

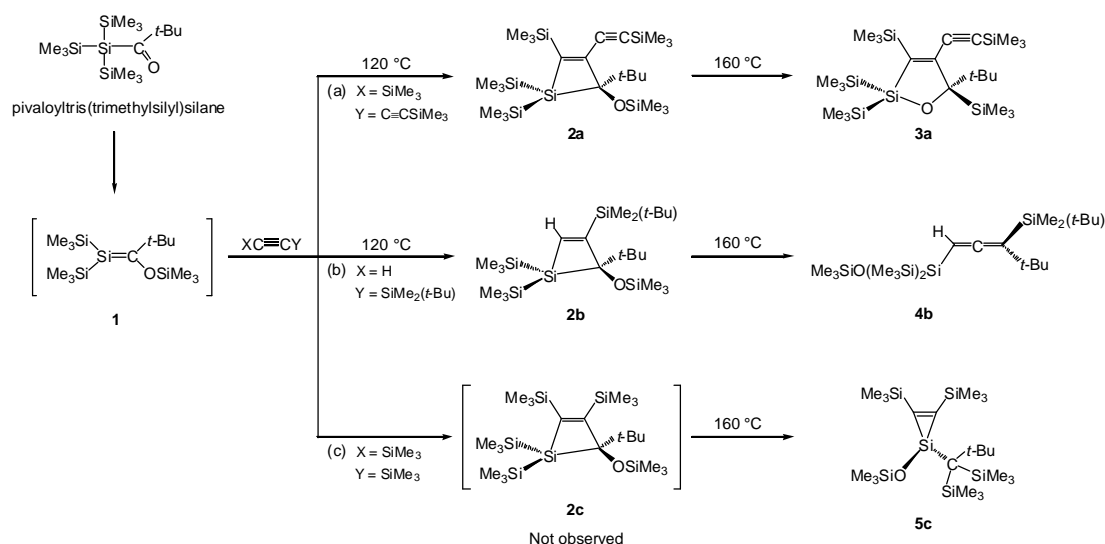
シレンとアルキンの熱反応における置換基依存性に関する理論的研究

(九大先導研¹・倉敷芸科大生命科学²)田中宏昌¹・塩田 淑仁¹・堀 一則¹・仲 章伸²・石川満夫²・吉澤一成¹

Theoretical Study on Substituent Effects in Thermal Reactions of a Silene with Alkynes

(IMCE, Kyushu Univ.¹, Kurashiki Univ. of Science and the Arts²)Hiromasa Tanaka¹, Yoshihito Shiota¹, Kazunori Hori¹, Akinobu Naka², Mitsuo Ishikawa², Kazunari Yoshizawa¹

【序論】 Si=C 結合を有するシレン化合物は C=C 結合と比べて弱い π 結合エネルギーをもつため反応性が高く、種々の有機ケイ素化合物合成において鍵中間体として利用されている。石川および仲は、ピバロイルトリス(トリメチルシリル)シランの熱異性化反応により生じたシレン **1** をケイ素置換アルキンと反応させることでシラシクロブテン **2** を得た。 **2** の反応性はアルキン上の置換基に依存し、加熱によりオキサシラシクロペンテン **3a** およびアレン **4b** を最終生成物として与えた。¹ **1** とアルキンの反応はほとんどの場合単離可能な **2** を与えるが、シラシクロプロペン **5c** 生成過程においてのみ対応する **2c** が観測されなかった。この顕著な置換基依存性を理解するには、最終生成物生成のみではなく **2** の生成機構を明らかにすることが必要である。本研究では、**1** と各アルキンとの反応機構を量子化学計算を用いて明らかにし、アルキン上の置換基が反応性におよぼす影響について検討した。



【計算手法】 計算には Gaussian 03 プログラムを用い、計算理論に密度汎関数法の B3LYP を選んだ。基底関数について、構造最適化および振動解析には 6-31G* を、エネルギー計算のための一点計算に 6-311+G** を用いた。エネルギープロファイルは反応温度 (120 もしくは 160 °C) を考慮しギブス自由エネルギーで評価した。

【計算結果】 2a および 3a 生成反応におけるエネルギープロファイルと中間体および遷移状態の構造を図 1 および 2 に示す．1 とアルキンの反応はピラジカル中間体 6a の生成で始まる．生成した Si-C 結合を軸としてアルキンユニットが回転し，ラジカルカップリングすることで 2a が得られる．2a 生成は発熱的に進行し，それに至る活性化エネルギーの計算値も反応温度から妥当な大きさである．

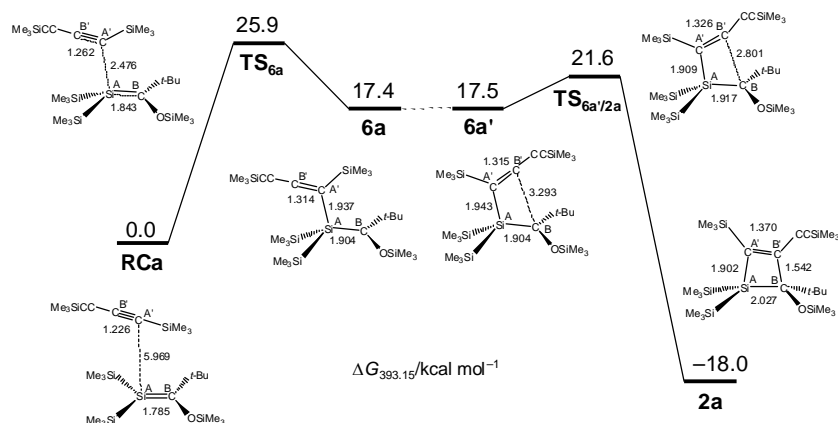


図 1. シラシクロブテン 2a 生成反応のエネルギープロファイル．

後半の反応では 2a の Si-C 結合が開裂してシラブタジエン 7a が生成する．次に 7a の O 原子が Si^A を攻撃して 5 員環を形成すると同時に O 原子上の SiMe₃ 基が C^B へ転位し，3a を与える．Intrinsic reaction coordinate (IRC) 計算から 5 員環形成と SiMe₃ 転位は中間体を経ずに一段階で進行することがわかった．置換基の違いが大きな差を生む反応ステップはピラジカル 6 の生成とシラブタジエンから最終生成物に至る過程であり，特に 6 の相対的安定性が反応機構そのものに大きく影響する．置換基依存性に関する詳細は当日議論する．

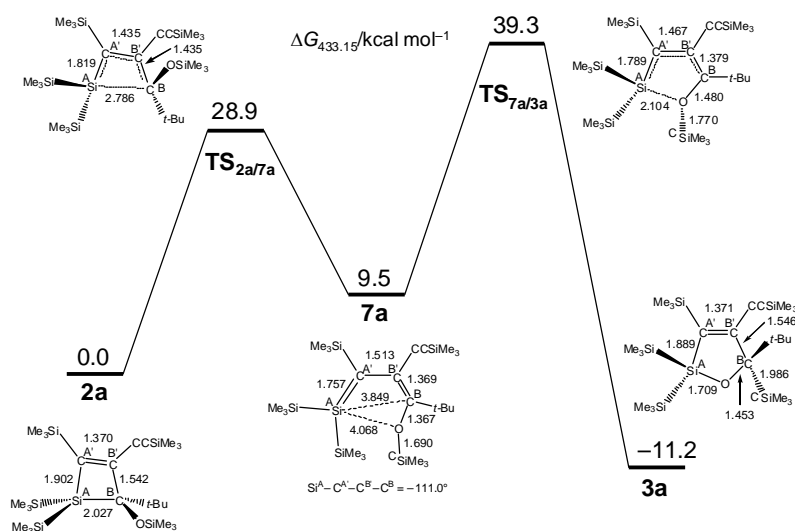


図 1. オキサシラシクロペンテン 3a 生成反応のエネルギープロファイル．

(1) (a) Naka and Ishikawa, *J. Organomet. Chem.*, **611**, 248 (2000). (b) Naka and Ishikawa, *Organometallics*, **19**, 4921 (2000). (c) Naka and Ishikawa, *Chem. Lett.*, 364 (2002).