

3P098 超球面探索法と ONIOM 法による巨大分子の遷移状態の系統探索：
 ビシクロテトラシラン誘導体の骨格反転機構の理論解析
 (東北大院理) ○茂木雅弘, 岩本武明, 前田理, 大野公一

【序】 ビシクロ[1,1,0]ブタンのケイ素類縁体であるビシクロ[1,1,0]テトラシラン $cyc-(SiR_2-SiR'-SiR_2-SiR')$ は、架橋結合距離の異なる異性体の存在¹⁻³ (図1参照) や、橋頭位の置換基に依存した異性体の相対安定性の変化^{2,3} など興味深い性質を示し、量子化学計算により盛んに研究されている。しかし、その骨格反転機構に

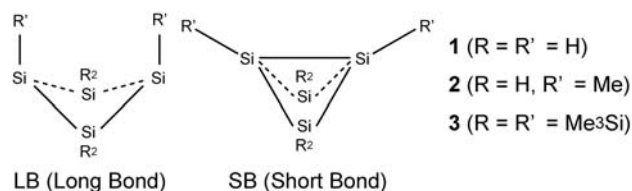


図 1、ビシクロ [1,1,0] テトラシラン $cyc-(SiR_2-SiR'-SiR_2-SiR')$ の異性体

関する理論研究は少なく、その詳細は明らかにされていない。実験的には、架橋結合距離の短い構造(SB)を持つ2つの誘導体の合成が行われ^{4,5}、骨格反転反応が観測されているが⁵、得られた熱力学的パラメータはそれまでの理論予測とは大幅に異なり、その反応機構は明らかになっていない⁵。

従来、メチル基やシリル基など容易に内部回転する置換基を多数含む巨大分子について、最もエネルギー的に有利な遷移状態(TS)を求めるためには、膨大な可能性を想定して構造最適化計算および固有反応座標(IRC)計算を繰り返す行わなければならない、非常に困難であった。そこで、我々は、開発を進めてきた超球面探索法⁶に諸熊らの ONIOM 法⁷を併用することにより、TS を系統的かつ迅速に求めることを可能にし、これを報告した⁹。本研究では、この手法を用い、ビシクロ[1,1,0]テトラシラン $cyc-(SiR_2-SiR'-SiR_2-SiR')$ **1-3** について、架橋結合距離の異なる2種類の異性体から出発する骨格反転反応の TS および IRC を系統的に探索した。

【方法】ポテンシャルエネルギー曲面(PES)上の反応経路を系統的に求めるためには、エネルギー極小点である平衡構造(EQ)から出発して PES を上るのが効率的であると考えられる。我々が開発した超球面探索法では、EQ から異性体および解離極限に向かう方向において、PES が調和関数から下方に歪んでいくことに着目し、非調和下方歪みが極大となる方向に沿って PES を上り、EQ を起点に周囲の反応経路を系統的に探索することが初めて可能になった⁶。非調和下方歪みが極大となる方向は、EQ を中心とする超球面上のエネルギー極小点として得られるので、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ことにより、周囲の反応経路を系統的に得ることができる。本研究では、同手法に ONIOM 法を併用し、ビシクロ[1,1,0]テトラシラン $cyc-(SiR_2-SiR'-SiR_2-SiR')$ **1-3** の骨格反転機構を系統的に解析した。

【結果および考察】まず、理論計算で架橋結合距離の長い構造(LB)のみが求められている **1** について、EQ から出発する反応経路を系統的に調べた。その結果、橋頭位の水素原子が *trans* に異性化する経路を得 (図2参照)、これが立て続けに進行することによる骨格反転経路を見出した。その

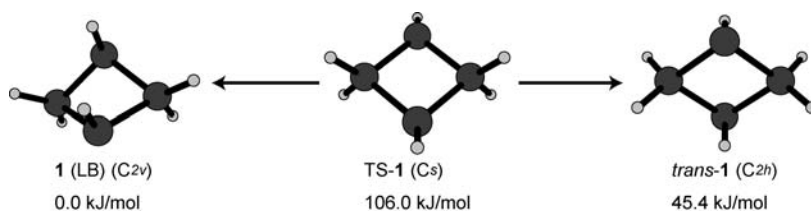


図 2、**1** の LB から出発する *cis-trans* 異性化経路のエンタルピー変化 (UB3LYP/6-31G**, 273.15 K)

活性化エンタルピーは 0°Cにおいて 106.0 kJ/mol (UB3LYP/6-31G**)であった。他方、LB と SB の双方が理論計算により求められている³ **2**の組成では、*trans* 体と SB を結ぶ反応経路に加え、SB と LB を結ぶ架橋結合長異性化経路および 1 段階の骨格反転経路が得られた(図3参照)。さらに、実測⁵をほぼ再現する **3**の組成の SB の構造を求め、1 段階の骨格反転経路の TS および IRC を求めた。得られた骨格反転 TS のケイ素骨格を固定し、メチル基の最適な配座を超球面探索法を用いて系統的に求め、TS として再度最適化したところ、4 つの TS

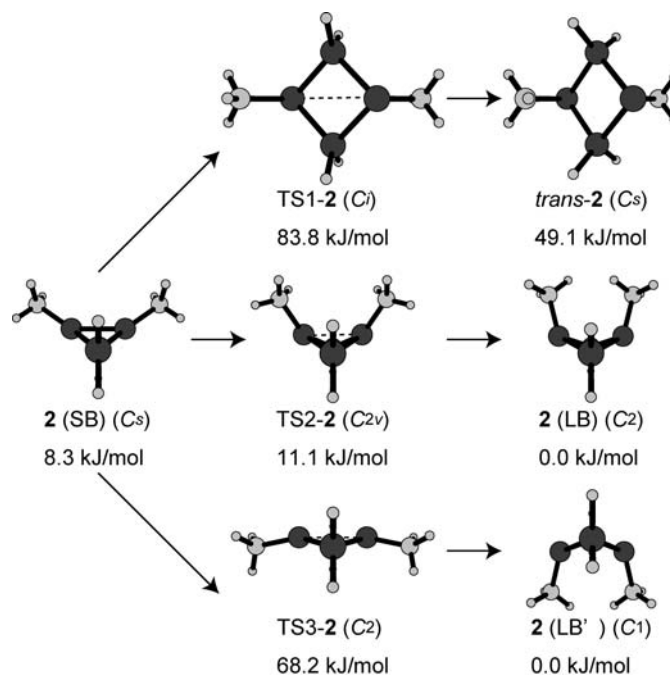


図3、**2**の *cis-trans* 異性化経路、架橋結合長異性化経路、および骨格反転経路のエンタルピー変化 (UB3LYP/6-31G**, 273.15 K)

(240 次元の超空間における 1 次鞍点) が得られた (図4参照)。その中で最も安定な TS について IRC を計算したところ、活性化エンタルピーは 0°Cにおいて 31.5 kJ/mol (7.5 kcal/mol) と、実測値 (6.67±0.18 kcal/mol)⁵との良い対応が得られた (図5参照)。ビシクロ [1,1,0] テトラシラン *cyc*-(SiR₂-SiR'-SiR₂-SiR')において、橋頭位の置換基 R'の立体的および電子

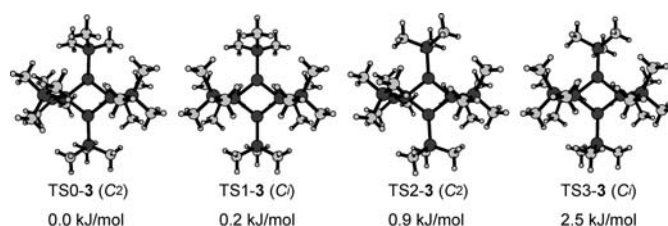


図4、ONIOM法 (B3LYP:UFF)により求めた **3**の組成の骨格反転 TS (B3LYP/6-311+G** for Si and UFF for CH₃)

的効果が LB と SB の相対安定性を決定することは知られていたが^{2,3}、本研究では LB と SB の相対安定性に依存して骨格反転機構も変化することを明らかにすることができた。

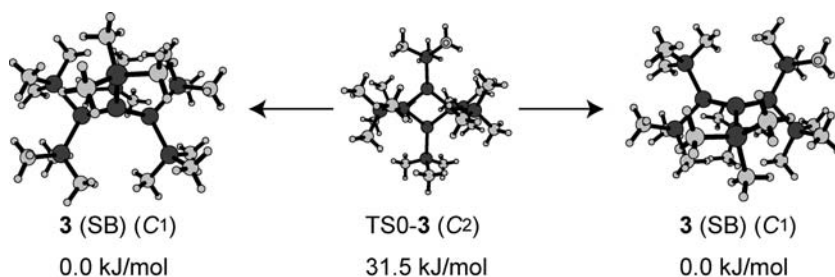


図5、ONIOM法 (B3LYP:UFF)により求めた **3**の骨格反転経路のエンタルピー変化 (B3LYP/6-311+G** for Si and UFF for CH₃, 273.15 K)

【参考文献】

- (1) Dabisch, T.; Schoeller, W. W. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 896.
- (2) Boatz, J. A.; Gordon, M. S. *Organometallics* **1996**, 15, 2118.
- (3) Koch, R.; Bruhn, T.; Weidenbruch, M. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2004**, 680, 91.
- (4) Kira, M.; Iwamoto, T.; Kabuto, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 10303.
- (5) Ueba-Ohshima, K.; Iwamoto, T.; Kira, M. *Organometallics* **2008**, 27, 320.
- (6) Ohno, K.; Maeda, S. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 384, 277.
- (7) Svensson, M.; Humbel, S.; Froese, R. D. J.; Matsubara, T.; Sieber, S.; Morokuma, K. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 19357.
- (8) Maeda, S.; Ohno, K. *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 13168.