

かご型シルセスキオキサン化合物への水素分子挿入反応に関する 分子軌道計算による研究

(群馬大工) 工藤 貴子

【序】機能性分子として知られる、かご型のシロキサン(Si-O 結合を有する)化合物であるシルセスキオキサン - $[\text{HSiO}_{1.5}]_n$; $n=4, 6, 8, 10, 12, 14, 16$ - のこれまでに無い新しい機能性(分子篩いあるいは水素貯蔵物質としての機能)を探るため、発表者らはこれまで、かごのサイズを変えたり、骨格のケイ素原子を部分的あるいは全面的に他の様々な金属原子で置換した化合物における水素分子挿入反応について研究を行って来た。今回は、水素分子挿入反応における置換基効果および、 $n=14$ および 16 の比較的大きなかご型分子への水素分子挿入反応について行った ab initio 分子軌道計算法による研究結果について報告する。

【計算方法】全ての分子構造は SBK, 6-31G(d), TZV(d, p)等の基底関数を用いた HF あるいは MP2 レベルで最適化し、その後基準振動解析を行った。プログラムは Gamess を使用した。

【結果と考察】

置換基効果

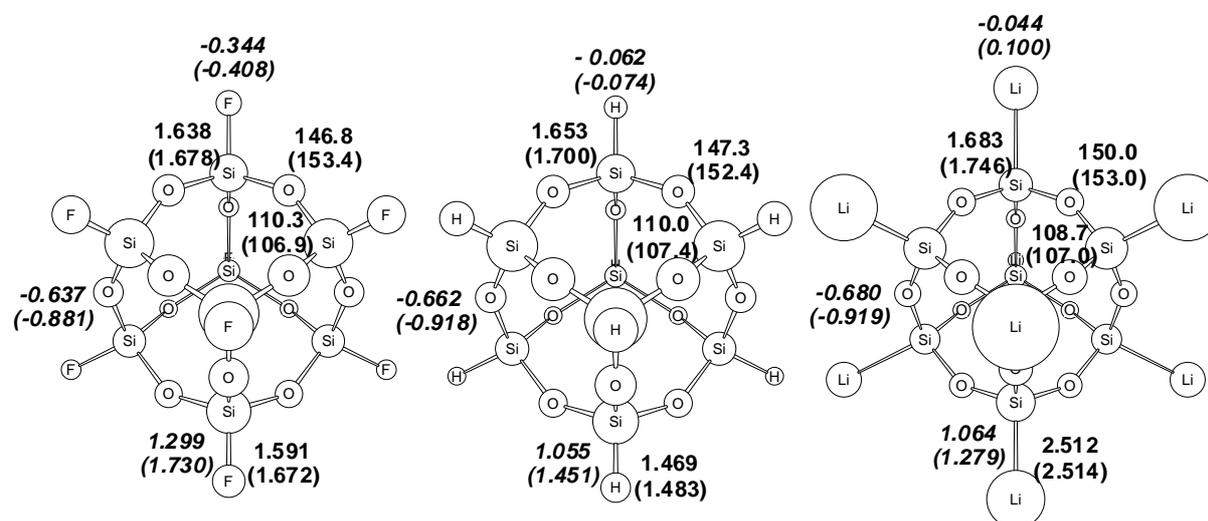
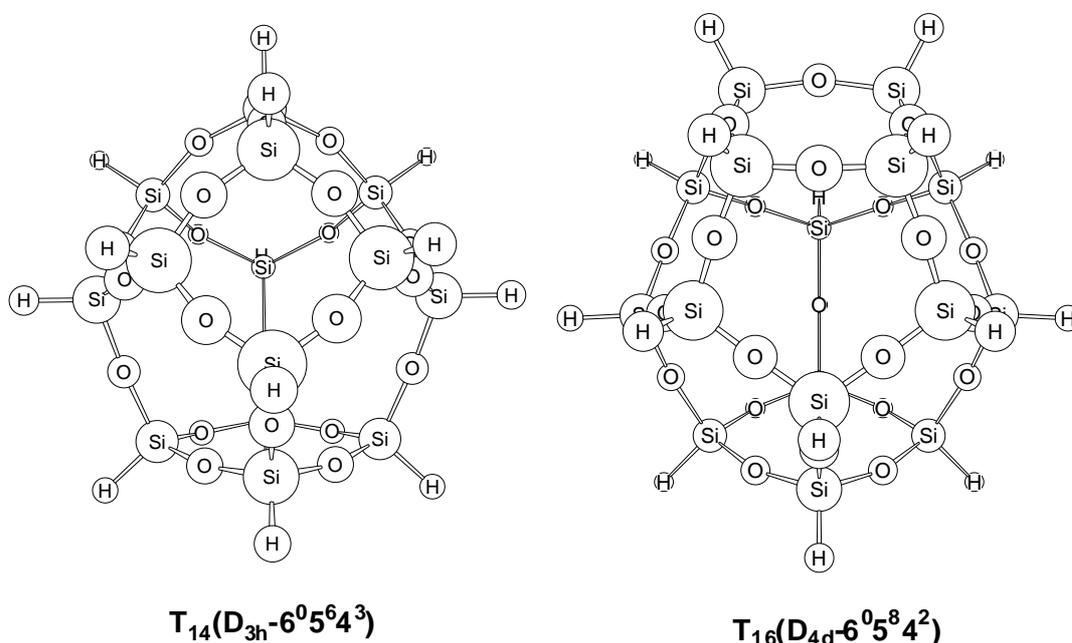


図1 左から F 置換 T₈, T₈, Li 置換 T₈ の MP2/6-31G(d)および MP2/SBK (括弧内の値) レベルでの最適化分子構造 (および度) と電荷 (斜字体表示)

以前の研究から、骨格のケイ素を他の金属に置換した場合の水素挿入反応に及ぼす効果は、結合長の変化によるかごのサイズの変化によるものであったため、今回はケイ素上の置換基の影響について調べることにした。まずは、T₈-[HSiO_{1.5}]₈⁻ において、電子吸引性の F 原子

および逆に電子供与性の Li 原子を選んで水素との比較を行った。図 1 から明らかな様に、F 置換体では H 体と比較して Si-O 結合長は短くなり、反対に Li 置換体では長くなる。また、基準振動解析の結果より、Li がケイ素上ではなく酸素上に位置する橋掛け構造をとることが分かった。その結果、Si-O 結合長は更に長くなり、面を構成する 8 員環の大きさは大きくなる。水素挿入反応のエネルギー障壁の大きさは挿入する面の大きさに依存するため、置換体へのエネルギー障壁は $F > H > Li$ 置換体の順に低下していく。結論としては、これらの置換基の水素挿入に関する電子的効果も骨格金属置換の場合と同様で、やはり Si-O の結合長の変化として観測された。現在他の置換基についても検討中である。

大きなシルセスキオキサン



上図に示したのは T_{14} と T_{16} の幾つか存在する異性体のうちそれぞれ最も安定な異性体構造である。どちらも、最も大きな 6 員環は含まない。 T_{12} の場合にも見られたが、大きなサイズのシルセスキオキサンでは 6 員環より小さな環から構成される異性体構造が安定と考えられる。まず、 T_{14} の最も安定な異性体の 5 員環の面より水素分子が挿入する場合のエネルギー障壁の大きさを計算したところ HF/TZV(d, p)レベルで 33.5 kcal/mol となった。これは、同じ計算レベルで計算した T_{10} における最大の面からのエネルギー障壁の大きさ (33.4 kcal/mol) と同じであり、挿入反応がかごのサイズではなく挿入する面の大きさのみに依存するというこれまでの結論を支持することが分かった。ちなみに、この異性体よりやや不安定で 6 員環を一つもつ、 C_{2v} 構造 ($6^1 5^4 4^4$) において 6 員環より水素分子が挿入するエネルギー障壁の大きさを計算すると、HF/TZV(d, p)レベルで 11.4 kcal/mol と低い値となった。また、これらの大きさになると、 T_{12} までのサイズでは不可能であった、複数個の水素分子も比較的容易に挿入できることも分かった。