

シラシクロブテンの熱異性化反応に関する理論的研究

(九大先導研¹, 倉敷芸科大²)○堀一則¹, 塩田淑仁¹, 仲章伸², 石川満夫², 吉澤一成¹

【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つのシラシクロブテンに関する反応を報告している[1]。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基本骨格が変化するという非常に特異的な反応である。この反応は、まず開環反応により Si-C 二重結合を含むシラブ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[2][3]が駆動力となり、異性化反応が進行すると考えられている。しかし、なぜ2位と3位の置換基の違いにより最終生成物が異なるかは未だ解明されていない。我々は今までの研究から、反応(B)についての反応経路を明らかにしてきた[4]。本研究では、図1の反応(A)と(C)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。

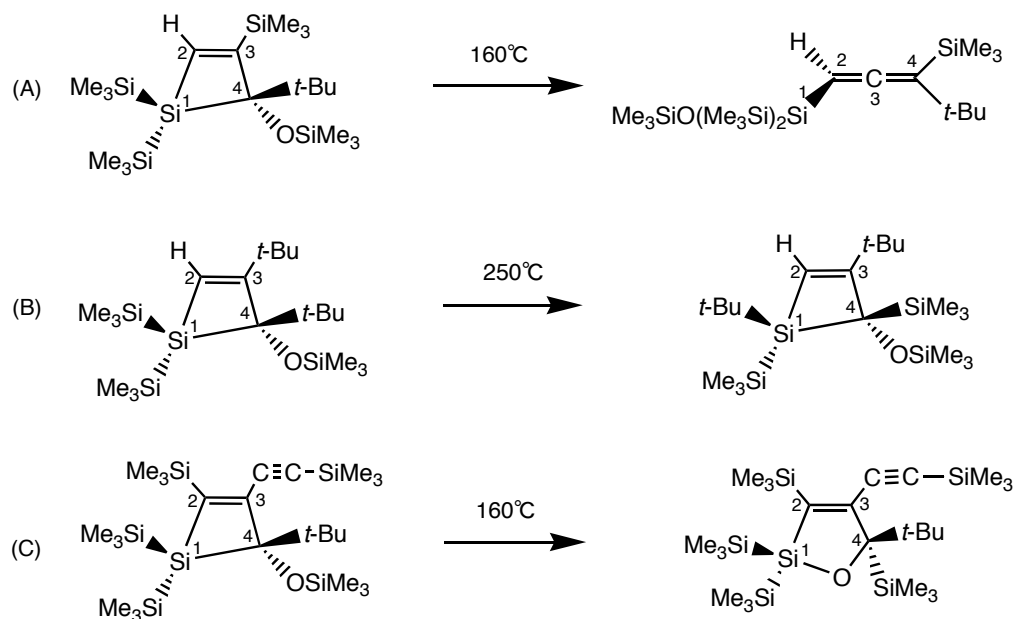


図1. シラシクロブテンの熱異性化反応の反応例

【計算方法】計算方法に B3LYP 法、基底関数に 6-31G*、計算プログラムには Gaussian03 を用いた。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。総電荷は0、スピン多重度は原則として一重項状態を考慮した。

【結果および考察】量子化学計算の結果からそれぞれの反応機構が求められた。まず、反応(A)は、開環反応、シリルアレンの生成の二段階を経由して反応することが解明された。活性化エネルギーは開環反応では 28.5 kcal/mol、シリルアレンの生成段階では 23.4 kcal/mol であった。律速段階は第一段階の開環反応であることが明らかとなった。一方、反応(C)は開環反応、五員環中間体の生成、最終生成物の生成の三段階を経由して反応することが明らかとなった。活性化エネルギーは開環反応では 28.4 kcal/mol、五員環中間体の生成段階では 20.1 kcal/mol、最終生成物の生成段階では 1.4 kcal/mol であった。律速段階は反応(A)と同様に、開環反応であった。したがって、反応(A)は開環反応から OSiMe₃ 基が転位すると同時に、3位の SiMe₃ 基が転位し最終生成物を生成するが、反応(C)は OSiMe₃ 基が転位した後、五員環中間体を経由して、最終生成物を生成することが解明された。

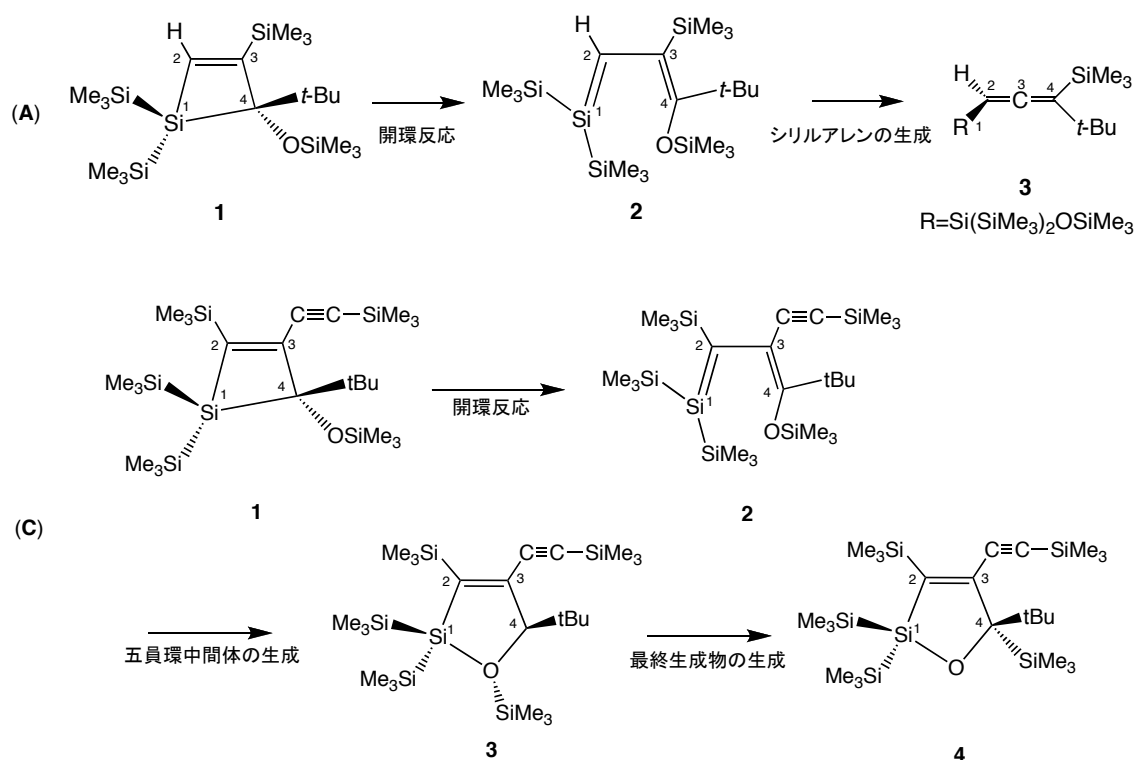


図2. 量子化学計算によって解明されたシラシクロブテンの反応経路

【参考文献】

- [1] Naka, A.; Ohnishi, H.; Miyahara, I.; Hirotsu, K.; Shiota, Y.; Yoshizawa, K.; Ishikawa, M. *Organometallics* **2004**, *23*, 4277.
- [2] Gusel'nikov, L. E. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *244*, 149.
- [3] Mohseni-Ala, J.; Auner, N. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 4677.
- [4] Shiota, Y.; Yasunaga, M.; Naka, A.; Ishikawa, M.; Yoshizawa, K. *Organometallics* **2004**, *23*, 4744.