

■研究テーマ

●第14族高周期元素や遷移金属元素を含む新規な分子の性質や反応に関する量子化学計算

■キーワード

ケイ素 POSS チタン 電子状態 分子軌道法 量子化学

■産業界の相談に対応できる技術分野

シロキサン化合物の構造・性質と反応  
有機金属錯体の構造・性質と反応



工藤貴子 教授

連絡先  
理工学基盤部門 工藤 貴子 TEL : 0277-30-1935 FAX : 0277-30-1027 e-mail : tkudo@gunma-u.ac.jp

研究概要

量子化学計算

原子や電子などの微小な粒子の振る舞いを扱う量子力学の理論を基礎とする量子化学は化学の分野で重要な役割を担っています。特に、電子は分子の構造や反応を支配する重要な素粒子であることから、電子状態理論の研究が盛んに行われた結果、今や、量子化学研究の対象はタンパク質などの巨大高分子や複雑系である溶液などにも広がっています。これらの解明には、動力学や統計学等の理論的手法も必須です、コンピューター（ハード）とプログラムのアルゴリズム（ソフト）の進歩にも大きく依存しています。

当量子化学研究室では、周期表で炭素と同じ族の元素であるケイ素を主とする第14族高周期元素やチタンなどの第4族遷移元素を含む化合物の性質や反応について量子化学計算を用いて研究しています。その一例をご紹介します。

かご状シロキサン化合物およびそのチタン類縁体のかご構造を利用した分子内反応

かご状シロキサン（かご状シルセスキオキサン、POSSとも呼ばれる）は図1に示す様な、シロキサン結合(Si-O)からなる多面体で、様々な機能性を持つ化合物として知られています。当研究室ではそのかご構造の有効利用を目指して、分子内水素分子生成反応について電子状態計算と分子動力学計算によりその過程を詳細に調査した結果、柔軟なシロキサン結合からなるかご骨格が余分なエネルギーを吸収する事により水素分子が形成されていく事、つまりシロキサンのかご骨格が有用な反応場になりうる事を見出しました。

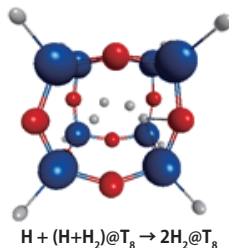


図1 水素原子と水素分子を内包した(HSiO<sub>1.5</sub>)<sub>8</sub>(T<sub>8</sub>)に更に水素原子を挿入した反応の様子

更に、骨格ケイ素をチタンで置換したチタン類縁体(Ti-POSS)の分子全体を、三次元的構造を持つチタン酸化物触媒と見なして、かご内に内包したエチレンの酸化反応機構の理論的設計を試みました。(図2)



図2 (HTiO<sub>1.5</sub>)<sub>12</sub>(Ti-T<sub>12</sub>)のかご内に包摂されたエチレンが酸化されてエポキシドになる反応

酸化剤として色々試した結果、かごの外から酸素原子や酸素分子を挿入しての反応がエネルギー的には有利である事が分かりました。酸素原子・分子のスピンの状態によって反応機構は変わりますが、一重項酸素が酸化剤である場合、骨格のチタノキサン結合(Ti-O)と酸素がチタンの高配位結合状態を作って安定化するため、Ti-POSSが無い場合と比べて反応の活性化エネルギーは大幅に減少する事を見出しました。また、チタン酸化物の表面反応と比べても、予想どおりこのかご構造(立体構造)が有利に働く事、つまり、立体的なチタン酸化物触媒を見出した事になります。

特徴と強み

実験で観測が困難な分子の物性の予測

前述した様に、分子の構造や性質は主に電子の振る舞いに支配されている事から、量子化学計算で得られる電子状態解析による分子の構造や反応性の予測は非常に有用です。また、エネルギー的に不安定で短寿命のため実験では観測が困難な分子や反応中間体、遷移状態(注目している反応過程で最もエネルギーの高い状態)なども、量子化学計算では求める事が出来ます。上で紹介したケイ素のシロキサン分子(POSS)は存在しますが、そのチタン類縁体(Ti-POSS)は一部置換体を除き未だ実験では単離され

ていません。また、かご構造を利用した分子内反応も実験的には見つかっていません。つまり、未だ発見されていない新規な分子や反応機構を見出し、その有用性を実験化学者に提案するのが当研究室の役割であり今後も行っていく事です。そして、その対象は14族高周期元素を含む化合物に限らず、有機金属錯体や、有機化合物など様々ですし、電子励起状態や溶媒中での反応も研究テーマとなっています。また、これらの幾つかは、実験化学の研究室や企業との共同研究にもなります。実験と量子化学計算とのコラボレーションにより、研究テーマのより深い考察が可能となり、それから新しい発見が生まれると考えています。

今後の展開

炭素とケイ素の境界領域



図3 ベンゼンの骨格炭素を順次ケイ素で置換していく様子

現在取り組んでいるテーマの一つに、炭素化合物とケイ素化合物の境界領域の解明があります。

図3に示した様に、芳香族化合物の代名詞とも言えるベンゼンの全ての骨格炭素をケイ素で置換したヘキサシラベンゼンは非平面構造をとりベンゼンとはかなり異なる反応性を示します。そこで、炭素とケイ素が半分ずつ骨格に存在する言わば境界化合物の三置換ベンゼンの物性は気になる所ですが、図3の中央にある交互体は三置換体の中でも最も安定な異性体で、ベンゼンと同様な平面構造を示します。ケイ素置換による芳香族性の変化が連続なのかあるいは不連続のかも興味ある問題です。これまでの経験とこの様に系統的な調査ができる量子化学計算の強みを活かして今後も研究を進めていく予定です。