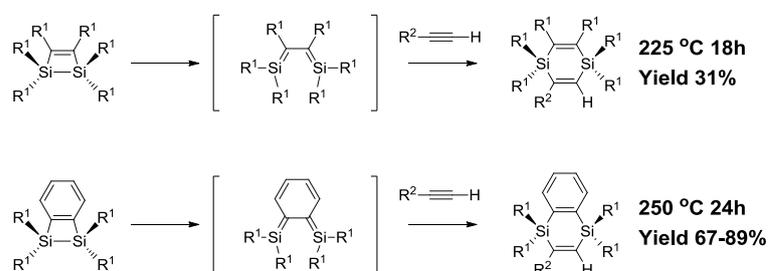


## Si-Si 結合が示す新規反応機構の理論的提案

○林 慶浩、大津 駿、棗田 貴文、川内 進

東京工業大学院理工学研究科 (〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1)

【諸言】 Si-Si 結合を含む小員環化合物であるジシラシクロブテンとベンゾジシラシクロブテンはアルキンと熱的に環拡大反応を起こすことが知られている[1,2]。Scheme 1 に示したようにジシラシクロブテンはアセチレンと 225 °C、18 時



Scheme 1

間、収率 31%で反応し、ジシラシクロヘキサジエンを与え[1]、ベンゾジシラシクロブテンもアセチレンと 250 °C、24 時間、収率 67-89%で反応し、ベンゾジシラシクロヘキサジエンを与える [2]。これらの反応機構は、それぞれ開環体である 1,3-ジシラシクロブタジエン、オルトキノジシラン中間体を生じた後、Diels-Alder 反応によって生成物を与えると考えるのが普通であろう。この反応機構について吉澤らによる理論計算が報告されており[3]、我々も同様の結果を得ている。計算結果はジシラシクロブテンとアセチレンの反応の活性化エネルギーが 46.7 kcal/mol であるのに対し、ベンゾジシラシクロブテンとアセチレンの反応の活性化エネルギーは 64.3 kcal/mol であった。両者の差は大きく、実験的には似た反応性を持つという報告と矛盾している。加えてベンゾジシラシクロブテンの非常に高い活性化エネルギーも熱的な反応の進行を説明できない。そのため、Diels-Alder 反応とは異なる反応機構により反応が進行している可能性が示唆される。本研究では量子化学計算により、以上の反応について Diels-Alder 反応とは異なる反応機構を探索したので報告する。

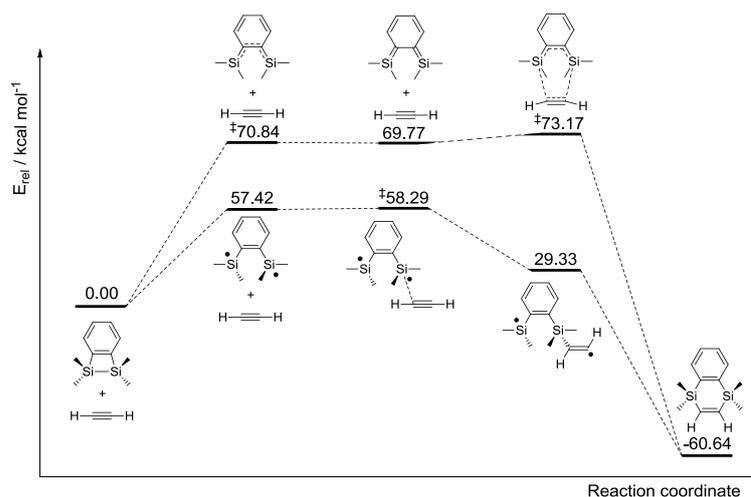
【方法】 ジシラシクロブテン及びベンゾジシラシクロブテンとアセチレンとの反応を探索した。各段階の安定構造と遷移状態について構造最適化計算、振動計算と波動関数の不安定性の確認を行った。また、各遷移状態については IRC 計算を行った。計算手法には密度汎関数法、CAM-B3LYP を用い、基底関数は 6-311G(d,p)を用いた。各段階の安定構造と遷移状態構造について構造最適化計算と振動計算を実行し、安定構造は虚の振動モードがないこと、遷移状態構造は反応座標に対応した唯一の虚の振動モードを持つ事により確認し、さらに IRC 計算を行った。また、それぞれの構造について波動関数の安定性を確認し、不安定性を持つ場合は broken-symmetry 法を用いた計算により、一重項ビラジカル状態での構造最適化計算を行った。電子密度解析には Natural Population Analysis を用いた。計算には Gaussian 09 を東京工業大学の所有するスーパーコンピューター『TSUBAME2.0』にて実行した。

【結果】まず、開環体となり Diels-Alder 反応によって生成物を与える経路の計算を行ったところ、ベンゾジシラシクロブテンでは活性化エネルギーが 73.17 kcal/mol と非常に高い結果となった。これは、開環体であるオルトキノジシランは波動関数に不安定性を持ち、ベンゼン環のひずみが少ない一重項ビラジカル状態が安定となるためである。そのため、ラジカル的に開環・付加反応が

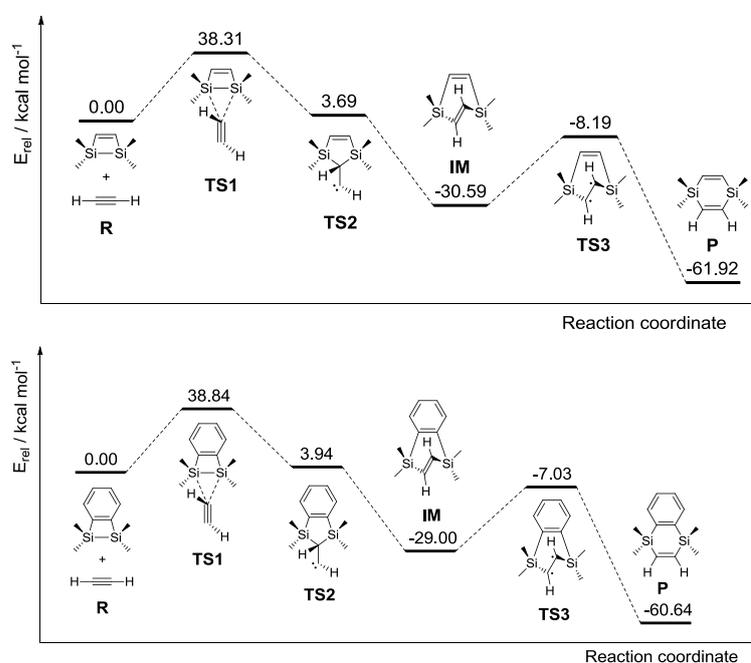
進行する経路を探索したところ、活性化エネルギーは 58.29 kcal/mol であり、これは Diels-Alder 反応よりも 14.88 kcal/mol 低かった。しかしながらこれらの開環体を経る反応経路では依然反応障壁が高いため、閉環体のまま反応する経路を探索したところ、これまで報告されていない新規反応機構を見出した。(Figure 2)。この反応経路は、Si-Si 結合にアセチレンが直接付加するもので、Si-Si 結合の $\sigma$ 結合軌道とアセチレンの $\pi^*$ 軌道が相互作用して[2+1]付加を経由する反応機構である。この直接付加反応は、開環体を経る反応に比べて活性化エネルギーが 20 kcal/mol 低く、ジシラシクロブテンとベンゾジシラシクロブテンの両方で同等の値であった。よってこの反応を初めて矛盾なく説明する反応経路である。また、直接付加反応の鍵となる段階 (TS1) で、アセチレンがトランスベント構造をとり負電荷を帯びていることから、電荷移動が反応の駆動力となっている。この直接付加反応は、C-C 結合に対しては活性化エネルギーが非常に高くなることから、ケイ素固有の反応性である。これは、Si-Si 結合の $\sigma$ 結合軌道の軌道準位が高くアセチレンの $\pi^*$ 軌道と相互作用しやすい事と、ケイ素の電気陰性度が低く Si-Si 結合がドナーに、アセチレンがアクセプターとなり電荷移動を起こしやすい事で説明できる。詳細は当日報告する。

#### 参考文献

- [1] T. J. Barton and J. A. Kilgour, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 7746  
 [2] M. Ishikawa, H. Sakamoto and T. Tabuchi, *Organometallics*, **1991**, 10, 3173-3176  
 [3] K. Yoshizawa, S.-Y. Kang, T. Yamabe, A. Naka and M. Ishikawa, *Organometallics*, **1999**, 18, 4637-4645



**Figure 1** Energy profile for the ring-opening reaction of benzodisilacyclobutene with acetylene in CAM-B3LYP/6-311G(d,p)



**Figure 2** Energy profile for the direct addition reaction of disilacyclobutene and benzodisilacyclobutene with acetylene in CAM-B3LYP/6-311G(d,p)