

学位論文の要旨

炭素・ケイ素混合飽和多面体化合物の理論的研究
(Theoretical study of Si/C mixed saturated polyhedral compounds)

氏名 内山 保

炭素とケイ素は、周期の異なる第 14 族元素である。炭素は有機化学の分野で中心的役割を担う元素であるのに対し、ケイ素は優れた半導体材料として知られている。炭素とケイ素で構成されるそれぞれの化合物に関しては長年の研究を経て、実り多い研究成果と知見が得られてきた。一方で、炭素とケイ素が分子骨格内で混在した化合物の性質はあまり知られていない。特に炭素とケイ素の混在により、化合物の構造と物性が炭素とケイ素の割合に応じてどのように変化するのには興味深い。

今日までに炭素・ケイ素混合化合物(Si/C 混合化合物)に関する系統的な研究および、理論的研究の報告は少ないが、それぞれの元素に関する膨大な研究成果と、多方面に渡る発展を鑑みると Si/C 混合化合物は新しい機能性材料として、貢献が期待される物質である。近年、ケイ素と炭素の混合に由来する特異な構造特性が、不飽和化合物であるアヌレンの理論的調査で報告された。Kudo らは、アヌレンの一種であるベンゼンやシクロオクタテトラエンの Si/C 混合類縁体を対象に *ab initio* 分子軌道法に基づく理論的研究報告を発表した。ここでシクロオクタテトラエンの Si/C 半数混合類縁体 $C_4Si_4H_8$ は C_8H_8 並びにその全ケイ素類縁体 Si_8H_8 とは異なり、結合交替のない平面構造を有することを報告した。つまり、炭素やケイ素類縁体ではみられない構造的特徴がケイ素と炭素の混合で発現したと言える。

一方で、テトラヘドラン(C_4H_4)、キューバン(C_8H_8)、ドデカヘドラン($C_{20}H_{20}$)といった正多面体型飽和炭化水素は高い対称性と大きな歪みエネルギーを有し、長年の間、有機合成化学者から高い関心が寄せられてきた。1980 年代までに、嵩高い置換基を有したテトラヘドラン誘導体を含む、これら全ての化合物の合成が報告された。また骨格炭素を全てケイ素で置換した類縁体も近年合成が報告されている。

これに対して、上記の Si/C 混合類縁体は未だ合成されていない。よって、理論的手法によるこれらの構造や異性体の相対安定性、それらに影響を与えると考えられる歪みエネルギー等の物性の情報は、今後の合成戦略に重要な貢献をすることが期待される。更に、不飽和化合物のアヌレンに見られた様な Si/C 混合効果がこれらの飽和多面体化合物で見られるのかも非常に興味深い。

そこで本研究では、上記の三種類の正多面体型飽和炭化水素を調査対象として、母骨格におけるケイ素と炭素の混合に基づく特異な物性の探求を目的とし、*ab initio* 分子軌道計算に基づく理論的研究を行った。分子骨格を成す炭素を系統的にケイ素で置換した Si/C 混合類縁体の安定構造について、ケイ素置換に伴う分子構造と歪みエネルギー、及び異性体間の相対安定性を中心とした物性の変化を比較した。歪みエネルギーは化学概念の一つである分子の歪みを定量的に評価した物性値で飽和多面体化合物の安定性を特徴づける、重要な物性の一つであ

る。

本研究では分子の安定性と歪みを統一的な視点として、一貫した議論を行った。異性体間の相対エネルギーとホモデスマティック反応エネルギーから見積もった歪みエネルギーを中心に、ケイ素と炭素の混合に伴う飽和多面体化合物の特異な物性を調べた。一連のケイ素置換に伴う多面体化合物の分子軌道計算に際してドデカヘドラン類縁体の異性体数が非常に多くなる点が今回の調査のボトルネックとなる。そのため、それぞれのケイ素・炭素比率のドデカヘドラン類縁体で、相対的に安定および不安定な異性体を効率よく抽出することが必要となる。ドデカヘドラン類縁体の抽出方法については第三章で詳しく論じた。

緒言に続く第二章では、ドデカヘドラン類縁体のみにおける Si/C 配置の異なる異性体の相対安定性を支配する因子に関する知見の獲得を目的とした。ここでは、異性体数が最大の炭素ケイ素半数ドデカヘドラン類縁体(C₁₀Si₁₀H₂₀)に対し全数調査を実施し、異性体の相対安定性を決定づける最も重要な因子は歪みエネルギーであること、ケイ素と炭素の分子内での分散の程度を表す指数の一つである Si-C 結合数も歪みエネルギーに比べて寄与度は小さいものの相対安定性に関与することを明らかにした。更に、多面体骨格を構成する縮合五員環内のケイ素と炭素の配置も、異性体の相対安定性に関して重要な役割を担っていることを見いだした。

第三章では、まずはテトラヘドランとキュバンの全ての Si/C 混合配置を持つ化合物の構造や異性体の相対安定性と歪みエネルギー等の物性を明らかにした。その後、第二章のドデカヘドランのケイ素・炭素半数混合類縁体の調査で得た知見を基に、ケイ素・炭素比率が異なる異性体数の比較的多いドデカヘドラン類縁体へ適用し、重要な異性体を抽出した。本研究の中で重要な異性体は安定構造と不安定構造である。適切なドデカヘドラン類縁体を抽出することで系統的なケイ素置換に伴う歪みエネルギーの変遷を調べた。そしてテトラヘドランおよびキュバン類縁体での変遷とも比較した。多面体化合物の歪みエネルギーは多面体の形状に応じてケイ素置換に伴う変遷が異なることを確認した。また一部の多面体化合物で特定の Si/C 配置が歪みエネルギーを特異に増加させることを確認した。各多面体化合物の歪みエネルギーの変遷が三者三様であることの起源を考察するために、多面体骨格を形成している縮合環の歪みを調査し比較した。そして、最終的にこれら飽和多面体型炭化水素における、炭素とケイ素の混合効果についての知見をまとめた。

最後に系統的 Si 置換に基づく三種類の多面体化合物の類似点と相違点、およびケイ素と炭素の混合に由来する歪みエネルギーの特性について第四章の結言でまとめ、これらの知見を Si/C 混合化合物の今後の展望に関する所見と共に論文の総括とした。

学位論文の要旨

Theoretical study of Si/C mixed saturated polyhedral compounds
(炭素・ケイ素混合飽和多面体化合物の理論的研究)

氏名 内山 保

Silicon and carbon are both Group 14 elements, though their period is different. Carbon plays a leading role in organic chemistry while silicon is well known as an excellent semiconductor material, and many fruitful results and insights have been produced in the process of research on both. Then, what would happen if both elements were mixed in a molecular structure, and what might the changes look like depending on the ratio of the elements used? These simple questions form the basis of our interest in the properties of compounds composed of carbon and silicon atoms at the molecular level. Considering the vast amount of research related to each element and the applications of the results for a wide variety of area of material science, Si/C mixed compounds are expected to contribute as new functional materials. Recently, Kudo et al. systematically investigated the properties of various Si/C mixed annulenes such as benzene or cyclooctatetraene (COT) analogues and reported new findings of the Si/C alternately substituted analogues by ab initio molecular calculations. For example, tetrasilacyclooctatetraene ($C_4Si_4H_8$) has a unique structure, a planar without bond alternation, which never resembles that of the all-carbon (C_8H_8) and all-silicon (Si_8H_8) analogues. This means that mixing Si and C in the molecule would create structural features completely different from those in hydrocarbons or their all-silicon substituted analogues. Discovering such unique structural properties will thus help expand the field of chemistry. However, there are few systematic comparative studies focusing on “mixed” molecules of carbon and silicon.

Saturated Platonic hydrocarbons, such as tetrahedrane (C_4H_4), cubane (C_8H_8), and dodecahedrane ($C_{20}H_{20}$), have been of great interest to both organic and physical chemists for years. These compounds having high molecular symmetry, are expected to have a large strain energy due to the distorted sp^3 carbons, which have been making them challenging synthetic targets for organic chemists. Inspired by the beauty derived from their highly symmetric structures, all hydrocarbons were synthesized by the 1980s. Recently, silicon analogues in which all skeletal carbons have been replaced

have also been reported to be synthesized.

In contrast, Si/C mixed analogues of Platonic hydrocarbons have not yet been synthesized and the properties have almost been unknown. Therefore, it is worthwhile to examine molecular properties such as the structure, strain energy, and stabilities of isomers in relation to the arrangement of Si and C. Also, it would be interesting to determine whether the structural properties observed in unsaturated compounds with mixed Si and C also appear in saturated polyhedral compounds.

In this study, therefore, we investigate Si/C mixed analogues of three types of saturated Platonic hydrocarbons—tetrahedrane, cubane, and dodecahedrane—through high levels of *ab initio* molecular orbital calculations. Our goal is to identify new properties brought about by Si/C mixing from a theoretical point of view. To this end, we conduct systematic comparisons of the structure and stability of Si and C mixtures with a specific focus on the strain energy, which is a crucial factor governing the stability of saturated polyhedral compounds.

The stability was assessed using two metrics: relative energy among isomers and strain energy. Relative energy can be used to directly evaluate the thermodynamic stability among possible isomers, thereby providing a straightforward measure of molecular stability, but it is applicable only to isomeric molecules. In contrast, strain energy comparisons can be made across all saturated polyhedral compounds, indicating its universal applicability. We investigate factors that determine relative stability, particularly the relationship between strain energy and the arrangement of Si and C.

In Chapter 2, the properties of Si/C equally mixed dodecahedrane analogues ($C_{10}Si_{10}H_{20}$) are discussed. The number of isomers derived from the Si/C arrangements is the largest (1,648) among all the Si/C mixed dodecahedranes. The data based on them is expected to make it possible for us to estimate the stability of the isomers of dodecahedranes with other Si/C ratios and to perform statistical analysis (discussed below) with high reliability. We explore in this chapter how the arrangements of Si/C in the molecular skeleton affect the structure, stability, and strain energy of the isomers. We also conducted a statistical analysis to investigate the relationship between the relative energy, strain energy, and Si/C arrangement and identified the main factors controlling the relative stability. In Chapter 3, we investigate the Si/C mixed analogues of the three types of saturated Platonic hydrocarbons utilizing the knowledge obtained from the results on the Si/C equally mixed dodecahedranes in Chapter 2.

In particular, we focus on the changes of the structure, strain energy, and relative stabilities of the isomers of tetrahedrane, cubane, and dodecahedrane on the substitution of the skeletal carbons with silicon atoms in a stepwise manner. We then compare the results among the polyhedral compounds to identify similarities and differences and to clarify the characteristics of the compounds.

For the cubane and dodecahedrane analogues, we explore the factors controlling the relative stability of the isomers. For these two types of molecules, the role of condensed rings is discussed, as well as the strain energy. Finally, we discuss the effects of Si/C mixing on the three types of saturated Platonic hydrocarbons as based on the results.