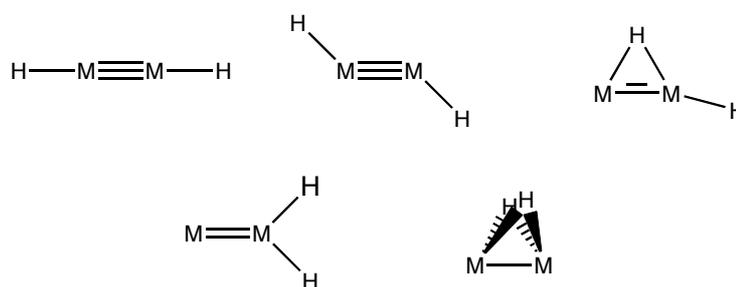


2P108 ケイ素-ケイ素三重結合種の構造と物性の理論予測

(分子研) ○高木 望・永瀬 茂

高周期元素間に多重結合をもつ化合物の合成は、高周期元素特有の新規な性質を有する機能性分子としての期待とともに、高周期典型元素化学の長年の課題となってきた。しかしながら、高周期元素は混成軌道の形成を嫌うため、エチレンのような sp^2 混成軌道による平面二重結合や、アセチレンのような sp 混成軌道による直線三重結合をとりにくく、また、容易に架橋構造への異性化反応や、テトラヘドランやシクロブタジエン構造への二量化反応が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稀である(Chart)。

我々はこれまでに、高周期14族三重結合化合物($RM\equiv MR$; $M=Si, Ge, Sn, \text{ and } Pb$)の合成を困難にしている要因を系統的に明らかにするとともに、種々の置換基の効果を検討し、予測される分子構造と、合成・単離のための指針を理論的に示してきた。最近になって、これらの理論予測に基づき、いくつ

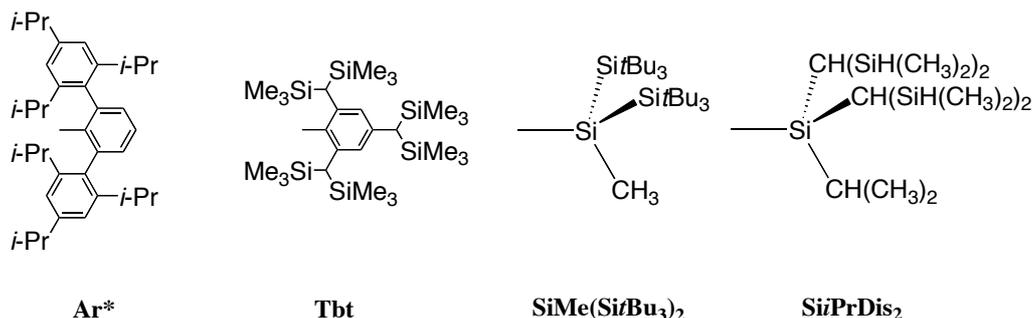


Chart

かの高周期14族三重結合種が報告されたが、依然として三重結合と見なすには長い結合距離をもち、その物性については、ほとんど明らかになっていない。

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、特にケイ素-ケイ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、予測される分子構造と物性について報告する。また、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も報告する。

我々はこれまでに、ケイ素-ケイ素三重結合化合物($RSi\equiv SiR$)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。その結果、 $RSi\equiv SiR$ 化合物は、きわめて嵩高いアリル基 ($Ar^* = C_6H_3-2,6-(C_6H_2-2,4,6-iPr_3)_2$; $Tbt = C_6H_2-2,4,6-\{CH(SiMe_3)_2\}_3$)を導入することにより、異性化や二量化反応が抑制され、通常条件下でも単離が可能であることを提案してきた。しかしながら、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ると $Si\equiv Si$ 結合距離が長くなるという問題点があった。



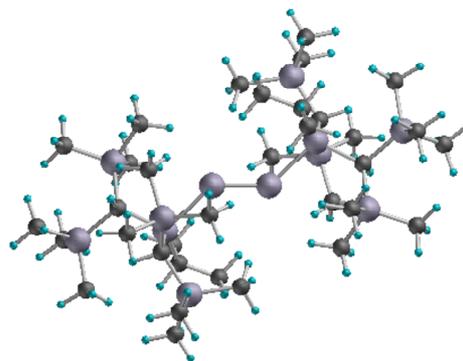
ここで、我々はシリル基のような高周期元素に対して電子供与性をもつ置換基を導入すると、高周期元素のs軌道とp軌道のサイズの差が小さくなり、混成軌道の形成に有利に働くことを見いだした。そこで、異性化、二量化ともに抑制されるような嵩高いシリル基の導入が効果的であると考え、最近Wibergらにより開発されたSiMe(Si^tBu₃)₂基、および関口らによって開発されたSiⁱPrDis₂ (Dis = CH (SiHMe₂)₂)基のケイ素-ケイ素三重結合への効果を検討した。

その結果、これらのSiMe(Si^tBu₃)₂基、SiⁱPrDis₂基ともにSi=Si結合距離の結合距離の短縮にきわめて効果的であることが分かった。特にSiⁱPrDis₂基では、72kcal/molもの結合エネルギーをもち、強固なSi≡Si三重結合を形成することが示唆される(Table)。さらに、GIAO法による三重結合ケイ素の²⁹Si化学シフト、およびTD-DFT法によるUVスペクトルの予測を示す。

Table. Geometrical parameters of RSi=SiR species.

	symmetry	Natom	Si≡Si(Å)	Si-Si-R(°)	R-Si-Si-R(°)	binding energy [kcal/mol]	isomerization [kcal/mol]	dimerization [kcal/mol]
Ar*	C ₂	85	2.136	129.0	171.2	37.9	38	82
Tbt	C ₂	92	2.121	130.9	180.0	51.8	19	42
MegaSi	C ₂	85	2.072	148.0	179.0	55.1	33	50
Si ⁱ PrDis ₂	C _i	67	2.072	136.0	180.0	72.3	30	

また、最近、炭素-ケイ素二重結合を含む化合物であるシリレン(R₂C=SiR₂)の興味深い性質として、きわめて小さな酸化ポテンシャルをもつことが報告されている。これは、代表的な有機π電子ドナーであるテトラチアフルバレンのそれよりも小さく、非常に強い有機π電子ドナーとしての応用が期待されている。このように高周期元素間に多重結合をもつ化合物は、その高いHOMOと低いLUMOのために、様々な酸化還元的な性質を示すと予測される。これらの軌道の準位は、置換基の種類により容易に変化させることができるため、より柔軟なコントロールが可能である。最後に、ケイ素-ケイ素三重結合化合物の新規機能性分子としての可能性と展望を報告する。



Optimized structure of SiⁱPrDis₂Si=SiSiⁱPrDis₂

最後に、ケイ素-ケイ素三重結合化合物の新規機能性分子としての可能性と展望を報告する。