

## Si 原子上での求核置換反応に関する理論研究

(神奈川大理) ○渡邊慶市, 佐野晃平, 松原世明

【緒言】 これまで Si 原子については、多くの化学反応において、同族の C 原子とは異なる興味深い挙動が報告されてきた。Si 原子上での求核置換反応も例外ではない。最近、式(1)の Si 原子上での求核置換反応の量子化学計算が報告された<sup>1)</sup>。



この反応の Si 原子を C 原子に替えれば、よく知られた  $\text{S}_{\text{N}}2$  反応である。したがって、C 原子の場合、遷移状態  $[\text{Cl} \cdots \text{CR}_3 \cdots \text{Cl}]^-$  を経由し、一段階で反応は進行する。しかし、Si 原子の場合は、 $[\text{Cl} \cdots \text{SiR}_3 \cdots \text{Cl}]^-$  は遷移状態ではなく平衡構造として存在するため、C 原子の場合とは異なる反応機構をとる。このように、求核置換反応においても、Si 原子の場合は C 原子の場合とは異なる計算結果が得られている。しかし、その反応機構は十分に研究されているわけではない。そこで本研究では、Si 原子上での求核置換反応の新たな反応機構を量子化学計算によって探索した。

【計算方法】 式(1)の R=H および Me の場合について検討した。計算は、密度汎関数法(B3LYP)で、基底関数は cc-pVTZ を用いて行った。平衡構造および遷移状態を構造最適化し、考えられる反応経路のエネルギープロファイルを求めた。平衡構造および遷移状態は、振動数を計算し確認した。また、反応座標は、IRC 計算により確認した。熱力学的パラメータの計算は、振動数を用い、298.15 K で行った。全ての計算は、GAUSSIAN03 プログラムを用いて行った。

【結果と考察】 図 1 に、Cl<sup>-</sup> の  $\text{CH}_3\text{Cl}$  への求核攻撃による  $\text{S}_{\text{N}}2$  反応のエネルギープロファイルを示す。Cl<sup>-</sup> は、axial attack により C 原子を攻撃する。まず、クラスターを生成して安定化し、その後、遷移状態を経由し、反転して置換反応が起こる。

一方、図 2 に Cl<sup>-</sup> の  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  への求核攻撃による反応のエネルギープロファイルを示す。Si 原子の場合も C 原子の場合と同様に Cl<sup>-</sup> は axial attack(Path A)で Si 原子を攻撃し得る。ただし、文献 1)で報告された

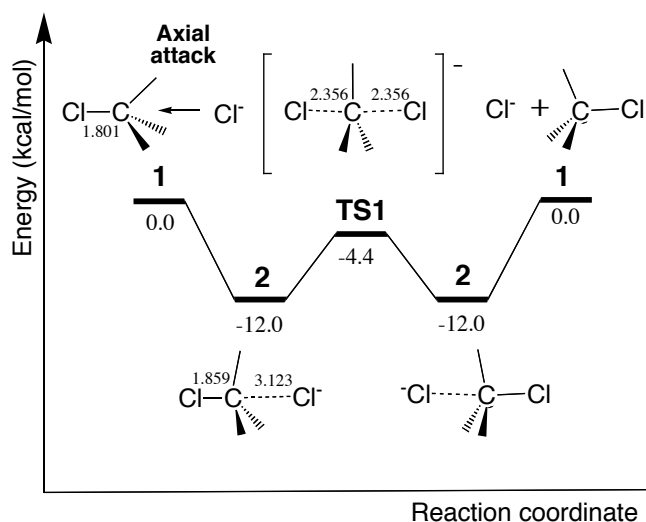


図 1.  $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}^-$   $\text{S}_{\text{N}}2$  反応の構造 (Å)とエネルギープロファイル

ように、 $[\text{Cl}\cdots\text{SiR}_3\cdots\text{Cl}]^-$  **2** は遷移状態ではなく、平衡構造として存在した。Si-Cl の距離は 2.370 Å であり、TBP 構造をとっている。**2** は出発物質の **1** と比べて、28.3 kcal/mol 安定だった。また、Si 原子の場合、axial attack 以外に equatorial attack(Path B)も存在することが分かった。この場合も、TBP 構造の **3** が平衡構造として存在するが、2つの Cl は axial 位と equatorial 位に位置している。**3** における 2つの Cl の結合エネルギーは、axial 位の方が小さいことが分かった。このことは、Si-Cl の距離や bond population にも反映されていた。したがって、もともと存在していた axial 位の Cl が脱離するため置換反応が起こる。ただし、equatorial attack の場合、axial attack とは異なり反転は起こらない。また、**3** は出発物質の **1** と比べて、12.5 kcal/mol 安定だった。このことから、置換反応は、熱的に安定な **2** を経由せず、**3** を経由する **1**→**3**→**1** の経路で進行すると考えられる。

また、**3** は、**2** から Cl の分子内移動によっても生成することが分かった。**2** から **3** への構造変化には、Berry pseudorotation による経路も考えられるが、この経路は存在しないことが分かった。しかし、**3** における 2つの Cl は Berry pseudorotation によって入れ替わることができることが分かった。当日は、R=Me の場合の結果と合わせ、上記の新たに見つけた反応経路について報告する。

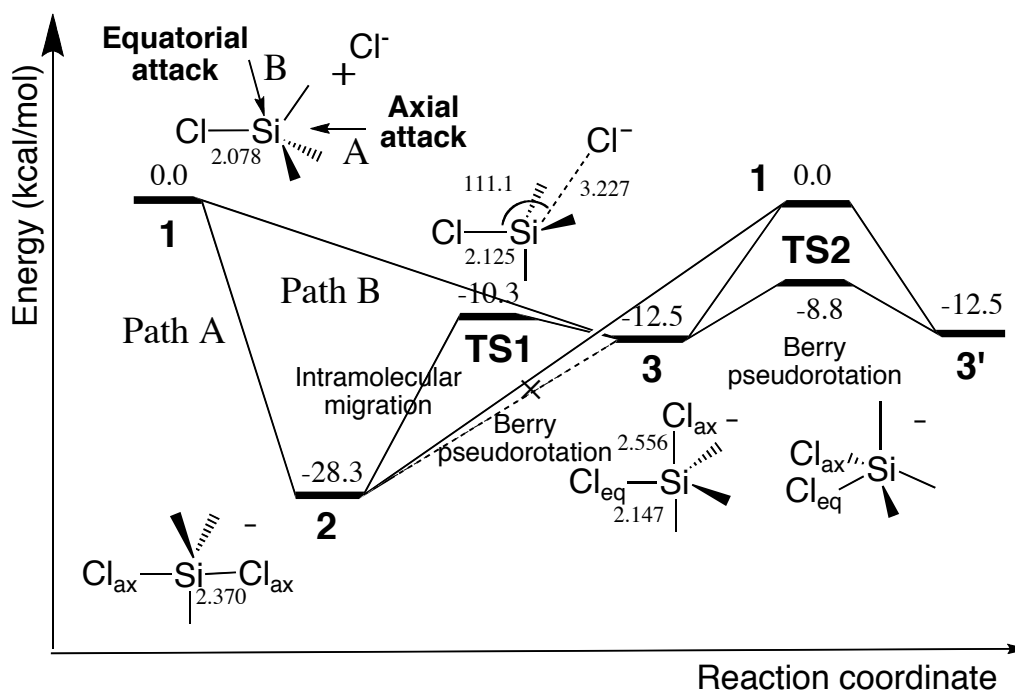


図 2.  $\text{SiH}_3\text{Cl} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{SiH}_3\text{Cl} + \text{Cl}^-$  置換反応の構造(Å&degree)とエネルギープロフィール

#### 【参考文献】

- 1) A. P. Bento, F. M. Bickelhaupt, *J. Org. Chem.*, **72**, 2201-2207 (2007).