

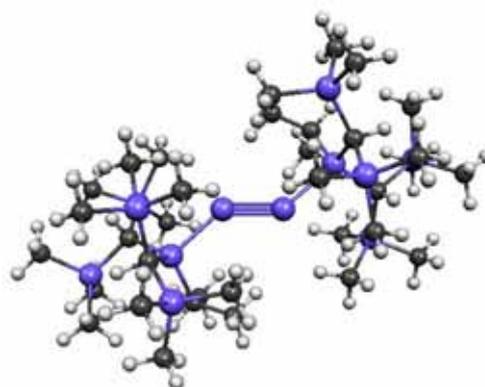
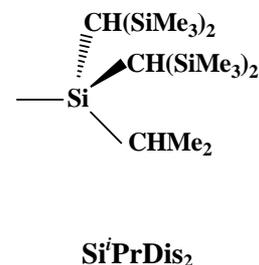
ケイ素 - ケイ素三重結合化合物とアセチレンの

特異な反応性に関する理論研究

(山口大院理工¹、分子研²) 隅本倫徳¹、堀 憲次¹、永瀬 茂²

【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、高周期元素特有の性質を有する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い。近年、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¹⁾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が報告された。それらの理論予測に基づき、Sekiguchi らは安定なケイ素 - ケイ素三重結合化合物 ($RSi \equiv SiR$; $R = Si^iPrDis_2$) の単離に成功した²⁾ (Figure 1)。しかしながら、ケイ素 - ケイ素三重結合化合物の反応性についての詳細は明らかとなっていない。

Figure 1. Molecular Structure of Si_2R_2 ($R = Si^iPrDis_2$).

本研究では、置換基を H としたモデル系及びリアル系ケイ素 - ケイ素三重結合化合物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検討した。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を行い、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ことを目的とした。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。しかし、 $HSi \equiv SiH$ 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 $HSi \equiv SiH$ の面内の p 軌道とアセチレンが結合し、IntA を

形成する。その後、トランス位の H がシス位へと異性化し **IntB** を形成する。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 の面外方向の π 軌道とアセチレンが結合した **IntC** を形成する。この **IntC** 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 **IntD** に構造変化する。**IntD** 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 **IntE** 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。以上の結果より、HSi≡SiH とアセチレンの三量化反応は多段階反応であることが示された。このようにアセチレンの三量化反応とは異なり多段階反応となる要因としては、HSi≡SiH の軌道エネルギーの違いやシス位とトランス位のエネルギー差が考えられる。

これらの考察やリアル系置換基を導入したジシリンとアセチレンの三量化反応経路に関する詳細な検討結果については当日報告する。

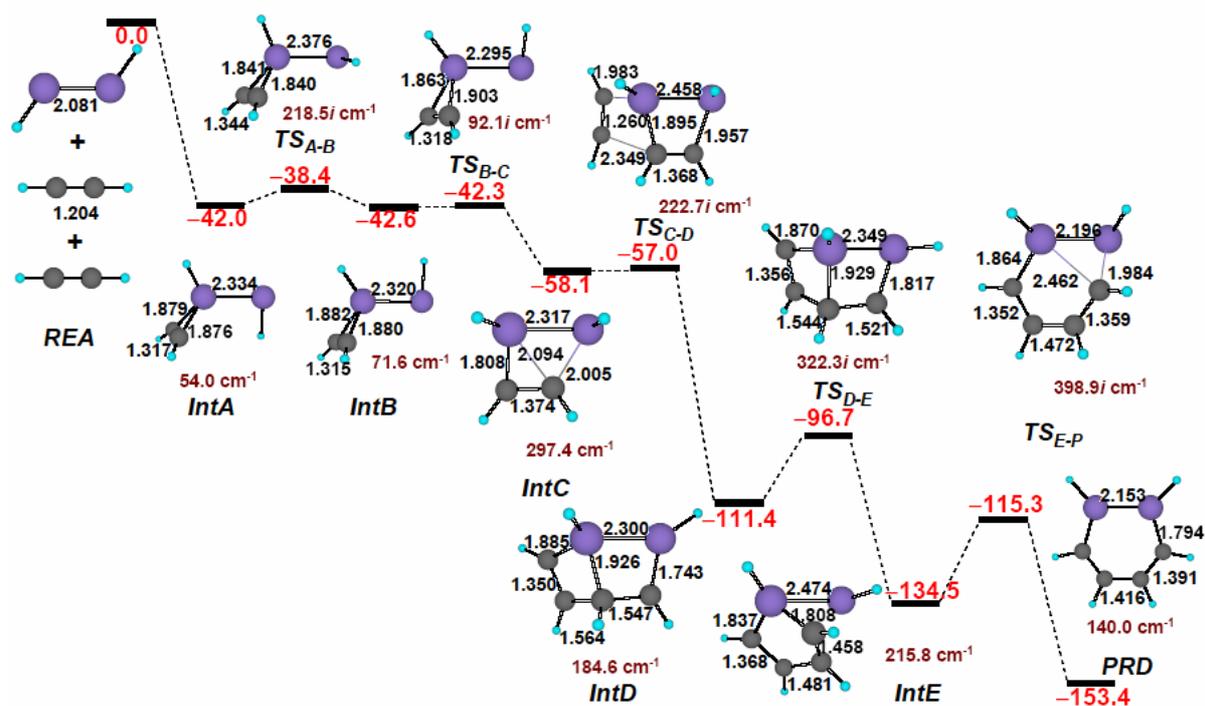


Figure 2. Potential energy surfaces and geometry changes of trimerization between disilyne and acetylene.

【文献】

- 1) (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.
- 2) Sekiguchi, A.; Kinjo, R.; Ichinohe, M. *Science*, **2004**, 305, 1755.