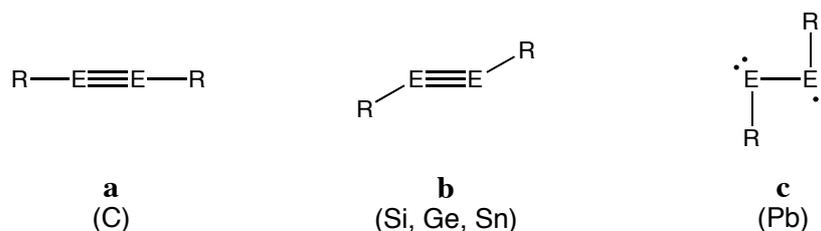


高周期 14 族元素三重結合化合物の特異な構造と反応性に関する理論研究
(分子研) ○高木 望、永瀬 茂

【序】 アセチレンの高周期誘導体(REER; E = Si, Ge, Sn, Pb)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をもつ嵩高い置換基(R)を導入することにより、容易に起こる異性化・二量化反応を抑制し、短い E-E 結合距離をもった安定な三重結合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。実際、この理論予測に基づき、ゲルマニウム、スズおよび鉛の誘導体が、さらに筑波大・関口教授らによりケイ素誘導体が相次いで報告された。これらの分子構造は、理論計算で予測されたとおり、アセチレンのような直線構造(a)ではなく、ケイ素、ゲルマニウム、スズではトランス構造(b)、そして鉛では単結合構造(c)をとることが X 線結晶構造解析により確認された。



最近では、これらの高周期誘導体の特異な反応性が注目されている。例えばケイ素の場合、ブテン(CH₃CH=CHCH₃)と容易に反応し、[2+2]付加環化生成物を与える。これは、アセチレンの場合が対称禁制反応で、通常の条件下では起こらないこととは対照的である。同様にブタジエン(CH₂=CHCH=CH₂)とも反応して、[4+2]付加環化生成物を与える。しかしながら、このような付加環化反応は、ケイ素およびゲルマニウムでは起こるが、スズでは起こらない。最近の実験による報告では、ケイ素、ゲルマニウム、スズと高周期になるにつれて、反応性は低くなるとされているが、HOMO および LUMO の準位や、電荷などから推測される反応性の傾向とは完全に逆である。実験研究者らは、溶液中ではスズも鉛のような単結合構造をとっているためであると説明しているが、それに対する明確な証拠はない。

本研究では、アセチレン高周期誘導体の特異な構造と反応性、特にスズ誘導体のきわめて低い反応性について、*ab initio* 分子軌道法(MP2)および密度汎関数法(B3PW91)に基づく理論計算により、その理由を明らかにした。また、多重結合化合物の典型

Table 1. Structures and relative energies of CH₃EECH₃ congeners.

	E =	Si	Ge	Sn
a	E-E(Å)	1.968	2.043	2.420
	E-E-R(°)	180.0	180.0	180.0
	NImag	2	2	2
	Frequency(cm ⁻¹)	260.0i	238.9i	203.8i
	energy(kcal/mol)	+17.5	+27.3	+29.0
b	E-E(Å)	2.105	2.204	2.605
	E-E-R(°)	129.9	127.8	126.3
	energy(kcal/mol)	0.0	0.0	0.0
c	E-E(Å)	2.538	2.672	3.060
	E-E-R(°)	95.6	94.4	93.4
	NImag	1	1	1
	Frequency(cm ⁻¹)	252.5i	138.8i	83.1i
	energy(kcal/mol)	+19.6	+13.2	+5.6

的な反応として付加環化反応に注目し、アセチレン高周期誘導体のエチレンに対する反応機構を明らかにすることにより、スズのみならず、高周期元素の反応性についての統一的な解釈を試みた。

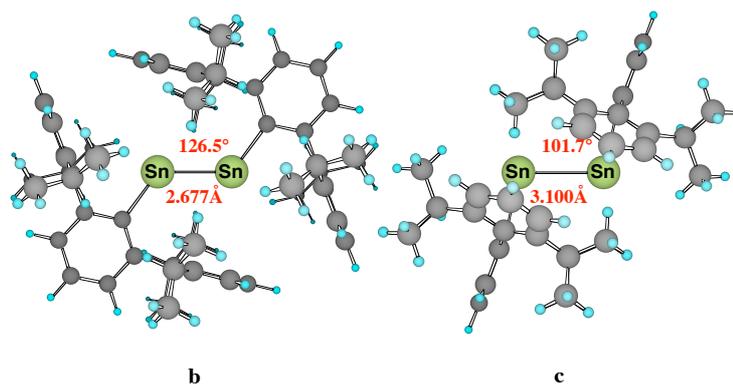


Figure 1. Triple bond structure (b) and single bond structure (c) of RSnSnR (R=C₆H₃-2,6-(C₆H₃-2,6-iPr₂)₂).

【結果と考察】 メチル基を導入したモデル計算によると(Table 1)、高周期になるにつれてトランス構造

と単結合構造のエネルギー差は小さくなるが、スズでも依然としてトランス構造が基底状態となることが分かった。より高精度の計算では、このエネルギー差は大きくなる傾向がある。このエネルギー差の置換基による影響はほとんどないことから、結晶中だけでなく溶液中でもトランス構造をとっていることが推測される。PCM 法による溶媒和安定化エネルギーの見積もりも、二つの構造の間に変化は見いだせなかった。さらに、TD-DFT 法による UV-vis スペクトルの結果も、溶液中で三重結合構造をとることを示唆しており、スズの低い反応性は単結合構造に由来するものではないことが分かった。

また、アセチレン高周期誘導体とエチレンとの[2+2]付加環化反応は、協奏反応ではなく、Fig.2 に示すような三員環中間体(Int1, Int2)を経由する特異な反応機構で進行することが分かった。この反応は、エネルギー障壁のない発熱反応である。この反応における相互作用エネルギーおよび反応エネルギーは、より高周期になるにつれて小さくなっており、これまでの反応性に関する実験結果と良い一致を示す。これは高周期になるにつれて、生成物の E=E 二重結合にかかるひずみが大きくなり、極端に不安定化しているためであると考えられる。また、[4+2]付加環化反応は、軌道相互作用の点からは協奏的に進行し得るが、実際には嵩高

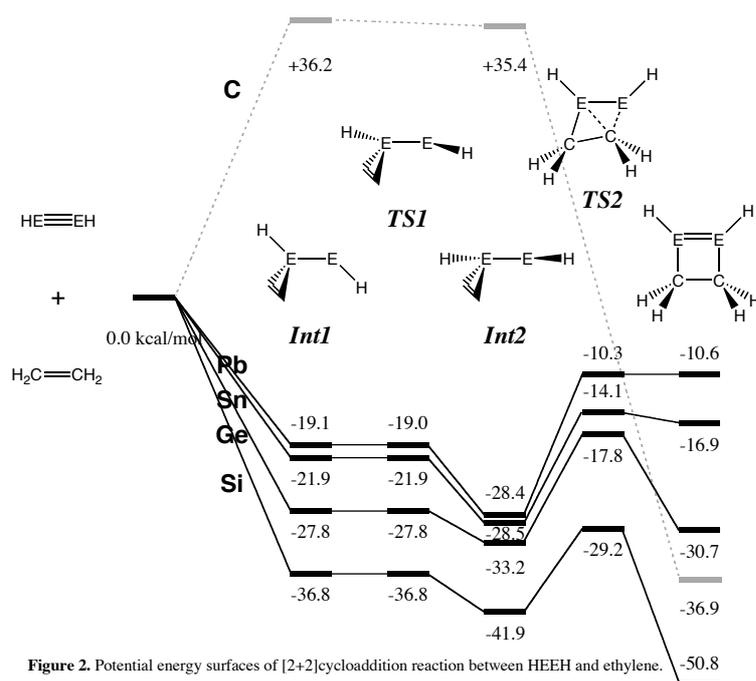


Figure 2. Potential energy surfaces of [2+2]cycloaddition reaction between HEEH and ethylene.

い置換基のために立体反発が生じ、同様の三員環中間体を経由した後、分子内転位を起こして進行したほうが有利であると考えられる。

以上のように、高周期元素では構造だけでなく、その反応性も低周期元素とは大きく異なっており、炭素などの第二周期元素を中心に確立された従来の化学結合則や化学反応則は、高周期元素の構造や反応を理解するための有効な理論にはなり得ないことが分かる。