

反応経路自動探索を応用した速度論的安定性の解析手法：

長寿命ヘキサシラベンゼン誘導体骨格の設計

○住谷 陽輔, 前田 理

北大院理

【背景】 高い速度論的安定性をもつ化合物の理論予測は重要な課題である。新規化合物の設計では、分子の熱力学的安定性に比重が置かれることが多い。しかしながら、熱力学的に安定な分子でも速度論的に安定でなければ単離できない。そのため速度論的安定性を解析する方法が求められている。そこで本研究では、反応経路の自動探索を行う人工力誘起反応(AFIR)法¹と、速度解析を行う速度定数行列縮約(RCMC)法²を組み合わせこの課題に取り組んだ。

本手法をヘキサシラベンゼン(HSB)に適用し、その寿命を求めた。HSBは挑戦的な合成ターゲットとして知られ、その合成は世界中で取り込まれる課題である。HSBは椅子型配座が安定構造となることが計算から予測されている。HSBの寿命を伸ばす試みとしては、水素原子をリチウム置換した図1(a)の構造が提案されている。リチウムを用いると、Si₆環は平面となる³。このSi₆Li₆の速度論的安定性について興味をもたれている。そこで本研究では、Si₆Li₆の速度論的安定性解析も行った。この計算結果から着想を得て、平面Si₆環骨格を保持し長寿命である、図2の新たな誘導体Si₆H₄Li₂を考案したので報告する⁴。

【理論】 速度論的安定性は、最もエネルギー的に有利な崩壊経路を調べることで解析できる。数ミリ秒以上といった比較的長寿命の分子を解析する際には、反応経路ネットワークの速度解析が有効である。AFIR法を全構造に適用すれば、反応経路の全面探索により、崩壊経路を含む反応経路ネットワークを得ることができるが、多大な計算量が必要となる。そこでRCMC法を併用し、速度論に基づいて探索領域を大きく制限した。RCMC法では、短時間で行き来する複数の安定構造を一つにまとめ、安定構造の重み付き総和として得られる超状態間の速度定数を求めることができる。ターゲットとなる分子構造の寿命は、その構造が崩壊する経路のオーバーオール速度定数の和の逆数から計算される。

【結果】 HSBに本手法を適用し、152個の平衡構造と119個の遷移状態構造を得た。電子状態計算はωB97XD/6-31G(d)法で行った。このとき寿命は1.89秒と見積もられた。このSi₆環を安定化させるには、π共役部位を増やす方法が考えられる。そこで、デカシラナフタレン(Si₁₀H₈)を次に計算した。すると寿命は2.29×10⁻²秒となり、新たなSi-Si結合を形成し崩壊する経路が優勢となった。このためπ共役部位を増やす方法はSi₆環の速度論的安定化にあまり寄与しないと考え、別の方法を検討した。

次の戦略として、図1(a)に示す平面Si₆Li₆の計算を行った。このとき寿命は5.95×10⁻¹³秒と非常に短くなり、図1(b)の構造に異性化した。この分子から同様の計算を行うと寿命は6.50×10⁻²秒となり、元の平面Si₆Li₆分子より寿命が長くなった。この結果は、Li原子の配位でSi₆平面の速度論的安定性が向上することを示唆する。この構造から着想を得て、Si₆平面上のLi原子をH原子に置換した1,4-ジリチオヘキサシラベンゼン(Si₆H₄Li₂)を設計した(図2)⁴。Si₆H₄Li₂の寿命は8.18×10³秒となり、高い速度論的安定性をもつことが明らかになった。ωB97XD/6-311+G(2d,p)法による再構造最適化を行うと、寿命は7.18×10²秒と少し減ったが、速度論的安定性は依然として高いことが示された。各化合物の崩壊経路は当日報告する。

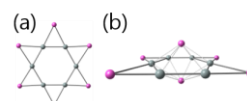


図1 (a)平面Si₆Li₆
(b) (a)の異性体

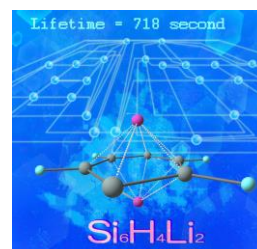


図2 Si₆H₄Li₂の構造と寿命

[1] S. Maeda, Y. Harabuchi, M. Takagi, T. Taketsugu, K. Morokuma, Chem. Rec., 2016, 16, 2232.

[2] Y. Sumiya, Y. Nagahata, T. Komatsuzaki, T. Taketsugu, S. Maeda, J. Phys. Chem. A, 2015, 119, 11641.

[3] A. D. Zdetsis, J. Chem. Phys. 2007, 127, 214306.

[4] Y. Sumiya, S. Maeda, Chem. Eur. J. 2018, 24, 12264.