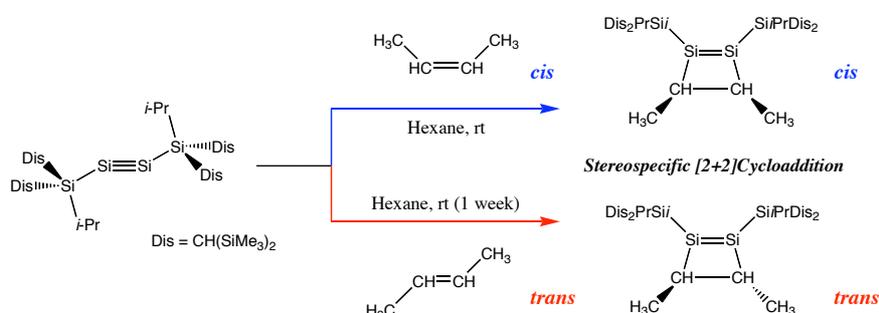


ケイ素-ケイ素三重結合化合物の構造と反応性に関する理論研究
(分子研) ○高木 望、永瀬 茂

アセチレンのケイ素誘導体であるケイ素-ケイ素三重結合をもつ化合物 ($\text{RSi}\equiv\text{SiR}$, ジシリリン) の合成は、高周期典型元素化学の長年の夢であった。我々は、これまでに、シリル基などの電子供与性かつ嵩高い置換基を導入することにより、異性化・二量化を防ぎ、ジシリリンを安定な化合物として単離可能であることを理論計算により提案してきた。^[1] 昨年、この理論予測に基づき初めてジシリリンの合成・単離が *Science* 誌に報告された。^[2] その構造は、我々の理論予測にきわめて近いものであった。



このジシリリンは、ブテンと容易に[2+2]環化付加反応を起こす。^[3] これは、対称禁制反応のため通常の条件下では起こらないアセチレンの場合とは異なり、高周期元素特有の反応性として非常に興味深い。さらに、速やかに反応が進行するシス-ブテンに対して、トランス-ブテンではきわめて遅く、分子認識の観点から考えると、ジシリリンはシス-ブテンのみを反応物として認識していると考えられることもできる。

本研究では、ジシリリンとブテンの[2+2]環化付加反応について、*ab initio* 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反応機構を明らかにするとともに、高周期元素多重結合化合物の反応性について報告する。

モデル系の計算($\text{HSi}\equiv\text{SiH} + \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ および $\text{SiH}_3\text{Si}\equiv\text{SiSiH}_3 + \text{CH}_3\text{HC}=\text{CHCH}_3$)から、この反応は大きな発熱反応で、エネルギー障壁なしに相互作用し、環状の中間体(*Int1*, *Int2*)を経て進行することが分かった (Figure 1)。これらの中間体は、ブテンの HOMO とジシリリンの LUMO の軌道相互作用として説明することができる。しか

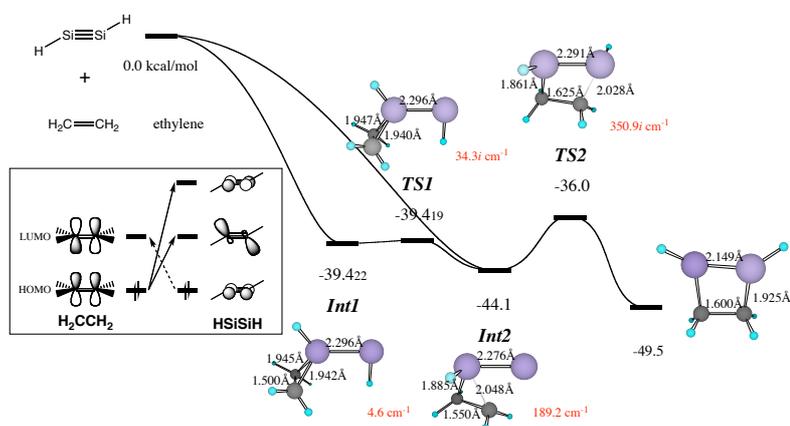


Figure 1. Potential energy surfaces of [2+2]cycloaddition reaction between disilyne and ethylene.

しながら、いずれのモデル計算からも、シスブテンとトランスブテンの反応のポテンシャルに大きな差異は見られず、反応性の違いを説明することはできない。

一方、きわめて嵩高い置換基を考慮したリアル系の計算では、反応物と中間体の間に、ブテンと置換基の立体障害に由来する遷移状態(*TSO*)が現れる(Figure 2)。この遷移状態が反応の律速段階となっており、トランスブテンよりもシスブテンとの反応の方がエネルギー障壁は小さく、実験で観測された反応速度の違いは、ここに由来する。また、リアル系では *Int2* は存在せず、*Int1* からジシレン部位のシス-トランス異性化を経て生成物に至る。リアル系でも同様に、大きな発熱反応である。

このような反応性の違いは、単なるモデル計算ではなく、嵩高い置換基を考慮したリアル系の計算によって初めて明らかにすることができる。また、嵩高い置換基は単なる修飾としてではなく、構造の維持、および反応性にも大きく寄与しており、新規機能性分子の設計には、適切な置換基の選択が重要であることが分かる。

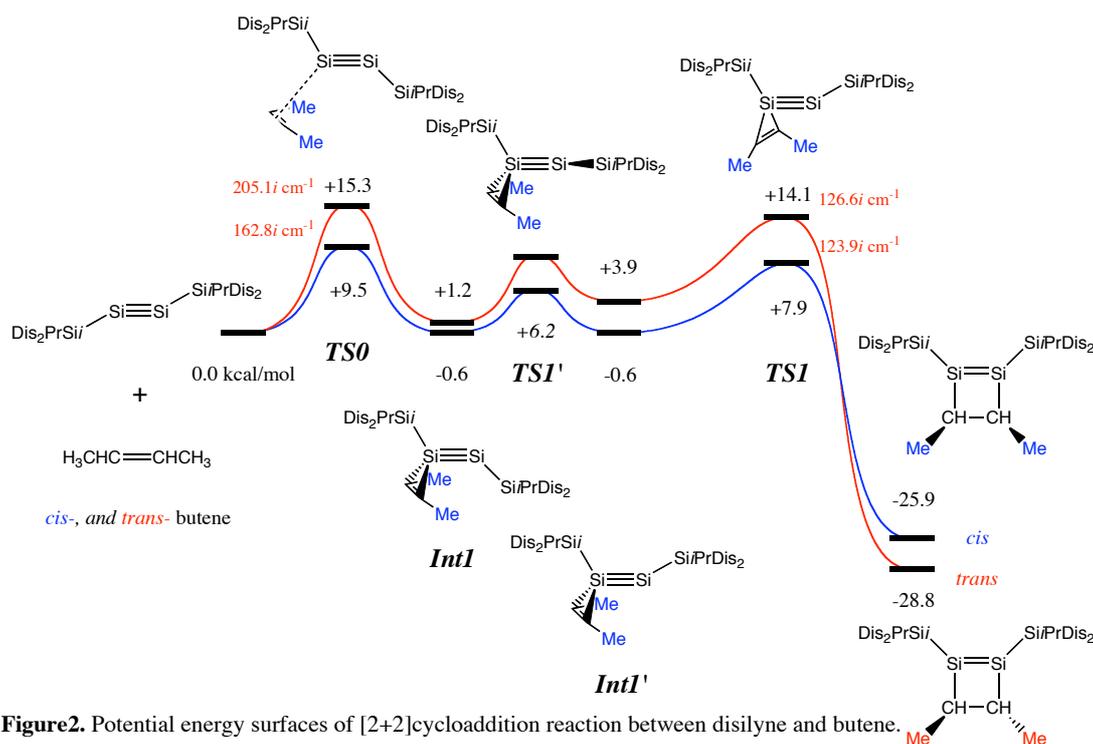


Figure 2. Potential energy surfaces of [2+2]cycloaddition reaction between disilyne and butene.

[1] (a) N. Takagi, and S. Nagase, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2002, 2775. (b) N. Takagi, and S. Nagase, *Chem. Lett.*, 2001, 966. (c) K. Kobayashi, N. Takagi, and S. Nagase, *Organometallics*, 2001, **20**, 234. (d) S. Nagase, K. Kobayashi, and N. Takagi, *J. Organomet. Chem.*, 2000, **611**, 264.

[2] A. Sekiguchi, R. Kinjo, M. Ichinohe, *Science* 2004, **305**, 1755.

[3] A. Sekiguchi et. al., *in preparation*.