

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 17 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22550028

研究課題名（和文） 高周期典型元素の異常な結合の定性的理論構築

研究課題名（英文） Theoretical Approach to Structural Issues of Heavy Main-Group Element Compounds

研究代表者

吉良 満夫 (KIRA MITSUO)

東北大学・大学院理学研究科・名誉教授

研究者番号：40004452

研究成果の概要（和文）：ケイ素やゲルマニウムは同じ 14 族の炭素と同形式の化合物をつくるが、その結合と構造の特徴は、炭素の化合物と著しく異なっていることが多い。ケイ素など高周期典型元素の特異な構造と結合の特徴を定性的に理解し、有用物質の設計、合成に活用するためには、炭素化学の理論を超えた一般性と予見性に優れた定性的理論を構築することが必要である。この目標に向けて、未解明な構造化学的問題に対して、定性的分子軌道法とモデル化合物の理論計算を併用して幾つかの重要な解析原理を得た。

研究成果の概要（英文）：Heavier group-14 elements like silicon and germanium form the same types of compounds with carbon but bonding and structural features of the former are often very different from those of the latter. In this study, unresolved issues in silicon structural chemistry are elucidated using qualitative MO theory and DFT calculations as tools. To get closer to the goal of constructing a new qualitative theory that is applicable to structural issues of heavier main-group element chemistry, several useful fundamentals were obtained during the present study.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2011 年度	600,000	180,000	780,000
2012 年度	600,000	180,000	780,000
総計	2,600,000	780,000	3,380,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：有機化学、有機元素化学

キーワード：高周期典型元素化学

## 1. 研究開始当初の背景

近年、新規な結合様式を持つ多様な高周期典型元素化合物が合成され、その構造や反応性が、多くの場合、対応する同族の第二周期典型元素化合物とは著しく異なることが明らかになってきた。しかしその本質が典型元素の構造論の立場から明確にされているとはいいがたい。例えば、エチレンが平面分子であることは、混成理論を用いて定性的によく理解されている。しかし、同じ理論をそのまま、トランス折れ曲がり構造が安定である

ケイ素—ケイ素二重結合化合物（ジシレン）に適用することはできない。一方、我々は以前に、トリシラアレンやトリゲルマアレンを合成し、これらが、直線型の炭素のアレンとは異なり、顕著に折れ曲がった構造をとることを明らかにした<sup>1)</sup>。さらにこの理由を、 $\pi$ - $\sigma^*$ 軌道混合の適用によって明確に理解できることを示した。すなわち、定性的分子軌道法の枠内で、特異な結合を理解できることを示した<sup>2)</sup>。このような考えをより一般化して、ケイ素など高周期典型元素の特異な結合の

解釈に適用しうる新しい構造論の構築に向けた取り組みが必要であると考えに至った。

## 2. 研究の目的

上の状況に鑑み、本研究では、定性的分子軌道法などを用いて、ケイ素など高周期典型元素の作る一見異常な結合を理解し、高周期典型元素化合物の結合と構造の一般性と予見性に優れた定性的理論を構築し、新規有用物質の設計・合成指針を与えることを目的とする。

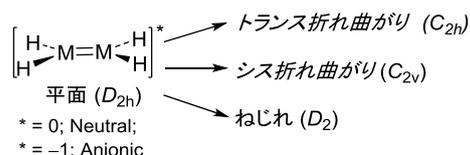
## 3. 研究の方法

本研究の目的である、一般性のある結合・構造論を構築するために、2, 3の典型的な構造化学上の幾つかの具体的な未解決問題に対して、モデル化合物についての密度汎関数法(DFT)計算を行う。さらにその分子軌道の形状とエネルギー準位を軌道混合、摂動論の立場から詳細に解析し、結合の定性的描像を得る。まずは最も炭素に近いケイ素化合物にアプローチし、さらにゲルマニウム、スズ、リン、イオウを含む高周期典型元素化合物の結合・構造に適用可能な定性的理論の構築を目指す。

## 4. 研究成果

(1) ジシレン、ジゲルメンがトランス折れ曲がり構造をとる原因の考察<sup>3)</sup>

小さい置換基を有するジシレンやジゲルメンがトランス折れ曲がり構造をとる原因については、幾つかの理論的考察がなされ、平面ジシレンにある低位の  $\sigma^*(\text{SiSi})$  が結合性の  $\pi$  軌道と混合して安定化することができるためとする説明が有力である<sup>4)</sup>が、これに対して、モデル化合物の DFT 計算と定性的分子軌道法を組み合わせた詳しい解析を行った。ジメタレン [ $\text{H}_2\text{M}=\text{MH}_2$ ; ジシレン (M = Si), ジゲルメン (M = Ge)] およびそのアニオンラジカルが平面から変形する 3 つの様式、トランスおよびシス折れ曲がりおよび M-M 結合周りのねじれについて、 $\pi$ - $\sigma^*$  軌道混合モデルを用いて考察した。また、DFT 法による精密分子軌道計算によって、モデルの妥当性を検証した。このモデルでは、 $\pi$ - $\sigma^*$  軌道混合に関与する  $\sigma^*$  軌道として、従来の  $\sigma^*(\text{M-M})$  軌道だけでなく、対称許容の  $\sigma^*(\text{M-H})$  軌道の関与も取り入れており、これによって、(a) 中性分子ではトランス折れ曲がり構造とシス折れ曲がり構造が許容されるが、その程度は小さい。(b) 一方、ジメタレンアニオンでは 3 つの変形様式がいずれも許容され、とくにトランスおよびシス折れ曲がり構造の安定化が大きいなどの変形の特徴が明らかになった。これまで限定的に取り入れられていた  $\pi$ - $\sigma^*$  軌道混合の重要性がより一般的なものであることを本研究により明らかにできた。



(2) ビシクロブタンの高周期元素類縁体の特異な結合様式の解明<sup>5)</sup>

テトラシラビシクロ [1.1.0] ブタン **1** は  $\text{Si}^1\text{-Si}^3$  結合距離が異常に長い長結合異性体 **1L** が最も安定であり、通常の  $\text{Si}^1\text{-Si}^3$  距離を持つ短結合異性体 **1S** は **1L** に比べて不安定であることが知られ、この架橋結合に関して多くの議論があった<sup>6)</sup>。最近で四員環が平面で 1,3-水素が互いにトランスに折れ曲がった異性体 **1T** も、準安定状態として存在することが理論計算によって明らかにされ<sup>7)</sup>、この一連の化合物の構造の理解をますます複雑にした(Chart 1)。

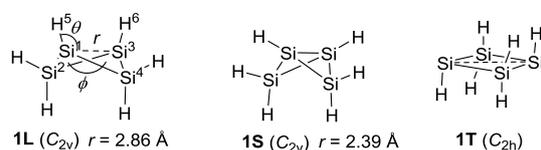


Chart 1.

本研究ではこれらの構造の発現と結合の特異性を、モデル化合物に対する DFT 計算と定性的分子軌道法を用いて、統一的に明らかにしようとしたもので、解析を通して、高周期典型元素に対して一般性の高い幾つかの原理を見出した。解析にあたっては、まず、 $\text{Si}_4\text{H}_6$  分子のすべての原子が平面にあり、 $D_{2h}$  対称性を有する **1PP** を出発点とし、この 1,3-ケイ素上でのピラミッド化の効果を調べた。**1PP** の HOMO と LUMO はそれぞれ 1, 3- $\pi$  軌道間の  $\pi$  重なり (空間経由相互作用) によってできる結合性軌道 ( $\pi_s$ ) と反結合性軌道 ( $\pi_a$ ) であり、炭素の系とは異なり結合経由の相互作用は小さい。また、軌道混合に寄与する反結合性  $\sigma$  軌道として  $\sigma^*_s$  軌道と  $\sigma^*_a$  軌道が存在する (Chart 2)。

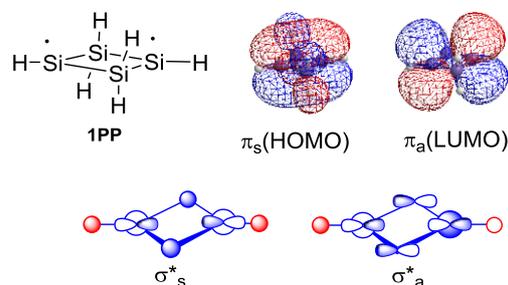


Chart 2.

メチルラジカル ( $\text{H}_3\text{C}\cdot$ ) は通常平面構造が安定であるが、シリルラジカル ( $\text{H}_3\text{Si}\cdot$ ) はピラミッド構造をとっていることが知られて

おり、本系でも 1,3-ケイ素上でのピラミッド化は安定化をもたらすと考えられるが、実際に折れ曲がり角 ( $\theta$ ) に対して、シス折れ曲がりでは  $\theta$  が大きくなるほど、単調に安定化するが、トランス折れ曲がりでは、 $\theta$  が  $40^\circ$  程度までは著しく不安定化することが分かった。折れ曲がりには Jahn-Teller 変形によるもので、シス折れ曲がりでは  $\pi_s$  と  $\sigma_s^*$  との、トランス折れ曲がりでは  $\pi_s$  と  $\sigma_a^*$  との混合によっておこる。しかし、シス折れ曲がりの際に混合する  $\sigma_s^*$  は 1,3-Si 間で結合的であり、これが  $\pi_s$  に混合することによって、1,3 ケイ素間の結合は強められ、より安定することになる (Chart 3, Figure 1)。

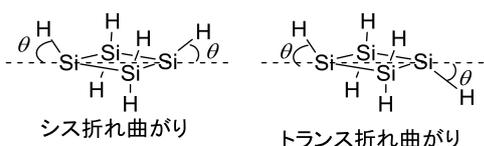


Chart 3.

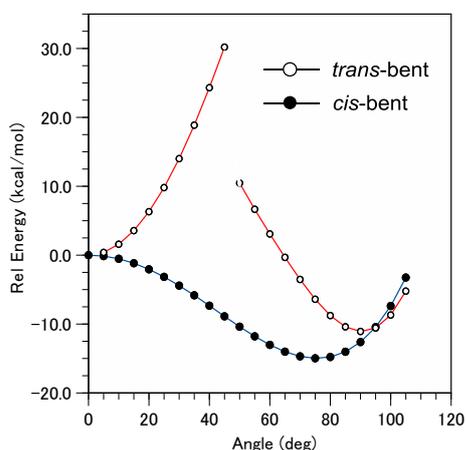


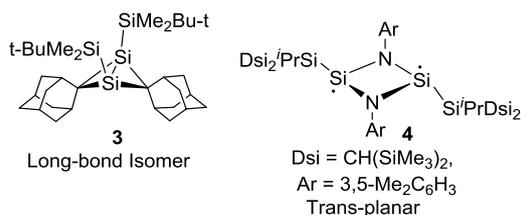
Figure 1. 四員環の平面性を保持したまま、1,3-ケイ素上でのピラミッド化した時の相対エネルギー変化

一方、トランス折れ曲がりでは混合する  $\sigma_a^*$  は 1,3-Si 間で反結合的であり、これが混合するほど、1,3-間の結合は弱められ不安定化することになる。実際、トランス折れ曲がりのポテンシャル曲面は不連続であり (HOMO-LUMO 混合によってなめらかなポテンシャル面を与えるが)、折れ曲がり角が大きくなると、 $\pi_s$  への  $\sigma_a^*$  の混合 (および  $\pi_a$  への  $\sigma_s^*$  の混合) が著しく大きくなり、HOMO と LUMO の交差逆転が起こる。こうして、トランス折れ曲がりでは  $\pi_a$  への  $\sigma_s^*$  の混合の結果として安定点 **1T** に至る (Figure 1 参照)。

4 員環の折れ曲がり (Folding) はさらにシス折れ曲がり構造の安定化をもたらし、長結合異性体 **1L** に至る。1,3-ケイ素上での平面性を保持したまま、環の Folding を行うと、 $\text{Si}^2\text{-Si}^1\text{-Si}^3\text{-Si}^4$  二面角がほぼ  $123^\circ$  で最安定と

なる。この構造はほぼ短結合異性体 **1S** に近い。**1S** では 1,3-ケイ素上の  $p_\pi$  軌道の重なりが最も大きく、準安定点となる。**1S** から 1,3-H を共にエンド側に折り曲げることは著しい不安定化に導く。一方、エキソ側へのシス折れ曲がりによっては、さらに安定化され **1L** に至る。この変形では、**1PP** に比べて、1,3- $\pi$  重なりは減少するが、1,3-間の  $\sigma$  型結合を強くし、環ひずみを低下させることによって、1,3-ケイ素間の結合を強めて、安定化している。以上のように、この系の構造の安定化には、(1)1,3-ケイ素間の  $\pi$  結合、(2)1,3-ケイ素上での  $\sigma$ - $\pi^*$  軌道混合による折れ曲がり、(3) 軌道混合に寄与する  $\sigma^*$  軌道 ( $\sigma_s^*$  または  $\sigma_a^*$  のうち、 $\sigma_s^*$  軌道の混合のみが安定化をもたらす) が重要である。

上の 3 つの因子のうち、(3) はとくに重要である。我々は以前に 1,3-ジシラビシクロ [1.1.0]ブタン **2** はテトラシラビシクロブタン **1** と同様に長結合異性体が安定であるが、最近関口らによって報告された 1,3-ジシラ-2,4-ジアミノビシクロブタン **3**<sup>8)</sup> は平面で、ケイ素上の置換基がトランスの異性体として得られることが明らかにされている。この構造の差異はとくに因子(3)によって決定されているとみることができる。



すなわち、**3** ではテトラシラビシクロブタンと同様に HOMO は  $\pi_s$ 、LUMO は  $\pi_a$  であり、HOMO  $\pi_s$  と  $\sigma_s^*$  との軌道混合を有利にする変形によって、長結合異性体を与える。一方、**4** の  $\pi_s$  は環内窒素の孤立電子対軌道との相互作用によって、不安定化し、 $\pi_a$  が HOMO、 $\pi_s$  は LUMO となる。このため系の安定化は HOMO  $\pi_a$  と  $\sigma_s^*$  との混合によって、安定化することになる。この混合は  $C_{2h}$  対称の平面トランス構造に導く。

上に述べたように、高周期典型元素のビシクロブタン類縁体では、 $\pi$ - $\sigma^*$  混合が重要であり、環構造は  $D_{2h}$  構造での HOMO と  $\sigma_s^*$  との相互作用によって決定されることが導かれた。

(参考文献)

- 1) Ishida, S.; Iwamoto, T.; Kabuto, C.; Kira, M. *Nature* **2003**, *421*, 725, DOI: 10.1038/nature01380.
- 2) Kira, M.; Iwamoto, T.; Ishida, S.; Masuda, H.; Abe, T.; Kabuto, C., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17135, DOI: 10.1021/ja904525a.
- 3) 発表雑誌論文の 3)。

- 4) (a) Malrieu, J.-P.; Trinquier, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5916, DOI: 10.1021/ja00197a061. (b) Trinquier, G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 2130, DOI: 10.1021/ja00162a014. (c) Jacobsen, H.; Ziegler, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3667, DOI: 10.1021/ja00088a001. (d) Schoeller, W. W.; Busch, T. *J. Phys. Org. Chem.* **1994**, *7*, 251, DOI: 10.1002/poc.610070506.
- 5) 雑誌論文未発表。学会発表の 9)。
- 6) (a) Dabisch, T.; Schoeller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 896, DOI: 10.1039/C39860000896. (b) Schleyer, P. v. R.; Sax, A. F.; Kalcher, J.; Janoschek, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 364, DOI: 10.1002/anie.198703641. (c) Boatz, J. A.; Gordon, M. S. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 2888, DOI: 10.1021/j100345a009. (d) Koch, R.; Bruhn, T.; Weidenbruch, M. *J. Mol. Struct., THEOCHEM* **2004**, *680*, 91, DOI: 10.1016/j.theochem.2004.05.002. (e) Müller, T. In *Organosilicon Chemistry IV*; Auner, N., Weis, J., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2000, p. 110, DOI: 10.1002/9783527619917.ch18. (f) Konno, Y.; Kudo, T.; Sakai, S. *Theor. Chem. Acc.* **2011**, *130*, 371, DOI: 10.1007/s00214-011-1001-1.
- 7) Iwamoto, T.; Yin, D.; Kabuto, K.; Kira, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12730, DOI: 10.1021/ja011658v.
- 8) Takeuchi, K.; Ichinohe, M.; Sekiguchi, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12478, DOI: 10.1021/ja2059846.

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

- 1) Kira, M., Bonding and Structure of Disilenes and Related Unsaturated Group-14 Element Compounds, *Proc. Japan Acad, Series B*, 査読有, **2012**, *88* (5), 167-191, DOI: 10.2183/pjab.88.167.
- 2) Kira, M., Reactions of a Stable Dialkylsilylene and Their Mechanisms. *J. Chem. Sci.*, 査読有, **2012**, *124* (6), 1205-1215, DOI: 10.1007/s12039-012-0318-1.
- 3) Kira, M., Distortion Modes of Heavy Ethylenes and Their Anions:  $\pi$ - $\sigma^*$  Orbital Mixing Model, *Organometallics*, 査読有, **2011**, *30* (16), 4459-4465, DOI: 10.1021/om200609d.
- 4) Kira, M., An isolable dialkylsilylene and its

derivatives. A step toward comprehension of heavy unsaturated bonds, *Chem. Commun.* (Feature Article) 査読有, **2010**, *46* (17), 2893-2903, DOI: 10.1039/c002806a.

[学会発表] (計 8 件)

- 1) Kira, M., “Role of pi-sigma\* Orbital Mixing in Silicon Bonding”, 4<sup>th</sup> Asian Silicon Symposium (招待), Tsukuba, 2012.10.23.
- 2) Kira, M., “Mechanistic Aspects of Reactions of an Isolable Silylene”, 44th Silicon Symposium (招待), St. Catharines, Ontario, Canada, 2012.6.15.
- 3) Kira, M., “Trisilaallene and Related Heavy Allenes: Synthesis and Unusual Structure and Bonding”, American Chemical Society, 243th Annual Meeting (招待), San Diego, USA, 2012.3.26.
- 4) Kira, M., “Reactions of a Stable Dialkylsilylene and Their Mechanisms”, 第 14 回 Modern Trends in Inorganic Chemistry (招待), Hyderabad, India, 2011.12.12
- 5) Kira, M., “New Developments of Unsaturated Silicon Chemistry”, 第 16 回 International Symposium on Silicon Chemistry (招待), Hamilton, Canada, 2011.8.18.
- 6) Kira, M. “Bonding Model for Bent Heavy Allenes”, Pacificchem 2010, Honolulu, USA, 2010.12.17.
- 7) 吉良満夫, “安定シリレンからトリシラアレンへ”, 第 14 回ケイ素化学協会シンポジウム(招待), 湯河原, 2010.11.20.
- 8) Kira, M. “DFT Studies on the Reaction Mechanisms of Silylenes with Hydrosilanes, Chlorosilanes, and 1,3-Butadienes”, 第 3 回 Asian Silicon Symposium (招待), Hangzhou, China, 2010.10.18.

[その他]

ホームページ等

<http://www.ssoc.chem.tohoku.ac.jp/mkira/index.html>

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉良 満夫 (KIRA MITSUO)

東北大学・大学院理学研究科・名誉教授

研究者番号：40004452

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし