

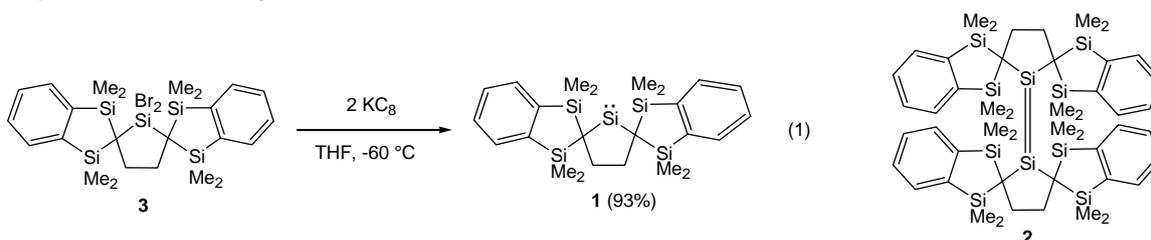
安定ケイ素二価化学種の二量化平衡

Dimerization Equilibrium of a Stable Divalent Silicon Species

阿部貴志、田中陵二、石田真太郎、吉良満夫、岩本武明（東北大学大学院理学研究科）

アルケンのケイ素類縁体であるジシレンはアルケンに比べ結合距離が長く、 π 結合エネルギーが小さいため、アルケンには見られない高い反応性を示す。近年、ジシレンの特異な反応の一つとしてジシレンとシリレン（ケイ素二価化学種）との間の解離平衡が報告されている¹。しかし、これらの解離平衡はジシレンから解離したシリレンの捕捉反応により確かめられているのみで、直接分光学的に観測した例はほとんどなかった。今回我々は単離可能なシリレン **1** を合成し、**1** が二量体であるジシレン **2** との二量化平衡にあることを明らかにした。

シリレン **1** はジブロモシラン **3** の還元的脱ハロゲン化反応で合成し、空气中不安定な黄色結晶として単離された（式 1）。シリレン **1** の重トルエン中 0 °C における ²⁹Si NMR スペクトルを測定すると、5.8 ppm と 541.0 ppm にそれぞれシリル基と不飽和ケイ素の ²⁹Si 核のシグナルが観測された。この溶液の ²⁹Si NMR スペクトルを -60 °C で測定すると、**1** のシグナルに加えて新たにジシレン **2** の ²⁹Si 核に帰属されるシグナルが 12.6 ppm、13.3 ppm および 123.2 ppm に観測された。この変化は可逆であり、**1** は溶液中で **2** と平衡にあることを示している。この平衡の平衡定数の温度依存性から **1** の二量化によるエンタルピー変化は $-9.1 \pm 0.77 \text{ kcal mol}^{-1}$ 、エントロピー変化は $-38.7 \pm 3.5 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ と求められた。これはシリレンの二量化の熱力学的なパラメーターを実験的に直接求めた初めての例である。



シリレン **1** を -30 °C でヘキサンより再結晶を行うと黄色と赤色の二種類の結晶が得られた。X 線結晶構造解析の結果、黄色結晶は **1** の結晶で赤色結晶は **2** の結晶であることが分かった。この赤色結晶を溶液にするとシリレン **1** のみが観測された。

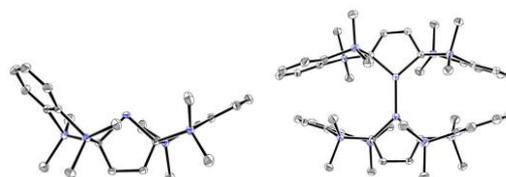


図. シリレン **1** およびジシレン **2** の分子構造 (-100 °C、水素原子を省く)。

<参考文献>

- (a) Tokitoh, N.; Suzuki, R.; Okazaki, R.; Ogawa, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10428. (b) Tsutsui, S.; Sakamoto, K.; Kira, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9955.

発表者紹介

氏名 阿部貴志 (あべたかし)
所属 東北大学大学院理学研究科化学専攻
学年 D 3
研究室 合成・構造有機化学研究室 (岩本研)

