

3P114

シラシクロブテンの熱異性化反応に関する理論的解析

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

【緒言】 Si-C 二重結合や Si-Si 二重結合を含む化合物は不安定な中間体として知られており、合成単離することは不可能だと考えられてきた。しかし、1980 年代に West や Brook らによって Si-C 二重結合を含む化合物が合成され[1][2]、不飽和有機ケイ素化合物に関する研究が現在に至るまで活発に行われている。Si-C 二重結合を含むシレン化合物を用いた反応例の一つとして、シラシクロブテンの熱異性化反応が報告されている。シラシクロブテンは開環反応によって中間体であるシラプタジエンになると考えられている(図 1)。そして、このシラプタジエンに含まれる不安定な Si-C 二重結合が反応の駆動力となり、反応が進行する。

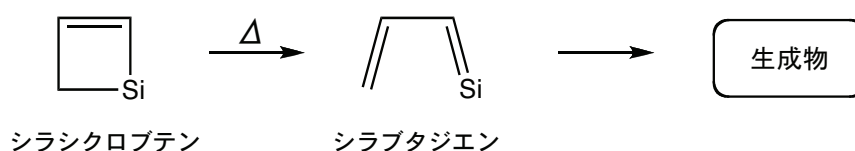
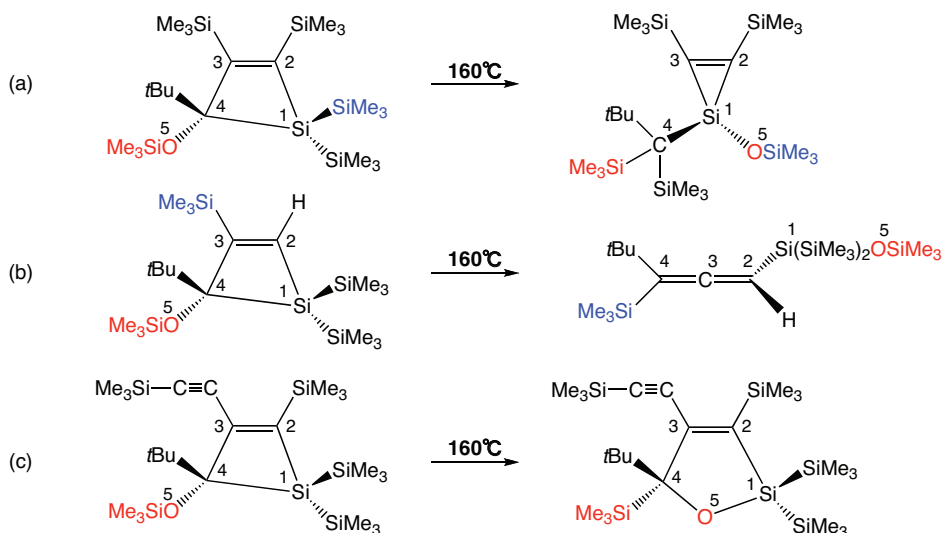


図 1. シラシクロブテンの開環反応

石川らによって、スキーム 1 に示すシラシクロブテンの熱異性化反応が報告されている[3][4]。反応の温度条件は同じで、出発物質は類似した構造である。しかし、四員環骨格の C(2)、C(3)に結合している置換基が異なることにより最終生成物が異なる。この置換基の違いが反応に及ぼす詳しいメカニズムは未だ解明されていない。そこで本研究では、未だ反応機構が明らかとなっていない三員環を生成する反応(a)に着目し、その反応機構について理論的解析を行った。

スキーム 1



【計算方法】構造最適化、振動解析には密度汎関数法の一つである B3LYP 法を用い、一点計算には MRMP2 法を用いてエネルギーを算出した。基底関数は 6-31G* とし、総電荷は 0、スピン多重度は一重項とした。また、構造最適化、振動解析の計算プログラムには Gaussian03、MRMP2 法の一点計算には GAMESS を用いた。

【結果】図 2 に示すように 1 から 7 に至る反応機構は六段階であることが明らかとなった。まず第一段階では、Si(1)–C(4)結合の開裂が起こり、2 を生成する。第二段階では、Si(1)–O(5)結合を形成して 3 が生成する。第三段階では、O(5)上の SiMe₃基が C(4)上に転移することで 4 を生成する。第四段階では、Si(1)上の SiMe₃基が O(5)上に転移することによって 5 を生成する。第五段階では、C(4)–O(5)結合の開裂が起こり、6 を生成する。そして、第六段階では、Si(1)–C(4)結合を形成し 7 を生成する。その後は 7 の C(3)–C(4)結合が開裂し、Si(1)上の SiMe₃基が C(4)に転移することで三員環生成物である 8 となる。

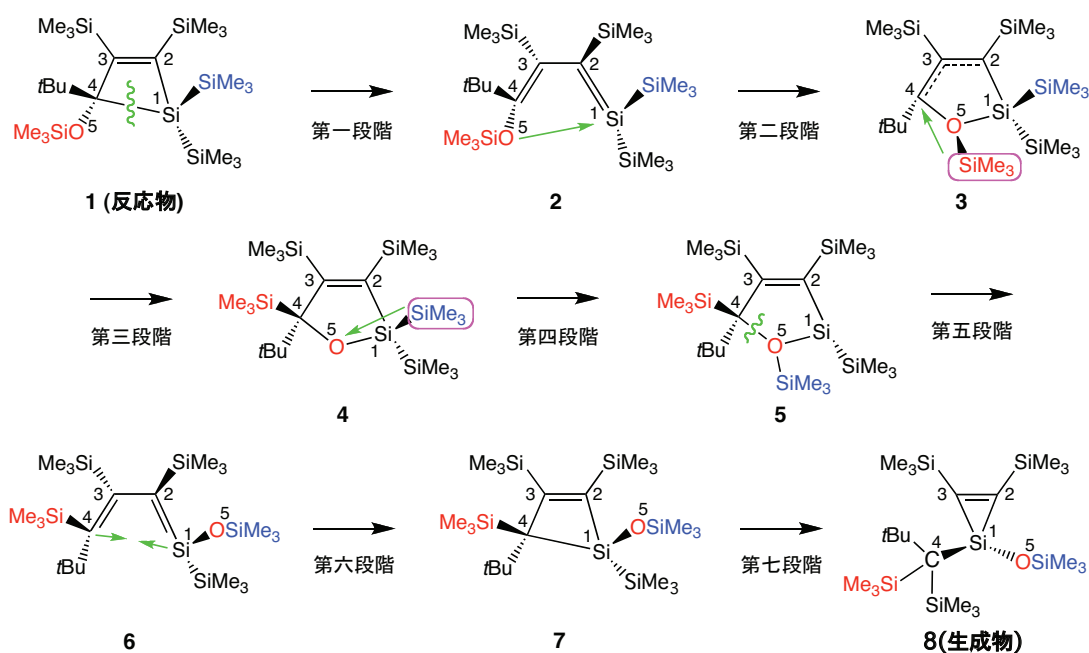


図 2. 三員環を生成する反応

【参考文献】 [1] West, R.; Fink, M. J.; Michl, J. *Science* **1981**, *214*, 1343.

[2] Brook, A. G.; Nyburg, S. C.; Abdesaken, F.; Gutekunst, B.; Gutekunst, G.; Krishna, R.; Kallury, M. R.; Poon, Y. C.; Chang, Y. M.; Winnie, W. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5667.

[3] Naka, A.; Ishikawa, M. *Organometallics* **2000**, *19*, 4921.

[4] Naka, A.; Motoike, S.; Senba, N.; Ohshita, J.; Kunai, A.; Yoshizawa, K.; Ishikawa, M. *Organometallics* **2008**, *27*, 2750.