

高周期 14 族元素三重結合化合物の理論予測と設計
(分子研) ○高木望、永瀬茂

炭素に代表される第二周期元素は、化学のあらゆる分野において重要な役割を担っている。これらの元素を高周期元素で置換し、高周期元素特有の新規な性質を見いだすことは、周期表のすべての元素の特性を効果的に利用した分子設計においてきわめて重要である。特に高周期元素間の多重結合は、炭素-炭素多重結合とは異なる性質をもつことが知られており、新しい機能性分子としての期待とともに、最近の興味ある合成標的として注目されている。しかしながら、高周期元素は混成軌道の形成を嫌うため、 sp^2 混成軌道による平面二重結合や sp 混成軌道による直線三重結合をとりにくい。さらに、異性化反応や二量化反応が容易に進行してしまうため、安定な化合物として単離された例はきわめて少ない(Figure 1)。そのため、高周期元素間に多重結合をもつ化合物の合成は、高周期典型元素化学の長年の課題となってきた。

本研究では、分子軌道法および密度汎関数法に基づく理論計算により、アセチレンの高周期誘導体である高周期 14 族元素間に三重結合をもつ化合物の設計をおこなうとともに、その合成の可能性を理論的に予測した。さらに最近報告された、遷移金属-高周期 14 族元素間^[1]、および高周期 13 族元素間^[2]に多重結合をもつ化合物に対する理論的な考察を含めた、高周期多重結合系に関する系統的な解釈と問題点についての報告をおこなう。

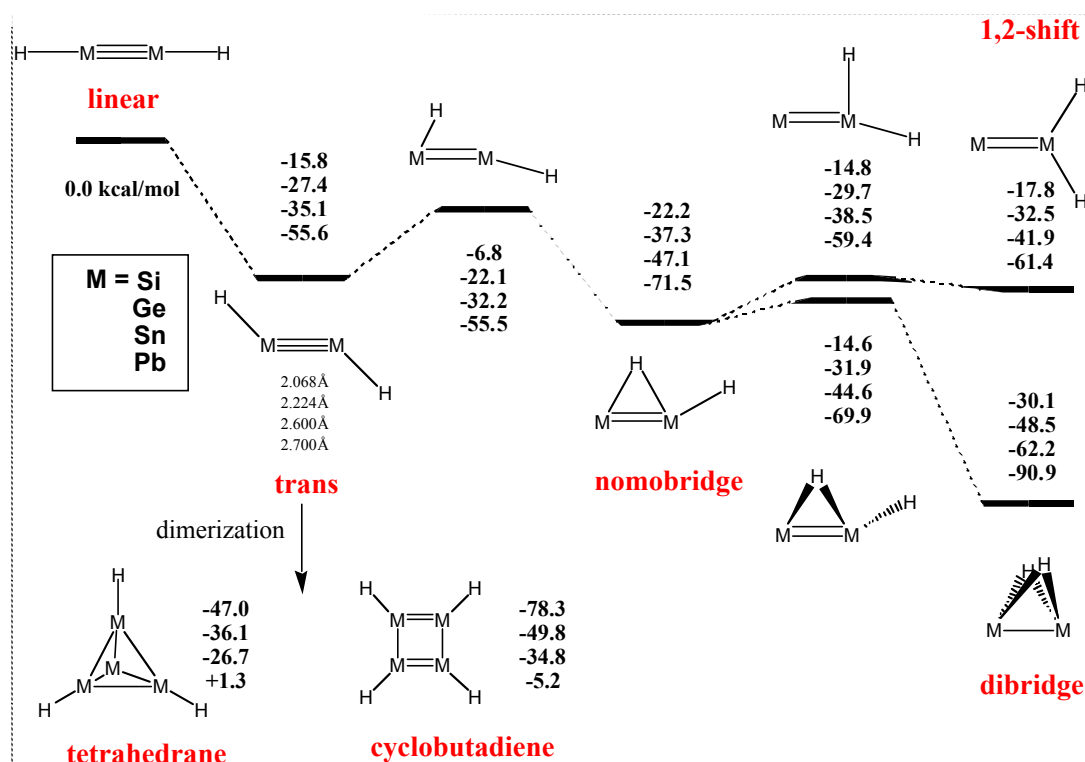


Figure 1. The potential energy surface of M_2H_2 ($M=Si, Ge, Sn, \text{ and } Pb$)

我々はこれまでに、高周期 14 族三重結合化合物 $\text{RM}\equiv\text{MR}$ ($\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) に対して、種々の性質をもつ置換基の効果を検討してきた (Table 1)。その結果、 $\text{RM}\equiv\text{MR}$ 化合物は、きわめて嵩高いアリル基

Table 1. The relative energy of Si_2R_2 isomers in kcal/mol.

R	linear	trans	monobridge	1,2-shift	dibridge
H	+15.8	0.0	-6.4	-2.0	-14.3
CH_3	+15.5	0.0	-1.3	+8.8	-2.6
SiH_3	+8.2	0.0	-2.2	+1.4	-0.4
$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	+8.5	0.0	+0.2	-2.9	+4.3
$\text{Si}(t\text{-Bu})_3$	+14.3	0.0	Not minimum	+11.2	Not minimum

($\text{Tbt} = \text{C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$; $\text{Ar}^* = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-}i\text{Pr}_3)_2$)を導入すると、異性化や二量化が抑制され、通常条件下でも単離が可能であることを提案してきた。^[3] 実際、これらの理論予測に基づき、いくつかの $\text{RM}\equiv\text{MR}$ 化合物が報告されたが、いずれも混成軌道の形成が困難なことに由来する大きくトランスに折れ曲がった構造をとり、理想的な直線構造と比べて $\text{M}\equiv\text{M}$ 結合距離が長くなるという問題点があった。ここで、高周期元素に対して電子供与性をもつ置換基を導入すると、高周期元素の s 軌道と p 軌道のサイズの差が小さくなり、混成軌道の形成に有利に働くことを見いだした。そこで、高周期元素に対して代表的な電子供与性置換基である $\text{Si}t\text{Bu}_3$ や SiDep_3 ($\text{Dep} = 2,6\text{-diethylphenyl}$) のようなシリル基の効果を検討した。しかしながら、これらの置換基は $\text{M}\equiv\text{M}$ 結合距離の短縮に効果があるものの、嵩高さが不十分なために二量化反応に対して大きく発熱的であることがわかった。そこで、最近 Wiberg らによって開発された、きわめて嵩高いシリル基 ($\text{SiMe}(\text{Si}t\text{Bu}_3)_2$)^[4] の高周期三重結合化合物への効果を明らかにし、異性化および二量化に対して安定で、より直線構造に近く、高周期元素間に短い結合距離をもつ化合物の設計をおこなった (Figure 2)。その結果、($\text{SiMe}(\text{Si}t\text{Bu}_3)_2$)基はケイ素-ケイ素三重結合だけでなく、ゲルマニウム-ゲルマニウム、スズ-スズ結合の短縮にもきわめて効果的であることが明らかになった。一方、14 族の最高周期に位置する鉛-鉛三重結合化合物は、三重結合構造 ($\text{RPb}\equiv\text{PbR}$) と単結合構造 (RPb-PbR) のエネルギーがきわめて近く、異性化や二量化の抑制だけでなく、電子状態の制御という新たな問題が存在することが示唆された。

- [1] N. Takagi, K. Yamazaki, S. Nagase, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2003**, 24, 832.)
 [2] (a) N. Takagi, M. W. Schmidt, S. Nagase, *Organometallics* **2001**, 20, 1646. (b) N. Takagi, M. W. Schmidt, S. Nagase, *to be submitted*.
 [3] (a) N. Takagi, S. Nagase, *Organometallics* **2001**, 20, 5498. (b) N. Takagi, S. Nagase, *Chem. Lett.* **2001**, 966. (c) K. Kobayashi, N. Takagi, S. Nagase, *Organometallics* **2001**, 20, 234. (d) S. Nagase, K. Kobayashi, N. Takagi, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 611, 264.
 [4] (a) N. Takagi, S. Nagase, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2775. (b) N. Wiberg, W. Niedermayer, G. Fischer, H. Nöth, M. Suter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1066.

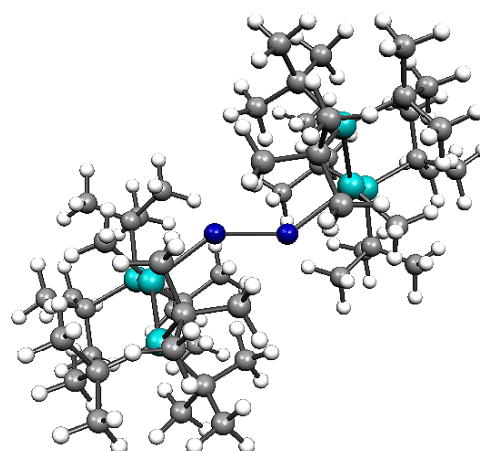


Figure 2. Optimized structure of $(t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{MeSiSi}\equiv\text{SiSiMe}(\text{Si}t\text{Bu}_3)_2$