The Planarity of the Heteroatom Analogues of Benzene: Energy Component Analysis and the Strategy for the Planarization of Hexasilabenzene

Taiji Nakamura, ○Takako Kudo
*Division of Pure and Applied Science, Graduate School of Science and Technology,
Gunma University, Japan*

【Abstract】 There are various non-planar heteroatom analogues of benzene - cyclic 6π electron systems - and among them hexasilabenzene (Si_6H_6) is well-known as the typical example. To determine the factors to control their planarity, quantum chemical calculations and the energy component analysis have been performed. As a result, it was shown that the energy components mainly controlling the planarity of benzene and hexasilabenzene are different. For hexasilabenzene, electron repulsion energy was found to be significantly important for the planarity. Furthermore, the discussion suggested in the present study - the Repulsion Dominant (RD) model - was succeeded to consider the Carter-Goddard-Malrieu-Trinquier (CGMT) model for the heavier group 14 analogues of ethylene from another point of view. Based on the quantitative results, some strategies for the planarization of hexasilabenzene are suggested. Finally, it was revealed that planarization of hexasilabenzene is possible by introducing a substituent with a strong π -accepting ability such as boryl group ($-\text{BH}_2$) as the π -electron repulsion on the silicon skeleton decreases.

【序】 ベンゼンが平面構造を有する代表的な芳香族化合物であるのとは対照的に、その骨格炭素をすべてケイ素に置換したヘキサシラベンゼン(Si_6H_6) は、椅子型の非平面構造をとることが理論計算で予想されているものの、その不安定性により合成・単離の実現には未だ至っていない。^[1] ヘキサシラベンゼンは Hückel 則を満たすにも拘らず非平面構造であるため、高周期環状 6π 電子系の平面性に関する議論は、芳香族性の概念をヘテロ元素化合物にまで拡張する上でも非常に重要である。量子化学計算を手法とした本研究では、化合物の全エネルギーをハミルトニアン各项に対応するエネルギー要素に分解して比較することにより、ベンゼンとヘキサシラベンゼンの平面性の差異を生じさせている要因について、既存のモデル^{[2],[3]}とは異なる視点から考察を行った。さらに、ケイ素以外のヘテロ元素も含めたベンゼン類縁体^[4] に対しても同様のエネルギー要素解析を行い、各ベンゼン類縁体の平面性を支配している機構の解明を目指した。また、これらの結果を基に平面構造を持つヘキサシラベンゼンの分子設計を試みた。

【方法】 計算は主に MP2/cc-pVTZ レベルで行い、構造最適化と振動解析により平衡構造を求めた。また、計算レベルと基底関数系依存性を調べるために、MP2 に加えて B3LYP 及び CCSD レベルに対して cc-pVXZ ($X = \text{D, T, Q, 5}$) の基底関数系を用いた比較を行った。さらに、電荷分布や結合特性を調べるために NBO 解析を行った。プログ

ラムは Gaussian09 及び GAMESS を用いた。

【結果・考察】13-15 族元素を含む様々な平面及び非平面のベンゼン類縁体について、六員環骨格の平面性を変化させながらエネルギー要素解析を行った。化合物の全エネルギー(TE)は、ハミルトニアンに対応する電子-核間エネルギー(NE)、電子間反発エネルギー(EE)、核間反発エネルギー(NN)、電子運動エネルギー(KE)に分解することが可能である。解析により、ベンゼンの TE は NE の影響を強く受けるのに対し、ヘキサシラベンゼン及びヘキサゲルマベンゼンの TE は反発項である EE 及び NN の影響を強く受けることから、ベンゼンの平面性を支配している主要因子は電子-核間エネルギー項であるのに対し、ヘキサシラベンゼンやヘキサゲルマベンゼンでは、電子間反発及び核間反発エネルギー項であるという相違点が明らかとなった。この 14 族高周期ベンゼンにおける反発項支配モデルは、ジシレン($\text{H}_2\text{Si}=\text{SiH}_2$)などの高周期元素から成る不飽和化合物の非平面性の議論にも適応可能であり、CGMT モデルによる重元素エチレンのトランスベント構造の説明とも整合する。また、 π 電子数を増減させた場合の平面性に対する反発項の応答性の比較により、反発項支配モデルが適用されるヘキサシラベンゼンなどの環状 π 電子系の平面性は、特に π 電子間反発による影響が強いことが示唆された。これより、 π 電子受容能を有する置換基を導入して六員環骨格上の π 電子密度を低下させることにより、平面型ヘキサシラベンゼンの分子設計を試みた。ヘキサシラベンゼン及びヘキサゲルマベンゼンにおいて、置換基の π 電子受容能に対する平面性の増加には線形相関がみられ、Figure 2 の x 切片以上の π 電子を置換基が受容できれば完全な平面化が実現することが示された。

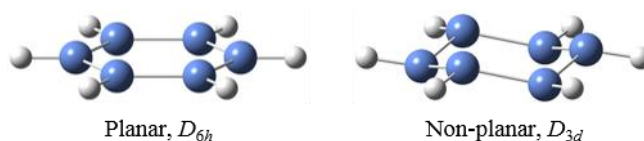


Figure 1. The energy component analysis was carried out for the geometries obtained by the partial geometry optimization between the planar and non-planar conformations.

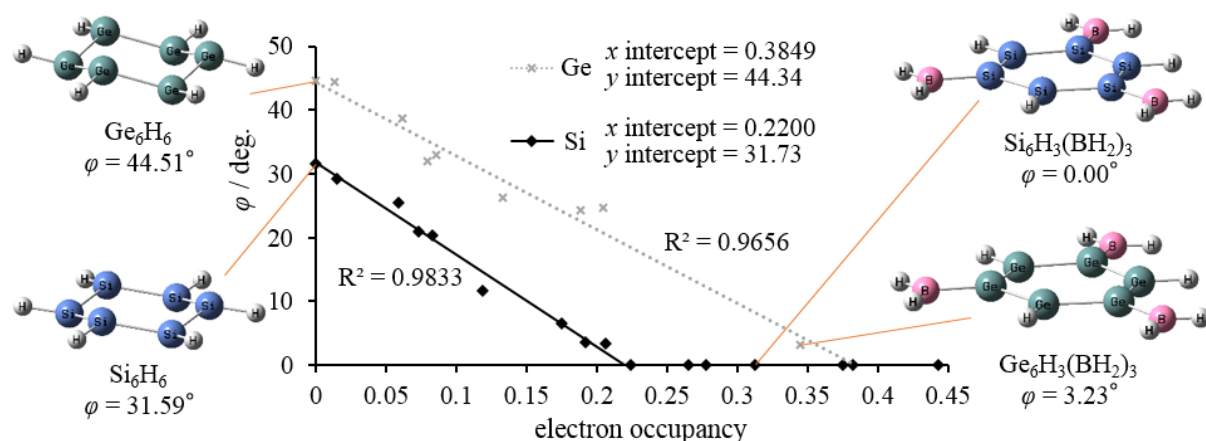


Figure 2. Planarity of the six-membered framework (ϕ) against the electron occupancy of LP* or σ^* of the substituents in various hexasilabenzene and hexagermabenzene analogues at the MP2/cc-pVTZ levels. (ϕ is the dihedral angle constituting of the four consecutive atoms of the six-membered ring skeleton.)

【参考文献】

- [1] T. Nakamura, T. Kudo, *Comput. Theor. Chem.* **1123**, 61 (2018).
- [2] E. A. Carter, W. A. Goddard, *J. Phys. Chem.* **90**, 998 (1986).
- [3] G. Trinquier, J. P. Malrieu, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 5303 (1987).
- [4] N. Matsunaga, T. R. Cundari, M.W. Schmidt, M. S. Gordon, *Theor. Chim. Acta* **83**, 57 (1992).