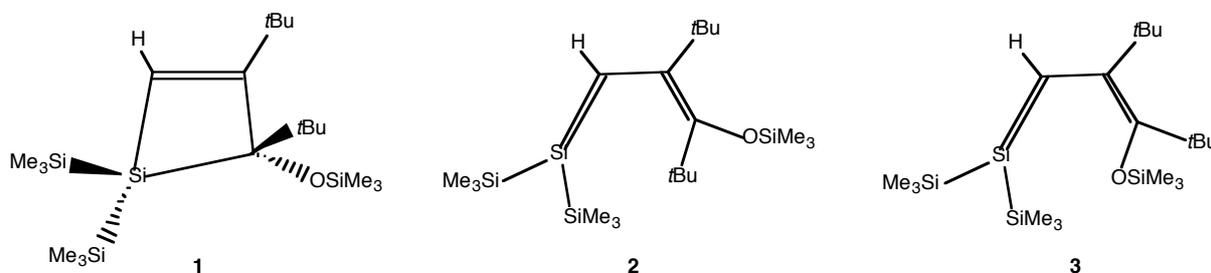


## 4Pp024 シラシクロブテンの開環反応に関する理論的研究

(九大先導研・倉敷芸科大) ○安永真・塩田淑仁・  
蒲池高志・仲章伸・石川満夫・吉澤一成

【序】シラシクロブテンは熱反応で開環反応を起こし、炭素-ケイ素二重結合を含む不安定中間体を生じる。その際、4員環の開裂のしかたによりシラシクロブテン(1)は2種類の間mediate(2、3)を生じる(スキーム1)。しかし、メタノール封管中の実験(160℃)では2に由来する生成物のみが報告されている。本研究では、密度汎関数理論を用いてシラシクロブテンの開環反応について考察し、開環反応の選択性を遷移状態の考察により明らかにした。さらに、中間体の炭素-ケイ素二重結合へのメタノール付加反応も解析した。

スキーム1



【計算方法】計算方法はB3LYP法、基底関数は6-31G\*基底を用いた。反応物、遷移状態、中間生成物及び生成物の構造最適化を実行した。安定構造、および遷移状態の構造を最適化した後に振動解析を行い、安定構造、遷移状態であることを確認した。計算プログラムにはGAUSSIAN98プログラムを用いた。

【結果及び考察】1の開環反応は立体障壁のため反旋で進行するのは不可能であるため、同旋で進行する経路のみを考えた。図1に示すエネルギーダイアグラムのように、シラシクロブテンの開環反応の活性化エネルギーは*t*Bu基がトランス位になる反応経路では21.2 kcal/molであるのに対して、*t*Bu基がシス位になる反応経路では36.8 kcal/molとなり、前者のほうが15.6 kcal/mol有利であることが明らかとなった。また、2と3のポテンシャルエネルギーの差はあまりないことから、1と中間体が熱的な平衡状態に達しているならば2と3が同程度存在する可能性がある。しかし、160℃の条件では3に対応する生成物は得られていないので、3に較べてエネルギー的に有利な2のみが発生し、それがメタノールと反応して、上述のような実験結果になると考えられる。いっぽう、実験条件を不活性ガス中で190℃の条件で行うと、炭素上のSiMeO基がケイ素上に転移した副生成物が得られるようになる。立体化学的にSiMeO基を外側にもつ2からはそのような転位は不可能であると考

えられるので、この場合には開環反応でエネルギー的に不利な経路を通過して **3** ができていると推測される。

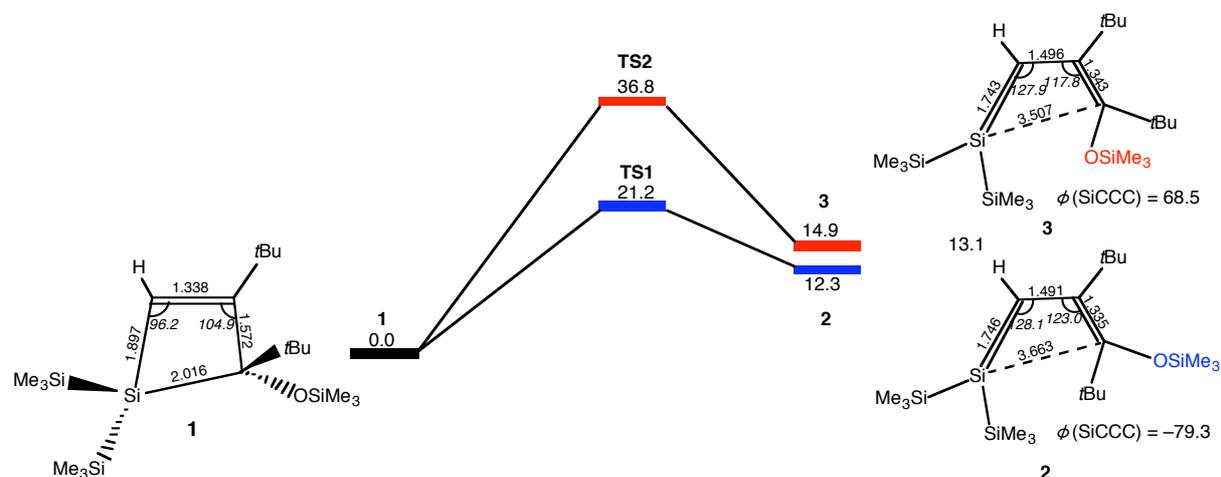


図1 開環反応のエネルギーダイアグラム

図2に中間体 **2** 及び **3** に対するメタノールの付加反応の結果を示す。**2** に対するメタノールの付加反応では活性化エネルギー10.1 kcal/mol と小さく、反応熱は 55.0 kcal/mol と大きい。そのため、**2** はメタノールの存在下では速やかに反応すると考えられる。**3** についても **2** の場合と同様の結果がえられ、活性化エネルギーと反応熱は2つの中間体でほとんど差がないということが明らかとなった。つまり、最初の開環反応が律速段階であり、その中間体の選択性が生成物比を決定している。他のシラシクロブテンでも同様の解析を行った。詳細は当日発表する。

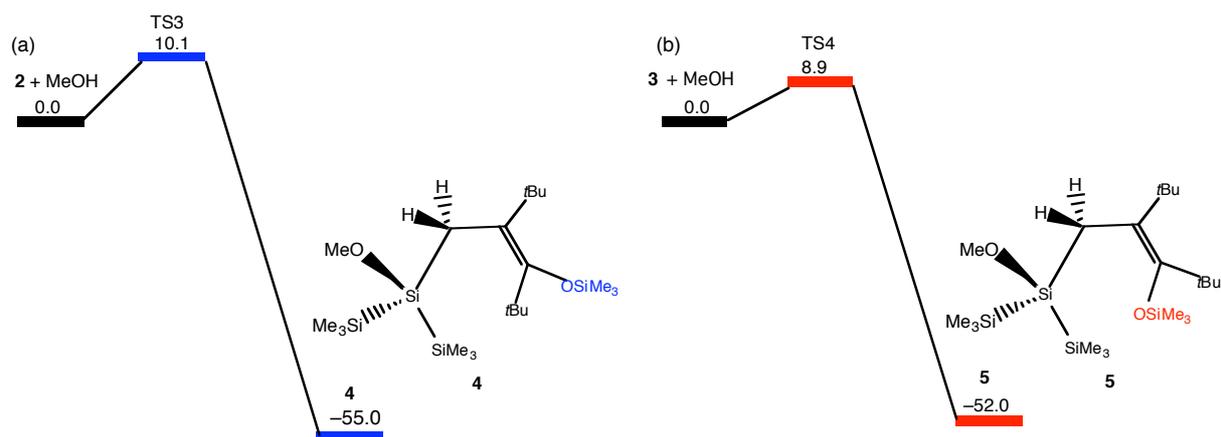


図2 メタノール付加反応のエネルギーダイアグラム

### 【参考文献】

- Naka, A.; Ikadai, J.; Motoike, S.; Yoshizawa, K.; Kondo, Y.; Kang, S-Y.; Ishikawa, M. *Organometallics* **2002**, *21*, 2033.  
 Yoshizawa, K.; Kondo, Y.; Kang, S-Y.; Naka, A.; Ishikawa, M. *Organometallics* **2002**, *21*, 3271.