

# Si-Si 単結合の特異な反応機構の理論的解明

東京工業大学大学院理工学研究科

川内 進、棗田貴文、羽田野智也、林 慶浩

## 1 はじめに

ケイ素化合物は、炭素化合物との多くの類似点に加え、特異な化学的相違点を有することから、理論的、実験的に多くの研究が進められてきた[1]。例えば、Si-Si 単結合は、化学反応性などから見た場合、C=C 二重結合と類似していることが知られている。我々は、このような特徴を持つ Si-Si 単結合を骨格に有する化合物の反応性に着目し、量子化学計算による詳細な検討を行ってきた。本講演では、これまで得られた結果をいくつか紹介する。計算手法は、長距離補正及び分散力補正された  $\omega$ B97X-D 汎関数を用い、基底関数は 6-311G(d,p)を用いた。

## 2 ジシラシクロブテン類とアセチレン間の新しい反応機構[2, 3]

ジシラシクロブテンは、アセチレンとの熱的反応により、ジシラシクロヘキサジエンを生成する。図 1 に示したように、従来は、ジシラシクロブテンが共旋的開環反応によりジシラブタジエンを形成した後、アセチレンとの Diels-Alder 反応で説明されてきた。

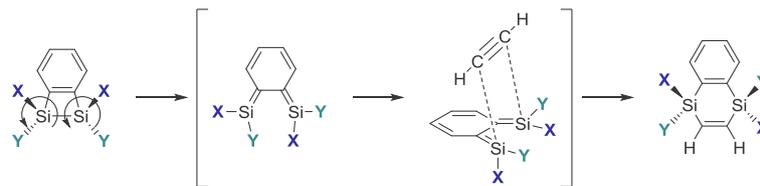


図 1. 従来の反応機構

しかし、この機構での活性化エネルギーは 70 kcal/mol 程度と計算され、熱的反応としてはかなり高い上に、反応前後での立体規則性の保持を説明することができなかった。我々が新たに見出した反応機構は、ジシラシクロブテンが閉環体のままアセチレンと付加反応をする経路である。この反応機構のエネルギープロファイルを図 3 に示す。

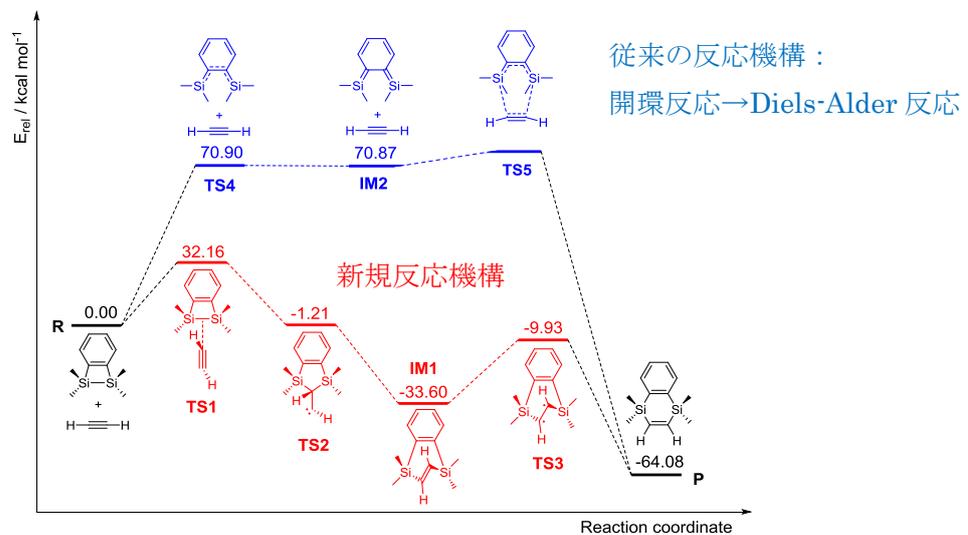


図 3. エネルギープロファイル

比較のため、従来の機構についても同時に図中に示した。活性化エネルギーは大幅に低くなるとともに、立体規則性の保持も矛盾無く説明することができた。律速段階の遷移状態では、図3に示したように、ジシラシクロブテン分子面とアセチレンは直交しており、Si-Si 単結合とアセチレンの一つの炭素が三員環を形成している。この構造は、軌道相互作用からも合理的なものであることが明らかとなった。この機構は、歪みを持つジシラシクロブテンの Si-Si 単結合に固有なものであるかどうか興味深いところである。また、相手分子がアセチレン以外の不飽和結合を持った分子でもこの機構が関与しうる可能性が示唆されている。

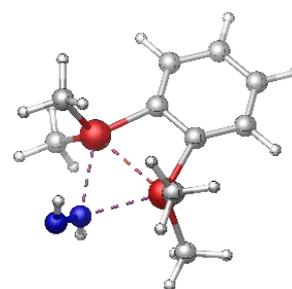


図 3. 遷移状態の構造

### 3 ジシラン類と二酸化炭素の反応の可能性[4]

近年、二酸化炭素の一酸化炭素への還元反応が注目されていることもあり、上記のような反応機構をジシラン類と二酸化炭素との反応に適用してみた。得られたエネルギープロファイルを図4に示す。

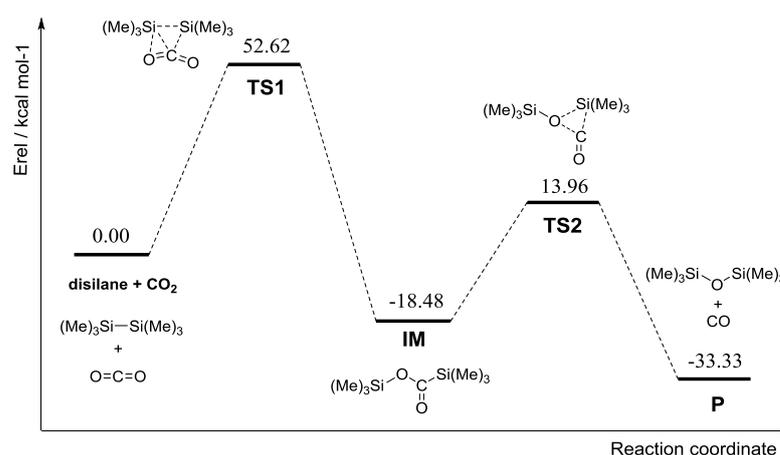


図 4. エネルギープロファイル

ジシランの置換基がメチルの場合の活性化エネルギーはまだ高いが、置換基の選択や環構造によって、さらに低下させることが出来ることがわかった。また、遷移状態においては、ケイ素が高配位構造をとっており、このような構造の安定化が重要であることが示唆された。

### 4 参考文献

- 1) 現代ケイ素化学、吉良・玉尾編、化学同人 (2013).
- 2) A. Naka, J. Ikadai, M. Ishikawa, Y. Hayashi, L. Antonov, S. Kawauchi and T. Yamabe, *Organometallics*, **32**, 6479-6487 (2013).
- 3) Y. Hayashi, T. Natsumeda, S. Otsu, R. Yamada, A. Naka, M. Ishikawa, T. Yamabe and S. Kawauchi, *Organometallics*, **33**, 763-770 (2014).
- 4) Y. Hayashi, T. Natsumeda, L. Antonov, and S. Kawauchi, 投稿準備中.