

4P122 ヘテロ原子を含むケイ素環状化合物の分解反応の *ab initio* 分子軌道計算による研究

(群馬大院工) 根川岳之, 工藤貴子

【はじめに】ヘテロ原子を含むケイ素の環状化合物 (Si_nGe , Si_nC , Si_nN and Si_nO) の物性の特徴を系統的明らかにすることを目標として、これら一連の化合物の分解反応に関する分子軌道計算を行なった。今回はケイ素の環状化合物、 $\text{X}(\text{SiH}_2)_n$ のうち、 X が CH_2 、 NH 、 NCH_3 、 O 、 SiH_2 について元素の周期及び孤立電子対の有無に着目し、その基底及び励起電子状態における分解反応の詳細について調べた。

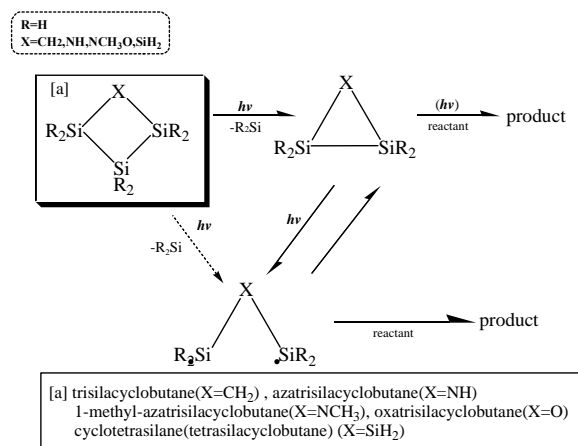


Figure 1-1. 実験から予想される四員環、 $\text{X}(\text{SiH}_2)_3$ の分解機構^[1]

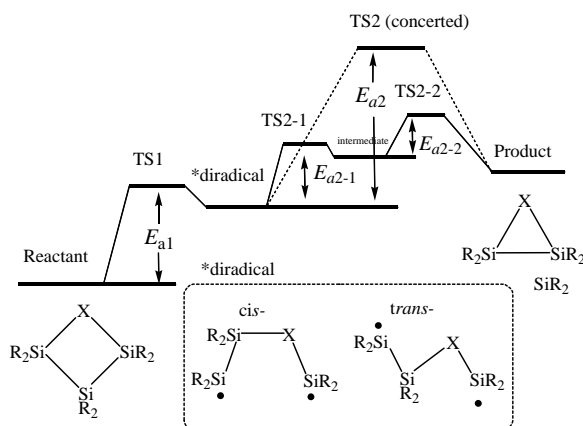
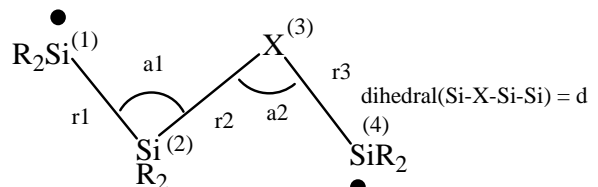


Figure 1-2. 基底状態における四員環、 $\text{X}(\text{SiH}_2)_3$ の分解機構

【計算方法】構造最適化計算は active space に四員環の四つの辺の結合性と反結合性軌道を考慮した CASSCF(8,8)を用い、さらに、 $\text{O}(\text{SiH}_2)_3$ と $\text{NCH}_3(\text{SiH}_2)_3$ についてはそれぞれ lone-pair を加えた CASSCF(12,12)と CASSCF(10,10)を用いた。基底関数は 6-311+G(2df, 2p)、6-31G(d)を用いた。また、反応経路の解析には基準振動解析と IRC(Intrinsic Reaction Coordinate)を用いた。プログラムは GAMESS を用いた。

【計算結果から得られる情報】一重項の基底状態においては、四員環から三員環への分解は段階的に二つの遷移状態、TS1 と TS2 を経由することがわかった。以下にその詳細を示す。

(1) 四員環 → TS1 → Diradical への経路



$\text{X} = \text{SiH}_2$ では二つの遷移状態、 $\text{SiH}_2(\text{a})$ 、 $\text{SiH}_2(\text{b})$ が求まった。 $\text{X} = \text{CH}_2$ 、 O 、 $\text{SiH}_2(\text{a})$ 、 NH 、 NCH_3 では $\text{Si}(1)\text{-Si}(2)$ が僅かに伸た (Si-Si 結合の切断) 後、 Si ylene の回転等によって Diradical の不對電子の形成が見られるが、 $\text{X} = \text{SiH}_2(\text{b})$ では対称性をほぼ C_s に保ったまま、 $\text{Si}(1)\text{-Si}(3)$ と $\text{Si}(2)\text{-Si}(4)$ がほぼ同時に伸びており、Figure 2-1 に示すように一時的に二つの Disilene が生成した様な構造となる。

TS1 の構造

$\text{X} = \text{CH}_2$ 、 O 、 $\text{SiH}_2(\text{a})$ では、およそ開環生成物である Diradical の *trans* 体に近く、 $\text{X} = \text{NH}$ 、 NCH_3 では *cis* 体に近い構造が得られ

た。これらは、Diradical の構造に近いことがわかった。しかし、 $\text{SiH}_2(\text{b})$ では、生成物である Disilene に近い構造が得られた。代表例を Figure2-1 に示す。そこで、 E_{a1} を比較したところ、 $X = \text{SiH}_2(\text{b})$ の場合が最も大きく、構造が生成物に近いことから、Hammond の仮説に即しているものと考えられる。それに対し、 $X = \text{O}$ については、最も開環反応が起こりやすく、歪みエネルギー^[2]が最も大きいことと一致している。

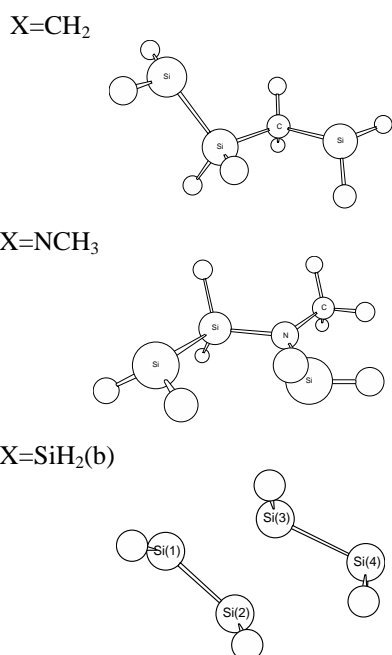


Figure2-1. Structure of TS1 at CASSCF(8,8)/6-31 G(d) level.

Table2-1. Activation energy ($E_{a1}/\text{kcal mol}^{-1}$) at MRM P2//CASSCF(8,8)/6-31G(d)(CASSCF(8,8)/6-31G(d)) level.

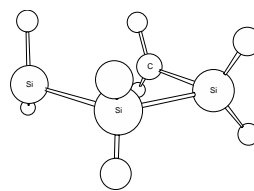
	X					
	CH ₂	NH	NCH ₃	O	SiH ₂ (a)	SiH ₂ (b)
E_{a1}	52.7	54.1	53.4	50.7	53.7	59.3
	(48.9)	(518)	(67.7)	(46.0)	(49.8)	(67.4)

(2) diradical→TS2→三員環への経路

この場合は、三員環の Si-Si 結合の生成と Diradical の Si-Si 結合の切断が協奏的である。更に、 $X = \text{CH}_2$ についてはさらに Si-C 結合が一時的に伸びている。

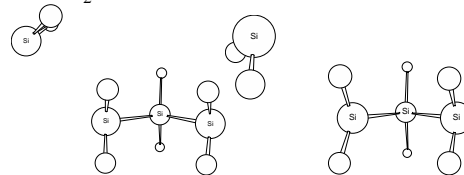
また、 $X = \text{SiH}_2$ については二段階(Silyleneの向きが異なる二つの遷移状態、TS2-1とTS2-2を経由)で反応が進行している。

X=CH₂



TS2

X=SiH₂



TS2-1

TS2-2

Figure2-2. Structure of TS2 at CASSCF(8,8)/6-31 G(d) level.

Table2-2. Activation energy ($E_{a2}/\text{kcal mol}^{-1}$) at MRM P2//CASSCF(8,8)/6-31G(d)(CASSCF(8,8)/6-31G(d)) level.

	X					
	CH ₂	NH	NCH ₃	O	SiH ₂	SiH ₂
					(1)	(2)
E_{a2}	20.5	20.6	13.1	25.0	39.5	5.0
	(32.4)	(32.9)	(38.3)	(41.3)	(37.1)	(8.0)

(1) E_{a2-1} , (2) E_{a2-2}

【まとめ】

ケイ素四員環の分解機構は、ヘテロ原子の違いにより異なることがわかった。

現在はさらに、五員環の分解機構についても研究を進めている。

【参考文献】

- [1] Watanabe, H. *et al. Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 1772.
- [2] Kudo, T.; Akiba, S.; Kondo, Y.; Watanabe, H.; Morokuma, K.; Vreven, T. *Organometallics*, **2003**, 22, 4721.
- [3] Liebman, J. F.; Skancke, P. N. *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, 58, 707.