

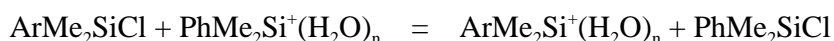
## シリルカチオンとアリール基との共鳴に関する計算化学的研究

藤山亮治

高知大学理学部物質科学科(〒780-8520 高知市曙町 2 丁目 5-1)

【緒言】 炭素陽イオンとアリール基の共鳴効果は、直線自由エネルギー関係則の一つである Hammett 則などにより定量化されている。しかしながら、他の原子の陽イオンとアリール基との共鳴については必ずしも良く評価されているとは言い難い状況である。その一環として、昨年、カチオン性ボロンについて、溶液中でのボロンカチオンの発生とその  $^{11}\text{B}$ -NMR の観測、および分子軌道計算による研究結果を報告した。今回は、d 軌道が関連してくるシリルカチオン(ケイ素カチオン)とアリール基との共鳴および構造について、孤立系(気相中)および水中での ab initio 計算により検討したので報告する。

【方法】 スキームに示したクロロジメチルアリールシラン、孤立および水が配位したのジメチルアリールシリルカチオンの構造最適化を gaussian98 プログラムを用い、HF/6-31+G\*\*、B3LYP/6-31+G\*\* レベルで行なった。得られた各化合物のエネルギーを用いて、次の平衡反応のエネルギーを計算し、アリール置換基効果解析を実行した。



【結果】 クロロジメチルアリールシランとジメチルアリールシリルカチオンの最適化構造は、ケイ素原子の混成軌道が  $sp^3$  から  $sp^2$  へと変化し、カチオンではアリール基とシリルカチオンが平面であり、共鳴に有利な構造になった。三島等はヒドリド平衡反応の F T イオンサイクロトロン共鳴スペクトルによる自由エネルギー変化を湯川 - 都野式で解析し、反応定数  $\rho = -5.87$ 、共鳴要求度  $r = 0.29$  と報告している。水の溶媒がない上記の反応 ( $n=0$ ) 場合、分子軌道計算によるエネルギーの解析は、反応定数  $\rho = -13$ 、共鳴要求度  $r = 0.5$  となり、分子軌道計算が大きな数値になった。クロライドイオンの移動ではなく、実験と同じヒドリド移動反応の計算でも、ほぼ同じ大きさの反応定数、共鳴要求度を示した。従って、シリルカチオンの置換基効果には脱離基の影響はないと推定される。次に、溶媒の影響を考慮するために、誘電率 78 (水分子) での PCM、IPCM モデル計算を行ったが、置換基による良い直線相関性は得られなく、連続媒体モデルではシリルカチオンの安定化の評価はできなかった。そこで、上記の反応式のように、シリルカチオンに水分子を配位させ、その最適化構造のエネルギーを求め、解析を行った。水分子が配位することによって、反応定数、共鳴要求度ともに減少した。この結果は、炭素陽イオンでは溶媒の配位により反応定数のみが減少するという結果と対照的であった。当日は、配位数と置換基効果の変化の詳細について報告する。

