

## シラシクロブテンからシリルアレンへの熱異性化反応 に関する理論的研究

(九大先導研) ○堀一則、塩田淑仁、吉澤一成

【緒言】シラシクロブテンは熱反応で異性化を起こし、様々な生成物を生じる。石川らは図1に示すような3つのシラシクロブタンに関する反応を報告している[1][2]。これら3つの反応は、シラシクロブテン炭素骨格の2位と3位に結合している置換基により最終生成物の構造が変化するという非常に特異的な反応である。まず、開環反応により Si-C 二重結合を含むシラプタジエンが生成され、つづいて、この Si-C 二重結合の不安定性[3][4]が駆動力となり、次の反応が起こると考えられる。しかし、なぜ2位と3位の置換基が変わることにより最終生成物も異なってくるかという反応メカニズムは未だ解明されていない。そこで、本研究では、図1の(A)の反応について、密度汎関数法を用いて理論的に解析し、反応経路を明らかにした。

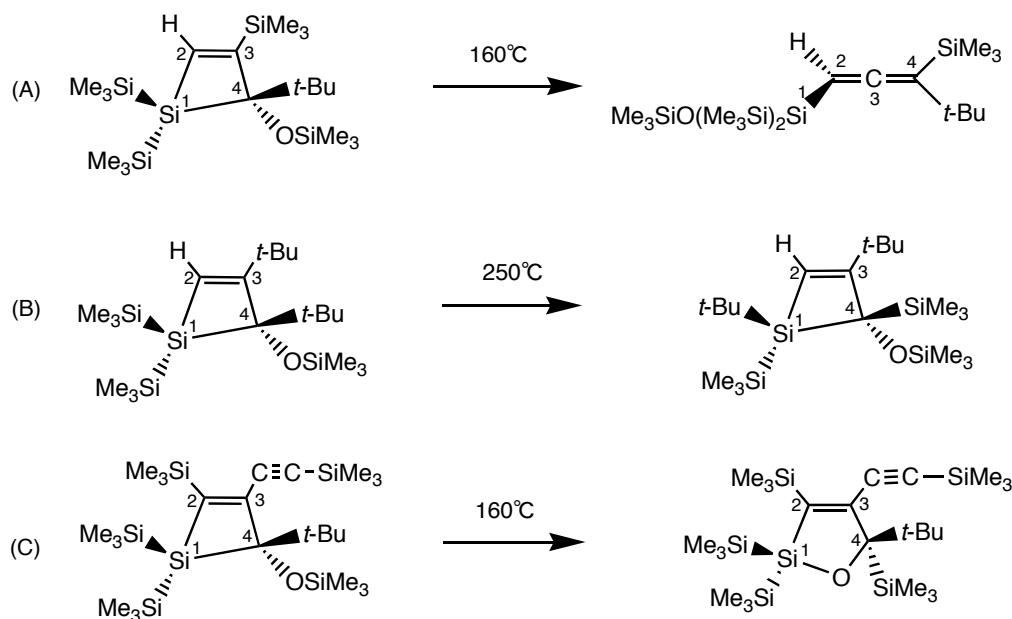


図1. シラシクロブテンの熱異性化反応

【計算方法】計算方法には B3LYP 法、基底関数は 6-31G\*を用い、反応物、遷移状態、中間体および生成物の構造最適化を実行した。その後、振動解析を行い、安定構造あるいは遷移状態であることを確認した。スピン多重度は原則として一重項状態だが、ビラジカル状態においては三重項状態も考えた。

【結果および考察】 計算結果から、図2に示す反応経路が求められた。この反応は、開環反応、三員環中間体の生成、ビラジカルの生成、*t*-Bu 基の回転、SiMe<sub>3</sub> 基の転位の五つの段階からなる。活性化エネルギーは、開環反応では 28.5 kcal/mol、三員環中間体の生成で 23.4 kcal/mol、SiMe<sub>3</sub> 基の転位段階では一重項状態、三重項状態それぞれ 12.9 kcal/mol、16.3 kcal/mol となった。また、ビラジカルの生成段階での解離エネルギーは一重項状態では 41.9 kcal/mol、三重項状態では 36.6 kcal/mol となった。したがって、活性化エネルギーと解離エネルギーの比較により、律速段階は第三段階のビラジカルの生成であることが明らかとなった。また、ビラジカル状態の相対エネルギーは、三重項状態の方が一重項状態よりも約 5 kcal/mol 安定となったが、最終生成物のシリルアレンでは一重項状態の方が三重項状態よりも 48.3 kcal/mol 安定となった。したがって、最終のシリルアレンの生成段階で一重項状態と三重項状態のポテンシャルエネルギー面が交差しており、もし基底状態で反応が進行すれば、スピンの反転が起こる可能性がある。

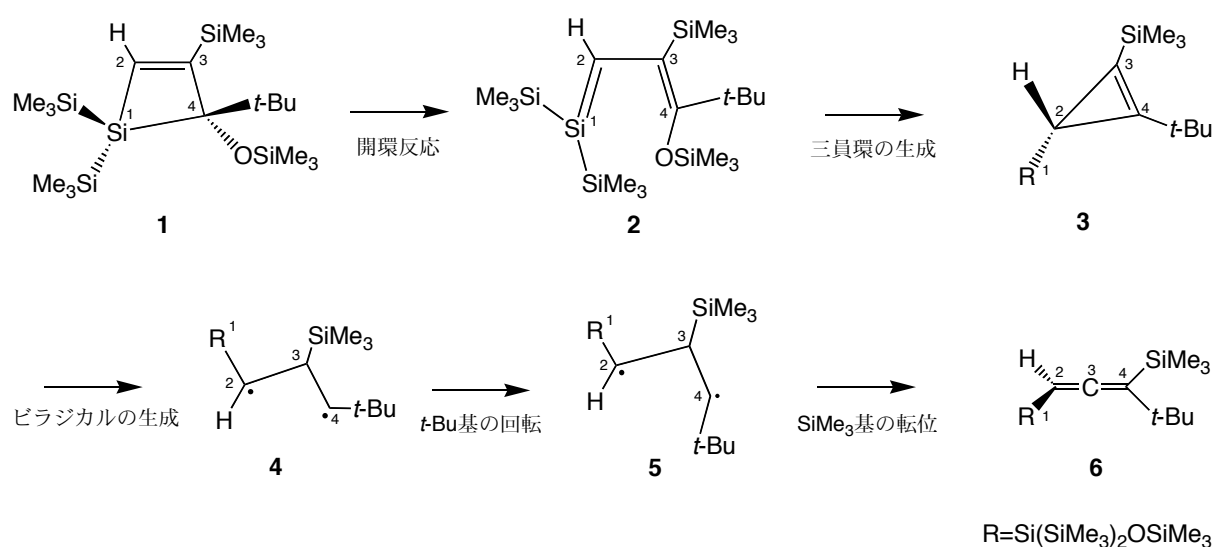


図2. 密度汎関数計算により決定されたシラシクロブテンの熱異性化反応

【参考文献】

- [1] Naka, A.; Ohnishi, H.; Ohshita, J.; Ikadai, J.; Kunai, A.; Ishikawa, M. *Organometallics* **2005**, *24*, 5356.
- [2] Naka, A.; Ohnishi, H.; Miyahara, I.; Hirotsu, K.; Shiota, Y.; Yoshizawa, K.; Ishikawa, M. *Organometallics* **2004**, *23*, 4277.
- [3] Gusel'nikov, L. E.; Flowers, M. C. *Chem. Commun.* **1967**, 864.
- [4] Gusel'nikov, L. E.; Flowers, M. C. *J. Chem. Soc. B* **1968**, B1396, 419.