

3P106

熱付加反応によるシラシクロプロペン生成機構に関する理論的研究
 (九大先導研¹, 倉敷芸科大²) ○近藤芳行¹, 塩田淑仁¹, 田中宏昌¹, 仲章伸², 石川満夫²,
 吉澤一成¹

【緒言】不安定な Si=C 結合を有するシレン化合物は、その反応性の高さから新規有機ケイ素化合物合成のための鍵中間体として利用されている。シレンを用いた反応例として、石川らは様々なアセチレンとアシルシランとの熱反応を報告している。この反応では、アシルシランがシレン(1)に異性化した後、シレンとアセチレンの反応によって四員環構造をもつシラシクロブテン中間体が得られる(図1)。シラシクロブテン中間体はアセチレンの置換基の種類に依存して、骨格構造の大きく異なる生成物を与える[1]。しかし、シラシクロプロペン(2)を生成する反応では、図1に示すようなシラシクロブテン中間体が確認されておらず、その反応機構は明らかではない[2]。

一方、2をブタジエン存在下で加熱することで、図2に示す反応が起こることも報告されている。これは反応過程でシリレン種が生成したことを示唆している。そこで本研究では、まずシレンがシリレンに異性化した後、アセチレンとの[2+1]付加環化によりシラシクロプロペンを生成する反応機構を提案し、密度汎関数法を用いて理論的に検討した。また、従来の反応例から考えられるシラシクロブテン中間体を經由する機構についても検討した。

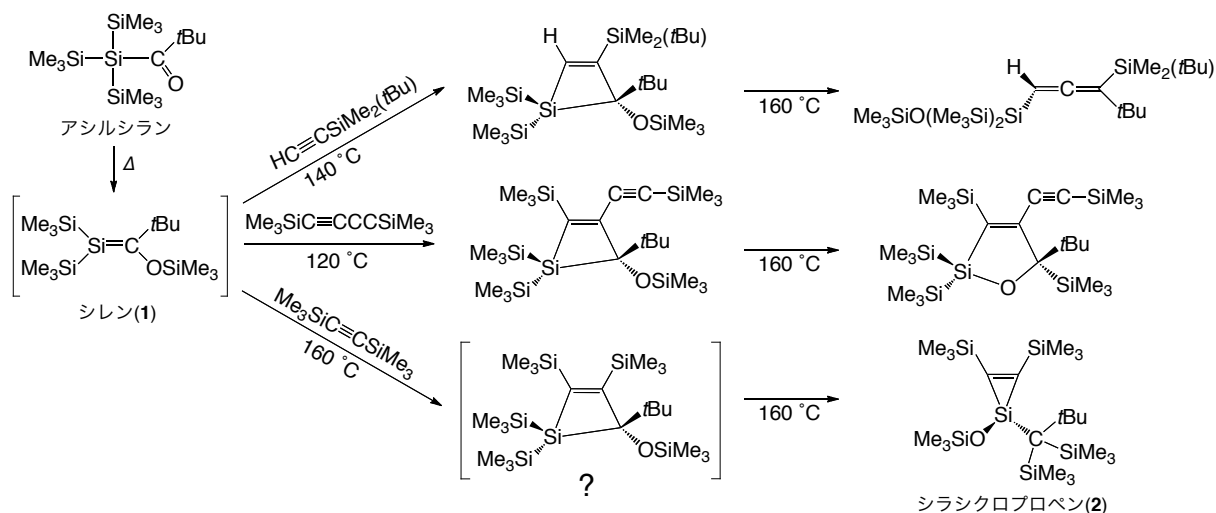


図1. アシルシランと置換基の異なるアセチレンの熱反応.

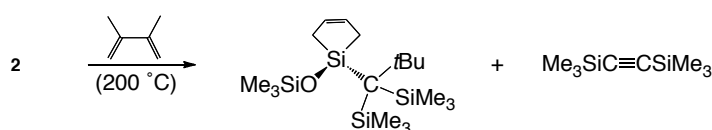


図2. 2とブタジエンの熱反応によるシリレン付加体の生成.

【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 法を用いた．基底関数は 6-31G*とし，総電荷は 0，スピン多重度は原則として閉殻一重項とし，必要な場合には開殻一重項も検討した．また，閉殻系だけでなく，開殻系も検討した．計算プログラムには Gaussian03 を用いた．

【結果】シレン(1)からシリレン(6)への異性化は図 3 に示すように四段階で進行する．はじめに，1 のシレン Si 上の SiMe₃ 基が隣接した C 上に転移し，4 を与える．次に，C 上の O が Si と結合した三員環中間体 5 が生じる．C-O 結合が開裂し，3 の異性体である 6 が得られる．最後に，Si 上の SiMe₃ 基が隣の C 上に転移し，シリレン(6)を与える．このシリレンはアセチレンと[2+1]の付加環化反応を起こし，最終生成物であるシラシクロプロペン(2)が得られる．シレン—シリレン異性化において，律速段階の活性化エネルギーは 31.1 kcal/mol であり，160 °C で起こる反応としてエネルギー的に妥当な経路といえる．

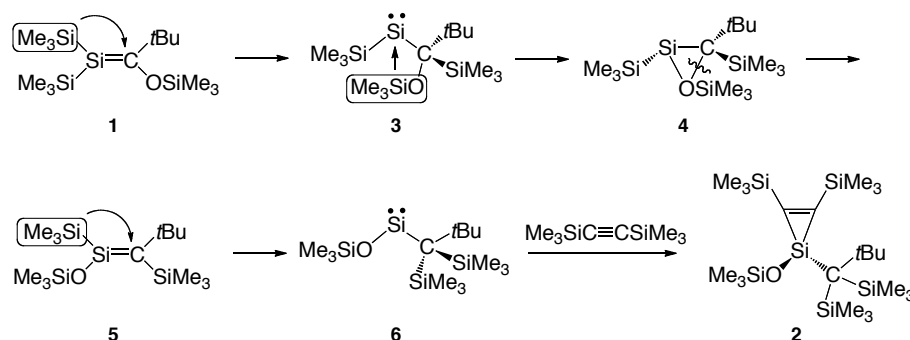


図 3. シレン—シリレン異性化を経由するシラシクロプロペン生成機構.

また，シラシクロブテンを生成する機構(図 4)を検討したところ，律速段階の活性化エネルギーが 28.1 kcal/mol であった．この値は図 3 に示した反応経路のそれに近く，2 の生成がシラシクロブテン中間体を経由している可能性も考えられる．そこで，シラシクロブテンからシラシクロプロペンに至る反応経路についても比較検討した．

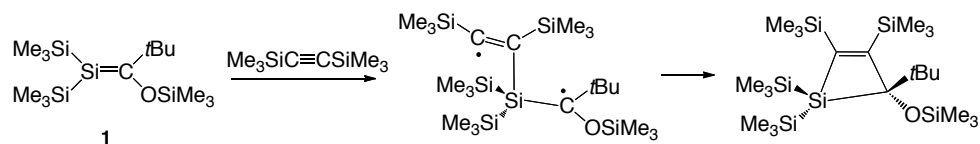


図 4. シラシクロブテンの生成機構.

【参考文献】[1]Naka, A.; Senba, N.; Motoike, S.; Fujimoto, H.; Miura, T.; Kobayashi, H.; Yoshizawa, K.; Ishikawa, M. *Organometallics* **2009**, *28*, 5641.

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