

## ケイ素飽和結合化合物の構造と反応性の理論研究

(分子研) 隅本倫徳・永瀬 茂

## 【序】

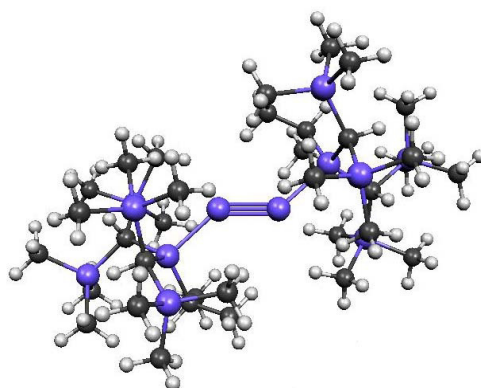
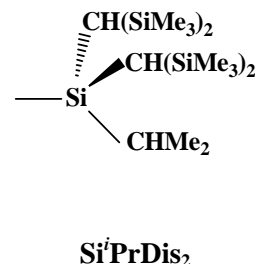
高周期元素間の多重結合は、炭素 - 炭素多重結合とは異なる性質を持つことが知られており、高周期元素特有の新規機能性分子として期待されている。しかしながら、高周期元素は混成軌道の形成を嫌うため、エチレンのような  $sp^2$  混成軌道による平面二重結合や、アセチレンのような  $sp$  混成軌道による直線三重結合をとりにくく、また、容易に架橋構造への異性化反応やシクロブタジエンなどへの二量化反応が進行してしまうため、安定な化合物として単離された例は極めて少なく、高周期多重結合化合物の単離は長年の課題となっていた。

これまで本研究室では、Takagi らにより、これら高周期14属三重結合単離に関する理論予測<sup>1)</sup>がなされ、極めてかさ高い電子供与性置換基を導入することにより、単離可能であることを報告した。それらの理論予測に基づき、近年、Sekiguchi らは安定なケイ素 - ケイ素三重結合化合物 ( $R\text{Si} \equiv \text{Si}R$ ;  $R = \text{Si}^i\text{PrDis}_2$ ) の単離に成功した<sup>2)</sup> (Figure 1)。しかしながら、ケイ素 - ケイ素三重結合化合物の物性及び反応性についての詳細は明らかとなっていない。

本研究では、置換基を H としたモデル系ケイ素 - ケイ素三重結合化合物 ( $\text{HSi} \equiv \text{SiH}$ ) とアセチレンを取り上げ、ジシラベンゼンの合成過程を理論的に設計し、その反応性について報告する。また、アセチレンの三量化反応からベンゼンが合成される過程との比較と行い、ケイ素 - ケイ素三重結合化合物の様々な反応性について理論的観点からの解釈を与える。構造最適化計算及びエネルギー変化の計算には、DFT/B3LYP 法を使用した。また、すべての計算には Gaussian 98 プログラムを使用した。

## 【結果と考察】

構造最適化によって得られた反応過程の一つを Figure 2 に示した。ベンゼンを形成するアセチレンの三量化反応の場合、三つのアセチレンが同時に接近していき、ベンゼン環を形成するが、 $\text{HSi} \equiv \text{SiH}$  化合物の場合、二つのアセチレンは同時に接近せず、一つずつ反応していく。まず、トランスに折れ曲がった  $\text{HSi} \equiv \text{SiH}$  化合物の面内の p 軌道とアセチレンが結合し、

Figure 1. Molecular Structure of  $\text{Si}_2\text{R}_2$  ( $R = \text{Si}^i\text{PrDis}_2$ ).

Int1 を形成する。その後、アセチレンは Si≡Si 結合と平行になるように向きを変え、HSi≡SiH 化合物の面外の p 軌道とアセチレンが結合したような中間体 Int2 を形成する。この Int2 にもう一つのアセチレンが接近していき、四員環が二つ繋がったような中間体 Int4 に構造変化する。Int4 構造の中心にある Si-C 結合は 1.926 Å と、通常の Si-C 結合よりも長く、非常に弱い結合であることが予想できる。この Si-C 結合が切断され、それと同時にもう一つの Si-C 結合を形成していた C が別の Si と結合を形成する。そして、五員環構造を持つ Int5 に構造変化する。最終的には、五員環部分の一つの Si-C 結合が切れ、もう一方の Si と結合形成することにより、ジシラベンゼンが生成する。

エネルギー変化も同様に Figure 2 に示した。この反応過程における活性障壁  $E_a$  は、Int1 TS<sub>1-2</sub> が 0.1 kcal/mol、Int3 TS<sub>3-4</sub> が 9.4 kcal/mol、Int4 TS<sub>4-5</sub> が 20.6 kcal/mol、Int5 TS<sub>5-P</sub> が 22.6 kcal/mol であった。律速段階は、5 員環構造 Int5 からジシラベンゼンが形成する部分であり、この反応は進行可能であることが明らかとなった。この反応過程における理論的考察や他の反応経路に関する詳細は当日報告する。

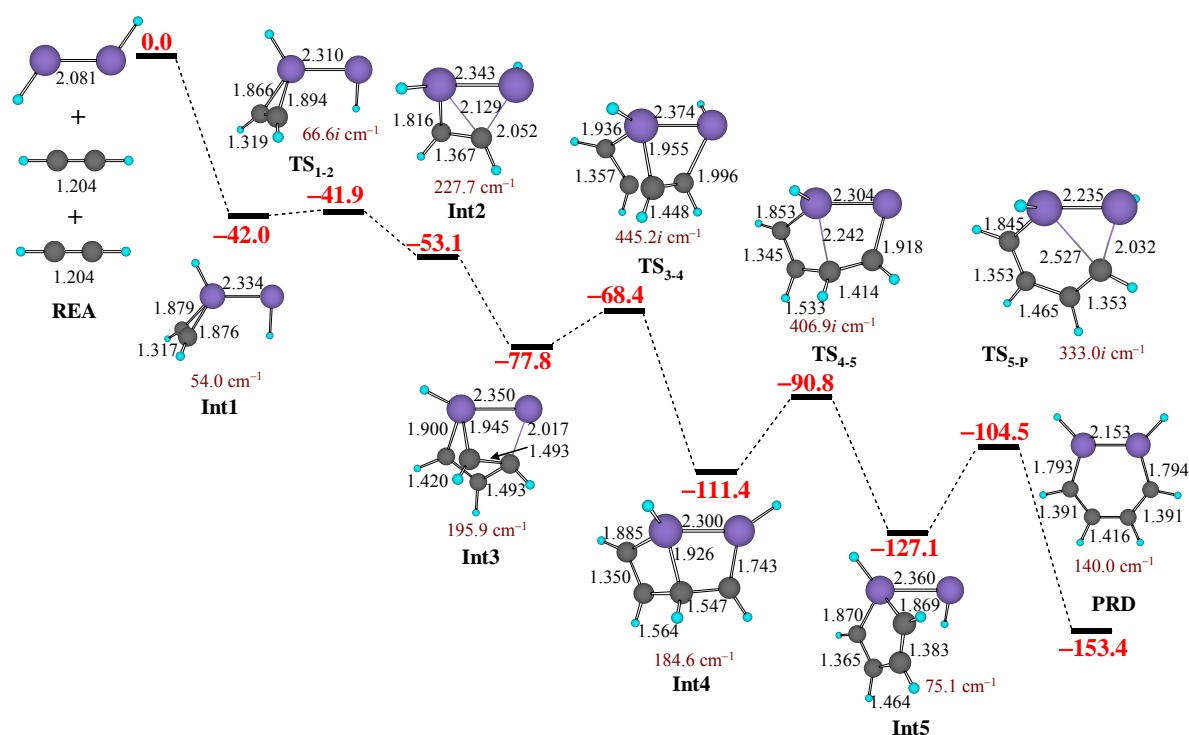


Figure 2. Potential energy surfaces and geometry changes of trimerization between disilyne and acetylene.

#### 【文献】

- (a) Nagase, S.; Kobayashi, K.; Takagi, N. *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 611, 264. (b) Kobayashi, K.; Nagase, S.; Takagi, N. *Organometallics*, **2001**, 20, 234. (c) Takagi, N.; Nagase, S. *Chem. Lett.*, **2001**, 966. (d) Takagi, N.; Nagase, S. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 2775.
- Sekiguchi, A.; Kinjo, R.; Ichinohe, M. *Science*, **2004**, 305, 1755.