

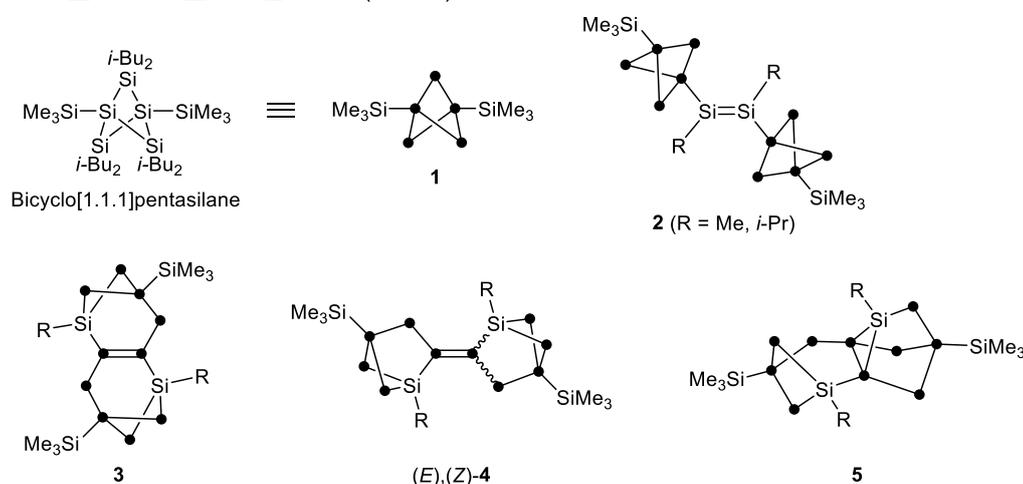
不飽和ケイ素を含む分子状ケイ素クラスター $\text{Si}_{12}\text{R}_{16}$ の骨格変換反応の経路探索

○横内優来・石田真太郎・岩本武明（東北大院理）

[序論]

不飽和ケイ素を含む分子状シリコンクラスター (**Molecular Silicon Cluster, MSiC**) は、骨格の σ 軌道と π 軌道間で顕著な相互作用を示し、その構造や電子状態が注目されている。これらは単結晶シリコンやアモルファスシリコンのモデル分子としても注目されており、MSiCの骨格変換反応の解明がバルクにおける骨格変換の挙動の理解につながると期待される。当研究室ではこれまでに、ケイ素5個からなるMSiCであるビスクロ[1.1.1]ペンタシラン**1**を置換基に持つケイ素-ケイ素二重結合化合物(ジシレン)**2**が、**3-5**へと骨格変換することを見出した(Chart 1)。今回、化合物**2**の骨格変換反応の経路探索をGRRMプログラムによって解析した。

Chart 1. Molecular Silicon Clusters (MSiCs)



[方法]

GRRM プログラムに実装される SCW 法¹および 2PSHS 法²を用いて、モデル化合物の異性化経路を B3PW91/6-31G(d)レベルで算出した。得られた遷移状態(TS)構造を基にして、ONIOM 法と Microiteration 法³を組み合わせることによりリアル系の TS 構造の最適化および IRC 計算を行った。ONIOM 法で High-layer を B3PW91/6-31G(d)レベル、Low-layer を UFF で計算した。また High-layer は、202 原子のうち 12 個のケイ素原子とそれらに直接結合した 24 個の炭素原子および 2 個のケイ素原子とした。

[結果]

SCW 法および 2PSHS 法を組み合わせることで、化合物**2**の骨格変換反応は 10 ステップを超える多段階反応であると算出された。また各段階の反応は、主にジシレンとシリレンの間の 1,2-シリル転位で説明できることを明らかにした。

[参考文献]

- 1) S. Maeda, K. Ohno, *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, *404*, 95. 2) S. Maeda, K. Ohno, *J. Chem. Phys.*, **2006**, *124*, 174306. 3) S. Maeda, E. Abe, M. Hatanaka, T. Taketsugu, K. Morokuma, *J. Chem. Theory Comput.*, **2012**, *8*, 5058.