

1P084

三次元シロキサン化合物の分子内反応に関する量子化学反応計算

¹群馬大院・理工, ²三菱マテリアル株式会社
○斉藤良佑¹, 工藤貴子¹, 駒田紀一² 花上康宏²

Quantum chemical calculations for the intramolecular reactions of the 3-dimensional siloxane compounds

○Ryosuke Saito¹, Takako Kudo¹, Norikazu Komada², Yasuhiro Hanaue²

¹*Division of Pure and Applied Science, Graduate School of Science and Technology, Gunma University, Japan*

²*Mitsubishi Materials Corporation, Japan*

【Abstract】 In order to characterize the siloxane compounds with cage structure (3-dimensional siloxane compounds) compared with the siloxanes with the 1-dimensional (chain) or 2-dimensional (ring) structure, intramolecular dehydrogenation and dehydration reactions of Model A (Fig.1) are investigated by ab initio molecular orbital calculations. Also, this study was carried out to explore the cause of an accident of explosion at Yokkaichi plant belonging to Mitsubishi Materials on January 9th, 2014.



Fig.1 The molecular Structure of ModelA

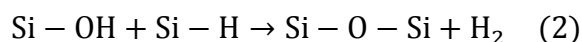
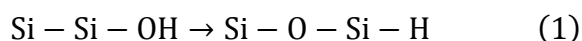
【序】

複数の OH 基を持つ三次元のかご状シロキサンの反応の特徴を明らかにするため、鎖状あるいは環状のシロキサンと比較しつつ、モデル分子を用いて主に分子内水素脱離反応について分子軌道計算により調査した。尚、本研究は 2014 年 1 月 9 日に三菱マテリアル株式会社四日市工場において発生した爆発火災事故の原因解明を目的とする同社との共同研究の一環である。

【方法(実験・理論)】

化合物の構造最適化とエネルギー計算は、HF および MP2 レベルで、基底関数として 6-31G* を使用して行った。プログラムには gaussian09 を用いた。

Si-OH が酸化剤となって起こる水素発生反応機構は、以下に示した反応式によっておこると推定されている[1]。そこで Model A 分子内でこれらの反応経路を調べた。



【結果・考察】

ModelA 分子においては複数の異なる水素脱離の反応経路が考えられる。そのうち

代表的な2つの反応経路 (i), (ii) の分子構造の変化とポテンシャルエネルギーの推移を図2に示した。これらはいずれも大きな発熱反応で爆発現象に対応している。反応経路(i)と(ii)のどちらにおいても、TS2において水素結合が確認できる。(ii)の経路で得られている水素結合距離が(i)のものにくらべて短いために、大きな安定化を起していることが推定できる。このように、脱離する水素原子の位置によって形成される水素結合が異なり、それがポテンシャルエネルギーに反映されることがわかった。

また、鎖状・環状のシロキサン分子における水素脱離反応についても調査した結果、この三次元シロキサン化合物の反応の特徴としては、分子内に水素結合を作り出せる置換基 (OH 基) が存在していれば、シロキサン骨格の柔軟性を利用し、構造を変化させてエネルギー的に有利な経路を取ることがわかった。当日はこれらの詳しい解析結果、Model 分子の異性体における反応や、水分子の反応に及ぼす影響についても発表する予定である。

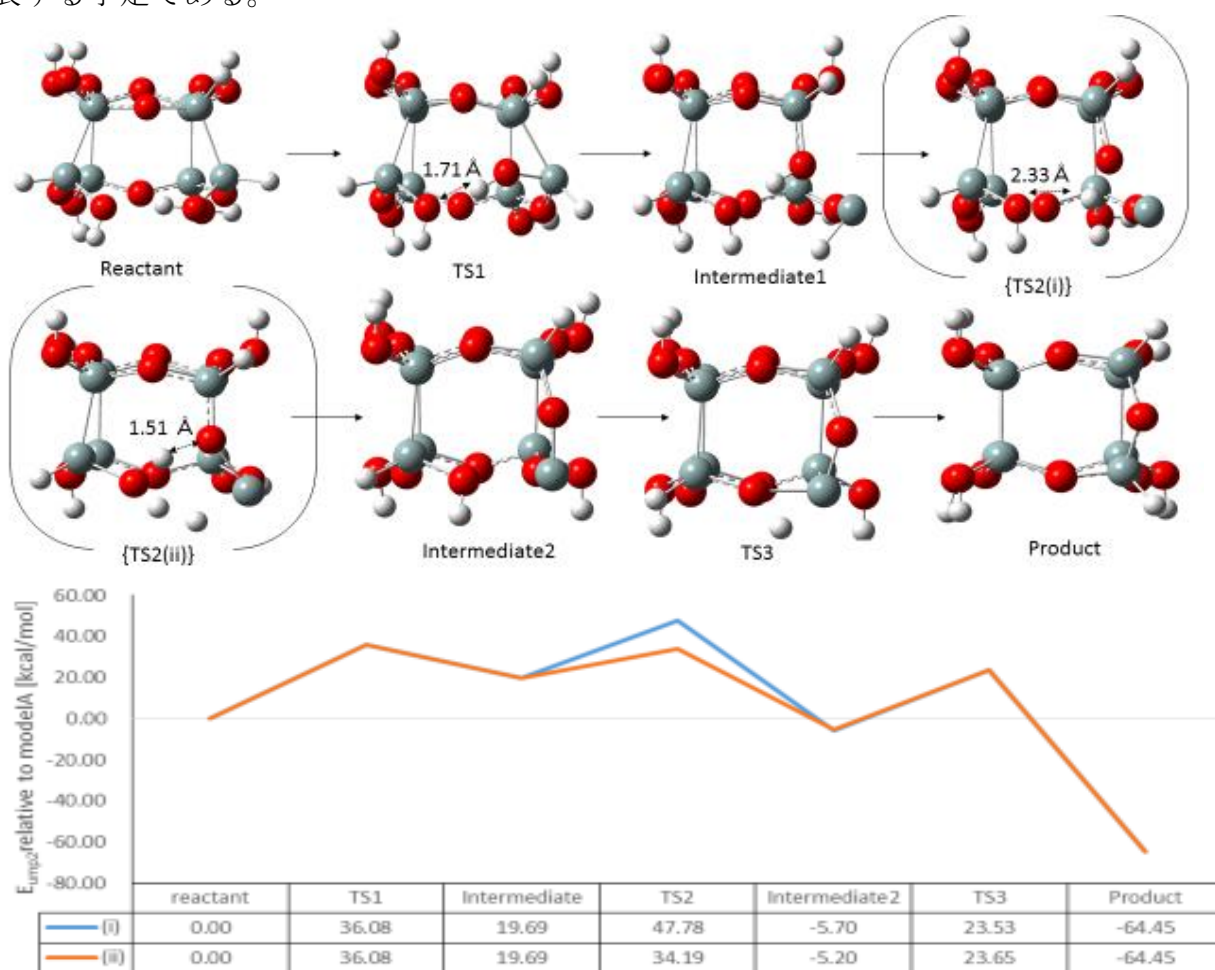


Fig.2 The optimized structure of some stationary points and change of the potential energy for the dehydrogenation reaction paths ((i) and (ii)) of Model A

【参考文献】

[1] 花上 康宏、林田 周平、竹末 久幸(三菱マテリアル株式会社)、「多結晶シリコン製造プロセスにおけるクロロシランポリマー類の生成とその爆発危険性」、第19回ケイ素化学協会シンポジウム、要旨集 p15-16 (滋賀、2015年10月23日)