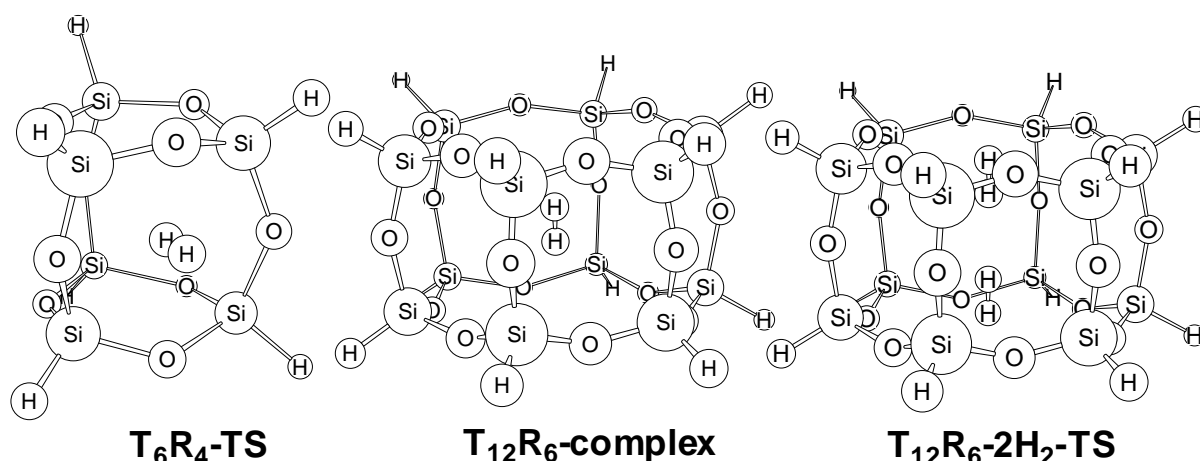


かご状シルセスキオキサンへの水素分子挿入反応に関する 分子軌道計算

(群馬大工) 工藤 貴子、赤坂 光俊

【序】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 - $[\text{HSiO}_{1.5}]_n$; $n=4, 6, 8, 10, 12$ - の更に新しい機能性の開拓を目的として、ケイ素およびケイ素を同族のゲルマニウムや 4 族のチタン、ジルコニウムなどの遷移金属元素で置換した金属シルセスキオキサンへの水素分子挿入反応について ab initio 分子軌道計算法により研究した。以前には酸素や窒素分子、またイオン挿入反応の研究があるので、それらの結果と比較して分子篩および水素貯蔵機能の可能性を検討した。



【計算方法】全ての分子構造は 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。全ての金属類似体の結果を統一的に比較するために、SBK や MIDI 基底関数を、更に原化合物のシルセスキオキサンについては TZV(d,p)、ゲルマニウム化合物には DZV(d)や DZV(d,p)といった拡張基底関数も用いた。

【結果と考察】

シルセスキオキサンへの H_2 の挿入反応

初めに、ケイ素のシルセスキオキサン、 $T_n\text{-POSS}(n=6,8,10,12)$, への水素挿入反応の遷移状態とかご中に水素分子が取り込まれた包摂化合物を求めた。上図左端に示す様に、 T_6 では六員環からなる面からの挿入は困難で環のサイズの大きい八員環の面から挿入する遷移状態のみが求まった。この遷移状態では、すべての大きさのかご状分子に関して挿入面を構成する結合は伸長するがそれ以外の面での結合は反応物とあまり違いが見られないことが分かった。

MP2/TZV(d,p)//HF/TZV(d,p)レベルでの挿入に要するエネルギー障壁の大きさ (kcal/mol) は $T_6(75.2)$, $T_8(74.7)$, $T_{10}(24.3)$, $T_{12}(6.1)$ と、予想どおりかごの大きさが大きくなるほど低くなった。また、これらは酸素や窒素分子挿入の同じレベルで計算された障壁に比べ分子サイズが小さいため非常に低いことも分かった。上図の中央には T_{12} の包摂化合物を示したが、今回研究対象としたサイズのかご状化合物中唯一、反応物よりやや安定であった。また、今回使用した計算レベルでは水素分子が 12 員環に垂直に位置するこの構造のみが安定な包摂化合物として求めたが、かごのサイズが大きいため回転のエネルギー障壁は 1kcal/mol 未満と計算され、このことからかご内では水素分子は自由に回転できると予想される。

次に、大きなサイズ (T_{10} と T_{12}) のかごへの 2 つ目の水素分子を挿入させてみたところ、両化合物共に最初の水素分子の挿入時より大きなエネルギーを要し、2 つの水素分子を取り込んだ包摂化合物は熱力学および速度論的にも不安定であることが分かった。図の右端には T_{12} への 2 番目の水素の挿入の遷移状態構造を示した。この場合にはエネルギー障壁は最初と比べてやや大きく、2 番目の分子は最初に存在しているかごの外に水素を押し出す様にして挿入し、かごは大きいものにも拘わらず 2 つの水素分子は同時にかご内には存在できない。2 つの水素分子が並列の収納される構造も探してみたが、平衡構造は得られなかった。

金属置換シルセスキオキサンへの H_2 の挿入反応

下表は 8 員環環状化合物の $[H(OH)XO]_4$ および 6 つの面全てが 8 員環で構成される T_8 -POSS - $[HXO_{1.5}]_8$ - の X が Si, Ge, Ti, Zr について、水素分子挿入反応のエネルギー障壁と包摂化合物の安定性(kcal/mol)を比較したものである。環状化合物とかご状化合物のエネルギー障壁の大きさは非常に類似しており、挿入反応は挿入面にのみ影響を与える局所的な反応であることが分かる。また、エネルギー障壁は金属の種類というより、環やかごの大きさが大きくなる順 (Si<Ge<Ti<Zr) に低くなる。詳細については当日発表する予定である。

X	D_4 -TS (all-cis)	D_4 -TS(all-trans)	T_8 -TS	T_8 -complex
Si	71.6 [70.7] ^a	75.6 [77.7]	72.1[71.4]	17.1[0.5] (-0.0494) ^b
Ge	54.8 [51.6]	59.7 [63.6]	57.9 [60.2]	12.6 [11.7] (-0.0384)
Ti	44.1 [37.6]	44.0 [37.0]	46.4 [40.7]	8.8 [-9.0] (0.1661)
Zr	32.2	32.1	32.3 [32.5]	4.6 [1.4] (0.0981)

T. Kudo, M. Akasaka, M.S. Gordon, *J. Phys. Chem. A*, to be prepared.