

6 員環のコンホメーション

古沢 清孝

産業技術総合研究所物質プロセス研究部門(〒305-8565 つくば市東 1-1-1)

【緒言】環状化合物は構造化学的に興味ある対象である。ヘテロ原子を含む環状化合物と対応する炭素化合物の比較はヘテロ原子に由来する特徴を明らかにするのに有用である。我々は、ケイ素原子を環内に含む環状化合物の構造に関心を持っている。ケイ素は炭素と同族の元素であるが化学的反応性はかなり異なっており合成化学的に有用な元素である。プロパン及びシラプロパンで見出された結合距離は、C - C, C - Si, Si - Si についてそれぞれ 1.532, 1.867-1.873, 2.332 と報告されている。シクロヘキサシラン¹⁾の構造について気体電子回折から得られた結果では主要な構造としていす形配座が特定されているが、他の配座異性体の共存も排除できないと報告されている。今回我々は異なった数のケイ素原子を含む6員環(シラシクロヘキサシラン、1,3-ジシラシクロヘキサシラン、1,3,5-トリシラシクロヘキサシラン²⁾、シクロヘキサシラン)のコンホメーションの違いに関心を持ち、ポテンシャルエネルギー曲線と配座異性体を求めて対応する炭素化合物であるシクロヘキサシランと比較検討した。

【方法】6員環はいす形配座がエネルギー的に安定な構造であることが知られている。いす形配座にある6員環を出発点の構造として舟形配座に向かう擬似回転に合わせて環内の二面角を変化させ、Gaussian98 を利用した非経験的分子軌道計算によりエネルギーを求めポテンシャルエネルギー曲線を得た。

【結果】ポテンシャルエネルギー曲線上の極大・極小等特徴的な点における構造を最適化すると共に振動数計算によって各構造の性格を検討した結果、安定な配座としてはいす形に加えてねじれ舟形配座を認めた。1,3,5-トリシラシクロヘキサシラン、シクロヘキサシランに対して得られたポテンシャルエネルギー曲線はシクロヘキサシランのものと類似していた。シクロヘキサシランの安定な配座と遷移構造とのエネルギー差はシクロヘキサシランの対応する値と比べて約 1 / 3 であった。一方、シラシクロヘキサシラン、1,3-ジシラシクロヘキサシランのポテンシャルエネルギー曲線はシクロヘキサシランのものとはかなり異なっており2種類のねじれ舟形配座が曲線上に認められた。

Relative energies* (kcal mol⁻¹) of optimized conformations
for silicon-containing six-membered rings

Conformation	SiC ₅ H ₁₂	1,3-Si ₂ C ₄ H ₁₂	1,3,5-Si ₃ C ₃ H ₁₂	Si ₆ H ₁₂	C ₆ H ₁₂
Chair	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Half-chair/Sofa	5.88	3.28	4.11	3.59	12.27
Twist-boat	5.21	2.65	2.14	2.10	6.76
Boat	5.62	5.11	2.53	2.41	7.82
Twist-boat 2	4.10	4.53			

*HF/6-31G(d)

1) Z. Smith, A. Almenningen, E. Hengge, D. Kovar, J. Am. Chem. Soc. 104(1982)4362.

2) I. Arnason, H. Oberhammer, J. Mol. Struct. 598(2001)245.