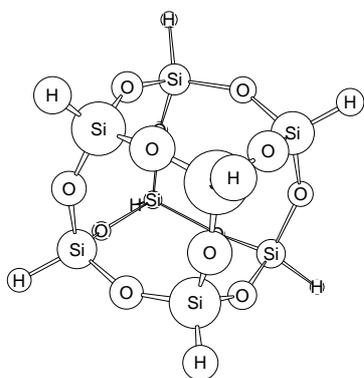


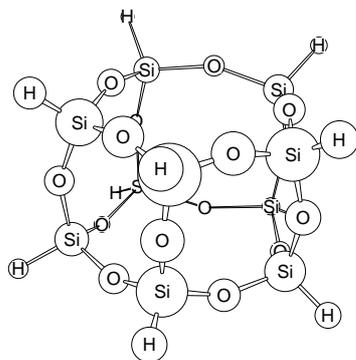
## 新規な金属シルセスキオキサン化合物の理論的分子設計

(群馬大・工) 工藤 貴子

**【序】**多くの優れた機能性分子として知られる、かご状のシロキサン(Si-O 結合を有する)化合物であるシルセスキオキサン[HSiO<sub>1.5</sub>]<sub>n</sub>; n=4, 6, 8, 10, 12 のケイ素を同族のゲルマニウムや他の遷移金属元素で置換した化合物の構造、安定性、反応性について ab initio 分子軌道計算法により研究した。これまでにチタン類似体に関する研究は行ったので,<sup>1,2</sup> 本研究では主にケイ素と同族のゲルマニウムとチタンと同族のジルコニウム類似化合物を取りあげる。金属-酸素結合や立体構造の特性を明らかにするため、部品とも言える鎖状あるいは環状化合物についても同様の計算を行いかご状構造の結果と比較した。親分子のシルセスキオキサンの機能性の原因の解明と、新しい機能を持つ分子の理論的分子設計を最終的な目的としている。



**T<sub>8</sub>, [HSiO<sub>1.5</sub>]<sub>8</sub>**



**T<sub>10</sub>, [HSiO<sub>1.5</sub>]<sub>10</sub>**

**Si -> Ge, Sn,  
Ti, Zr...**

**【計算方法】**全ての分子構造は ECP の一種の SBK を用いて HF 及び MP2 レベルで最適化し、その後基準振動解析を行った。ケイ素化合物については TZVP 基底関数を用いた結果と比較しながら考察した。

### 【結果と考察】

ジシロキサン (鎖状) およびシクロシロキサン (環状) 類似体

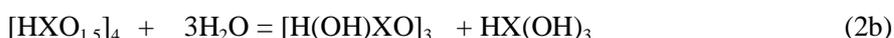
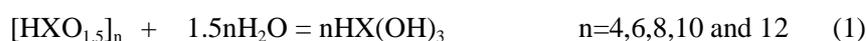
まず、X-O-X 結合を有する最小の化合物であるジシロキサンのケイ素を他の金属で置換した化合物の構造と結合の特徴を調べた。ゲルマニウム化合物の H(OH)<sub>2</sub>GeOGe(OH)<sub>2</sub>H ではケイ素類似体と同様で eclipsed および staggered(gauche)コンフォメーション異性体が存在するのに対して、ジルコニウム化合物では eclipsed 体の代わりに trans 異性体が存在することが分かった。これも同族のチタンと同じ傾向である。いずれの場合も異性体間のエネルギー差は小さい。また、X-O-X 結合角は計算レベル依存性が高いがジルコニウムとチタンと trans 体では 180° となり、他はそれより小さくなった。同結合角の折れ曲がりのポテンシャルエネルギー面が極めて平坦であると予想される。一方 X-O 結合の分極度は Ti<Si, Ge<Zr の順に高

くなる。

環状化合物では、OH 基が面の同じ面に存在する cis 体と、互い違いに位置する trans 体との相対安定性が興味ある問題の一つであるが、ゲルマニウムではケイ素と同様に分子内水素結合が有利となる cis 体が安定、また、ジルコニウムではチタンと同様に立体反発の少ない trans 体が安定となる。このことは、これらケイ素やゲルマニウムの環状化合物が更に脱水縮合反応によりかご状構造を形成するのに好都合であることを示している。

#### シルセスキオキサン類似体

ゲルマニウムやジルコニウムでもケイ素と同様に、今回調べた  $T_4$  から  $T_{12}$  までの構造が平衡構造として存在する。また、 $T_{12}$  では  $D_6$  構造が重なった  $D_{6h}$  対称性の構造より、 $D_5$  と  $D_4$  の両方を含む  $D_{2d}$  対称性構造の異性体の方がいずれの金属の場合でも安定となった。次に、これらのかご状構造の安定性を見積もるため以下に示す(1) 加水分解および、(2a, 2b) 2つの環状化合物の脱水縮合反応の反応エネルギー(MP2/SBK)を計算した。結果を下の表に示す。尚、括弧内は MP2/TZVP の値である。これらの結果より、ECP は安定性、不安定共に過大評価する傾向にあるものの、ゲルマニウム化合物ではケイ素やチタンと類似の安定性を示すのに対して、ジルコニウムではかご状構造はあまり安定とは言えないことが分かる。反応性については当日報告する。



X	$\Delta H$ (加水分解) kcal/mol				$\Delta H$ (環脱水縮合) kcal/mol			
	Si	Ge	Ti	Zr	Si	Ge	Ti	Zr
$T_4$	-20.0 (-14.4) <sup>a)</sup>	-8.3	(3.6) <sup>a)</sup>	-69.8	-31.4 (-21.4) <sup>a)</sup>	-18.2	(-11.1) <sup>a)</sup>	-53.4
$T_6$	39.9 (21.2)	35.5	(42.0)	-52.3	17.0 (7.2)	15.6	(12.8)	-19.6
$T_8$	103.5 (48.6)	79.0	(81.2)	-29.2	28.8 (11.3)	13.6	(21.9)	-24.1
$T_{10}$	139.5 (65.6)	101.3	(109.4)	-24.3	35.1 (19.1)	6.9	(32.1)	-27.9
$T_{12}$	162.9 (79.9)	114.9	(133.4)		37.8 (-1.7)	2.6	(32.8)	

a) ref 1

#### 【参考文献】

1. T. Kudo and M.S. Gordon, *J. Phys. Chem. A*, 105, 11276-11284 (2001).
2. T. Kudo and M.S. Gordon, *J. Phys. Chem. A*, 107, 8756-8762 (2003).