

超球面探索法による  
 $\text{Si}_6\text{H}_6$  の安定構造およびそれらの相互変換経路の探索  
 (東北大院理) ○茂木雅弘、前田理、大野公一

【序】ケイ素は炭素と比較して $\pi$ 結合を形成しにくく、近年の $\text{Si}=\text{Si}=\text{Si}$  アレン型構造<sup>1</sup>や $\text{Si}\equiv\text{Si}$  三重結合<sup>2</sup>の合成は高い注目を集めている。ケイ素の芳香環型構造(ヘキサシラベンゼン( $\text{SiH}_6$ )など)は合成されていないが、ヘキサシラベンゼン分子の平衡構造は椅子型であることが構造最適化計算から予測されており<sup>3</sup>、ヘキサシラベンゼンを含む $\text{Si}_6\text{H}_6$ という組成の最安定構造(図1参照)もMP2計算によってすでに得られている<sup>4</sup>。また、ヘキサシラプリズマン(三角柱型、 $D_{3h}$ )の水素原子を芳香族炭化水素基で置換した構造が合成されている<sup>5</sup>。これらの背景から、ヘキサシラベンゼンやヘキサシラプリズマンの反応性および熱力学的安定性の理論計算に基づく予測には、高い興味を持たれる。

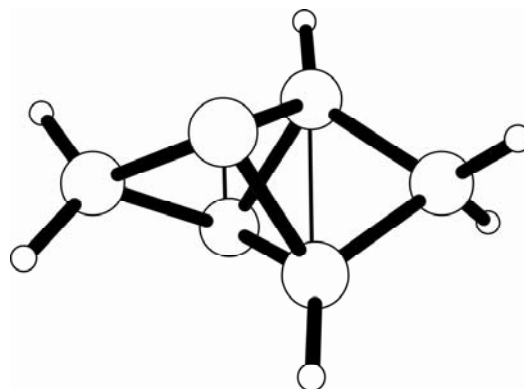


図1 MP2における $\text{Si}_6\text{H}_6$ の最安定構造( $C_{2v}$ )

当グループは、化学反応経路とポテンシャルエネルギーの非調和性の関係に着目し、未知の反応経路を系統的かつ効率的に予測できる超球面探索法<sup>6-8</sup>を開発し、多くの有機化合物系に適用してきた。本研究では、ケイ素と水素のみで構成される化学組成について、構造や反応性をより詳細に理解するために、ヘキサシラベンゼンを含む $\text{Si}_6\text{H}_6$ という組成のポテンシャルエネルギー曲面上に本手法を適用し、安定構造およびそれらの相互変換経路を系統的に探索した。

【手法】ポテンシャルエネルギー曲面上の平衡構造の周囲は調和ポテンシャルで近似できるが、異性体や解離極限に向かう方向のエネルギーは調和近似の場合よりも低くなる。超球面探索法では、調和ポテンシャルの等エネルギー面上で実際のエネルギーの調和関数からのずれ(非調和下方歪み)を探索し、これらを異性化および解離反応経路の兆候として追跡する<sup>6</sup>。非調和下方歪みが極大となる方向は超球面上のエネルギー極小点として得られるため、超球面の半径を拡大しながらこれらの極小点を追跡していくと、平衡構造の周囲の反応経路を系統的に得ることができる<sup>7</sup>。また、非調和下方歪みの特に大きい方向のみを選択的に探索し、比較的安定な平衡構造や、それらを結ぶ反応経路の遷移状態の構造のみを迅速に求めることもできる<sup>8</sup>。

本研究では、超球面探索法を用いて $\text{Si}_6\text{H}_6$ の比較的安定な平衡構造を求めた後、最安定構造として得られた構造とヘキサシラベンゼンを結ぶ多段階反応経路を探索した。

【結果および考察】超球面探索法を用い、RHF/6-31G\*における $\text{Si}_6\text{H}_6$ の平衡構造を探索した。得られた146個の構造をB3LYP/6-311++G(2d,p)で再計算したところ、125個が安定構造として最適化された。B3LYPにおいても最安定構造は図1の構造であった。ヘキサシラベンゼンの相対エネルギーは最安定構造に対して156.9 kJ/molも不安定であり、ヘキサシラベンゼンよりも安定な構造が60個以上も得られた。これは、ケイ素が炭素と比較して $\pi$ 結合を形成しに

くいこと、および、 $\sigma$  軌道の広がりが大きく軌道間相互作用が弱まることが原因であると考えられる。

現在、非調和下方歪みの特に大きい方向のみを選択的に探索するアルゴリズム<sup>8</sup>により、ヘキサシラベンゼンおよびヘキサシラプリズマンから最安定構造（図 1 参照）に至る反応経路（B3LYP/6-31G\*）を探索している。現在得られている範囲では、図 2 に示すように、ヘキサシラベンゼンおよび

ヘキサシラプリズマンの周囲の異性化経路で最も活性化障壁の低いものはそれぞれ約 90 kJ/mol および約 80 kJ/mol であると計算された。当グループでは、以前に同手法を用いてベンゼンの反応経路も探索したが、図 2(a) に示した経路に対応するベンゼンからの水素原子の転移の活性化障

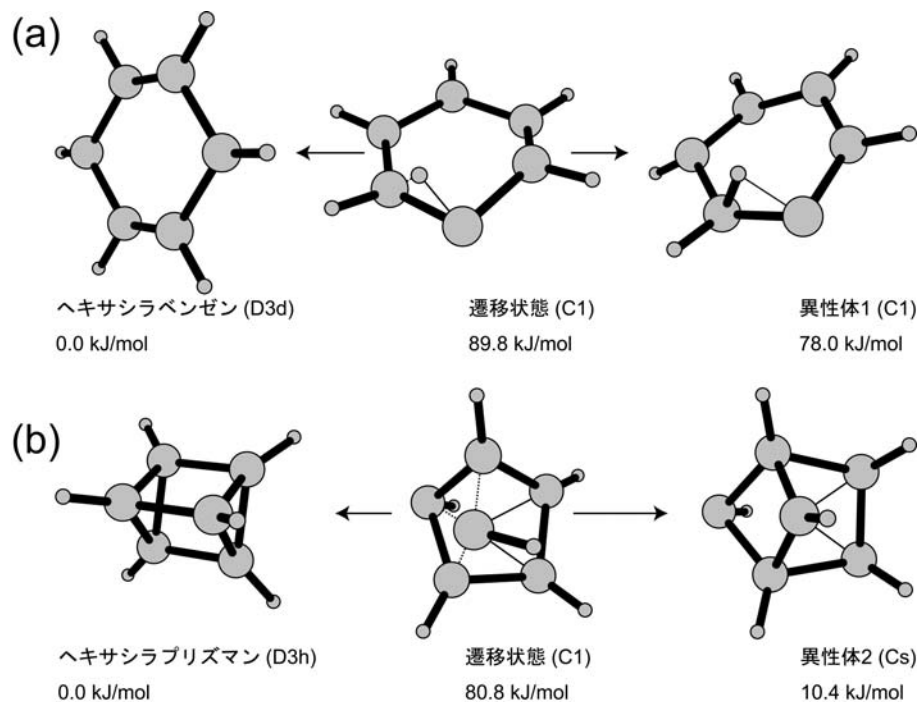


図2 ヘキサシラベンゼン(a)およびヘキサシラプリズマン(b)の周囲における最も活性化障壁の低い異性化経路

壁は約 400 kJ/mol、水素転移後の異性体 1 に対応する平衡構造の相対エネルギーは約 390 kJ/mol と非常に高かった。また、図 2(b)の経路に対応するプリズマンから異性体 2 に対応する構造（ベンツバレン）への反応経路も、同様に活性化障壁が約 190 kJ/mol と高かった。さらに、今回の反応経路探索で得られた様々な遷移状態の活性化障壁は、ほとんどが 100 kJ/mol 以下と低く、ポテンシャルエネルギー曲面の起伏が  $C_6H_6$  と比較してはるかに小さいことが明らかになった。

以上の結果から、ケイ素と水素からなる小分子系  $Si_6H_6$  は、構造転移を起こしやすく、そのポテンシャルエネルギー曲面はクラスターのものに類似している可能性が示唆される。また、ヘキサシラベンゼンやヘキサシラプリズマンがどのような構造を経て最安定異性体に変化していくのかについては、当日報告する。

#### 【参考文献】

- (1) Ishida, S.; Iwamoto, T.; Kabuto, C.; Kira, M. *Nature* **2003**, *421*, 725.
- (2) Sekiguchi, A.; Kinjo, R.; Ichinohe, M. *Science* **2004**, *305*, 1755.
- (3) Nagase, S.; Teramae, H.; Kudo, T. *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 4513.
- (4) Ge, Y.; Head, J. D. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *398*, 107.
- (5) Sekiguchi, A.; Yatabe, T.; Kabuto, C.; Sakurai, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5853.
- (6) Ohno, K.; Maeda, S. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 277.
- (7) Maeda, S.; Ohno, K. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 5742.
- (8) Maeda, S.; Ohno, K. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 4527.