

2P-102

ジシラシクロブテン類の有機小分子挿入反応の量子化学的解明

(東京工業大学¹, 倉敷芸術科学大学², 長崎総合科学大学³) 林 慶浩¹, 大津 駿¹,
山田 亮¹, 棗田 貴文¹, 石川 満夫², 山邊 時雄³, 川内 進¹

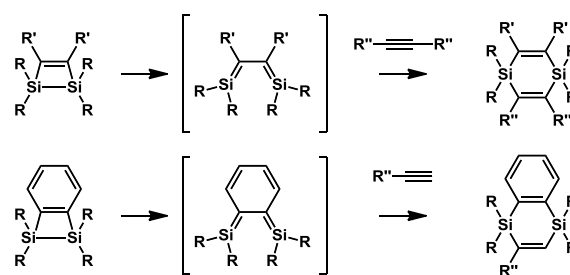
Quantum chemical study of small organic molecules insertion reaction to disilacyclobutens

(Tokyo Tech.¹, Kurashiki Univ. Sci. Arts², Nagasaki Inst. App. Sci.³)

Yoshihiro Hayashi¹, Shun Otsu¹, Ryo Yamada¹, Takafumi Natsumeda¹, Mitsuo Ishikawa²,
Tokio Yamabe³, Susumu Kawauchi¹

【序論】

Scheme 1 に示したようにジシラシクロブテンはアセチレンと 225 °C、18 時間、収率 31% で反応し、ジシラシクロヘキサジエンを与え[1]、ベンゾジシラシクロブテンもアセチレンと 250 °C、24 時間、収率 67-89% で反応し、ベンゾジシラシクロヘキサジエンを与える事が知られている[2]。これらの反応



機構は、それぞれ開環体である 1,3-ジシラシクロブタジエン、オルトキノジシラン中間体を生じた後、Diels-Alder 反応によって生成物を与えると考えられてきた。この反応機構について吉澤らによる理論計算が報告されている[3]。計算結果はジシラシクロブテンとアセチレンの反応の活性化エネルギーが 46.7 kcal/mol であるのに対し、ベンゾジシラシクロブテンとアセチレンの反応の活性化エネルギーは 64.3 kcal/mol であった。両者の差は大きく、実験的には似た反応性を持つという報告と矛盾しており、Diels-Alder 反応とは異なる反応機構により反応が進行している可能性が示唆される。本研究では量子化学計算により、以上の反応について Diels-Alder 反応とは異なる反応機構を探索したので報告する。

【計算方法】

計算モデルとして、Scheme 1 の R をメチル基としたジシラシクロブテン(1)、ベンゾジシラシクロブテン(2)を用い、アセチレンとの反応を探索した。計算手法には代表的密度汎関数法、B3LYP, CAM-B3LYP, ωB97X-D の 3 種類を用い、基底関数は 6-311G(d,p)を用いた。安定構造と遷移状態構造の最適化構造について振動計算を実行し、安定構造は虚の振動モードがないこと、遷移状態構造は反応座標に対応した唯一の虚の振動モードを持つ事により確認した。また、それぞれの構造について波動関数の安定性を確認し、不安定性を持つ場合は broken-symmetry 法を用いた計算により、一重項ビラジカル状態での構造最適化計算を行った。電子密度解析には Natural Population Analysis を用いた。プログラムは Gaussian 09 を用いた。

【結果と考察】

以下に ω B97X-D を用いた結果を中心に述べる。

まず、**1** と **2** がそれぞれ開環体 (**1a**, **2a**) となり、Diels-Alder 反応によって生成物 (**1b**, **2b**) を与える経路を探索した。(Figure 1) ただし **2a** にアセチレンが付加する遷移状態 (**TS-2b**) は ω B97X-D と CAM-B3LYP では得られず、B3LYP でのみ見つかった。この経路の活性化エネルギーは **1** では 53.49 kcal/mol、**2** では 70.90 kcal/mol であった。特記すべき点は、開環体 **2a** の波動関数は不安定性を持つ事である。そのため開殻計算を行ったところ一重項ビラジカル状態が安定となった。これは **2a**

では π 共役が伸びることによる安定化よりもベンゼン環がひずむことによる芳香族性の不安定化が大きいと考えられる。

次に **2** から一重項ビラジカル開環体 (**2c**) を経て、片方のケイ素へアセチレンが付加し (**2d**) となり閉環して **2b** を与える経路を探索した。**2c** は **2a** に比べて 12.97 kcal/mol 安定であった。この経路の活性化エネルギーは 58.29 kcal/mol であり、これは Diels-Alder 反応より 12.61 kcal/mol 低かった。

これらの反応経路では依然反応障壁が高いため、閉環体のまま反応する経路を探索したところ、これまで報告されていない新規反応機構を見出した。この反応経路では Si-Si 結合へアセチレンが直接挿入 (**TS1-1e**, **TS1-2e**) して 5 員環構造 (**TS2-1e**, **TS2-2e**) を形成し、6 員環構造 (**1e**, **2e**) へ転位した後、さらに転移 (**TS3-1e**, **TS3-2e**) して **2b** を与える。この経路の活性化エネルギーは **1** と **2** どちらの場合も 32 kcal/mol の同様の値であった。いずれも開環体を生じる経路に比べて障壁が大きく低下している。このことは **1** と **2** の実験結果にも合致する。さらに、**TS1-1e**, **TS1-2e** ではアセチレンはトランス-ベント構造をとり負電荷 (-0.474e) をもつため、この反応機構は電荷移動が駆動力であると言える。

【参考文献】

- [1] T. J. Barton and J. A. Kilgour, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 7746-7751
- [2] M. Ishikawa *et al.*, *Organometallics* **1991**, 10, 3173-3176
- [3] K. Yoshizawa *et al.*, *Organometallics* **1999**, 18, 4637-4645

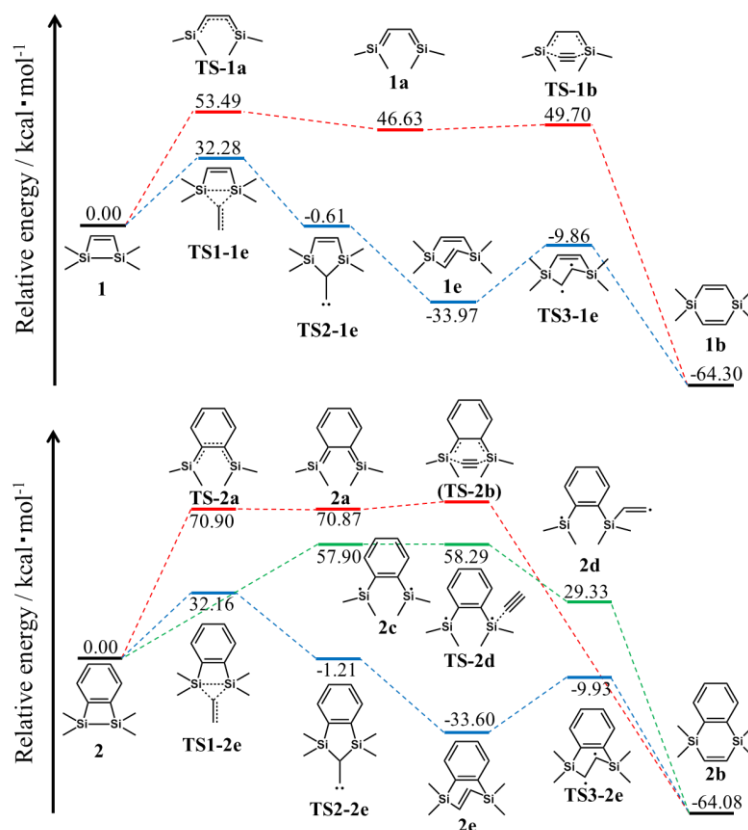


Figure 1 Energy profile for the reaction of disilacyclobutene and benzodisilacyclobutene with acetylene in ω B97X-D/6-311G(d,p)