

ケイ素単体表面構造をもつ配位不飽和ケイ素分子の創製

岩本 武明

要旨

本研究ではケイ素(001)面の活性点がケイ素-ケイ素二重結合に類似した構造を持つことに着目し、この表面の構造上の特徴を持つ不飽和ケイ素分子の合成を目指しました。ケイ素(001)面の第三層までのモデルとなる、初めての縮合二環式ジシレン（ケイ素-ケイ素二重結合化合物）を合成し、その構造と反応性がケイ素表面のものと類似していることを明らかにしました。また、顕著に二重結合ケイ素周りの構造の異なるジシレンジアステオマーなど新しい不飽和ケイ素化合物および関連化合物の合成に成功しました。

1. 研究のねらい

ケイ素を含む二重結合化合物やケイ素二価化学種など不飽和ケイ素化合物は、一般には、容易に多量化してしまう反応性中間体です。近年、不飽和ケイ素上に嵩高い置換基を導入し、速度論的に多量化を抑えることで、エチレン、ブタジエン、アレンや芳香族化合物などのケイ素類縁体が安定な化合物として合成されつつあります。ケイ素単体の(001)清浄表面にはケイ素-ケイ素二重結合化合物(ジシレン)に類似した活性点が整列していることが知られています。最近、このケイ素(001)表面に様々な分子を吸着させ、表面に機能を持たせることが注目を集めていますが、ケイ素表面の構造や反応性は原子分子レベルで必ずしも常に明確ではありません。ケイ素表面の構造上の特徴を持つ不飽和ケイ素化合物は、ケイ素表面の反応性やケイ素表面に吸着した小分子の構造上の特徴や化学的な挙動を原子分子レベルで理解する上で重要な役割を果たすと期待されます。

ケイ素(001)面には従来安定に合成されたジシレンにはない構造上の特徴（図1、縮合多環ケイ素骨格内のケイ素-ケイ素二重結合構造、非対称シス折れ曲がりケイ素-ケイ素二重結合構造、並列したケイ素-ケイ素二重結合構造）があり、これらはケイ素(001)面の高い反応性を特徴付けていると考えられます。本研究ではこれらの特徴を持つ構造制御された不飽和ケイ素化合物の合成と反応性の解明を目指しました。

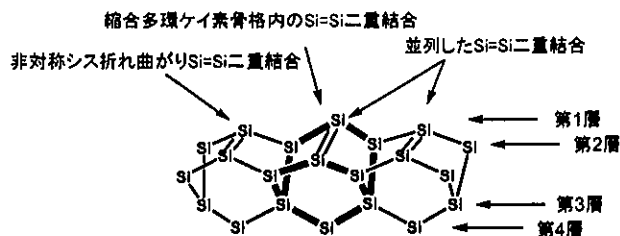


図 1. Si(001)面の模式図.

2. 研究成果

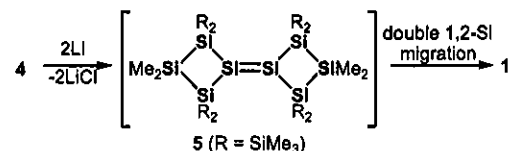
ケイ素表面モデルとしての安定な縮合二環式ジシレンの合成、構造と反応

本研究では、ケイ素(001)面の表面から第三層までの構造(図 1)とトポロジ的に同じ構造のケイ素骨格を持つジシレン **1** を合成単離することに成功し、その分子構造および反応性を明らかにした。このジシレン **1** はケイ素からなる縮合二環式ジシレンとして初めての化合物である。ジシレン **1** の合成は、2,4-位にかさ高いトリメチルシリル基を持つ 4 員環状ジクロロシラン **4** の還元縮合により、二環式骨格とケイ素-ケイ素二重結合を一気に生成させることで、達成された(スキーム 1)。前駆体の **4** はペンタシラン **2** と *t*-BuOK から調製される 1,3-ジカリウム体 **3** と SiCl₄ との反応で容易に合成可能である。

スキーム 1



スキーム 2 ジシレン **1** の生成機構



この反応では、まず **4** の還元縮合でジシレン **5** が中間体として生成し、ジシレンの特徴的な反応である、シリル基の二重 1,2-転位(Dyotropic 型転位)により環拡大し、**1** を与えていると考えられる(スキーム 2)。ジシレン **5** から **1** への異性化の駆動力は **5** の 4 員環の環歪みによる分子骨格の不安定性で説明できることが、モデル化合物の理論計算でも支持された。またアル

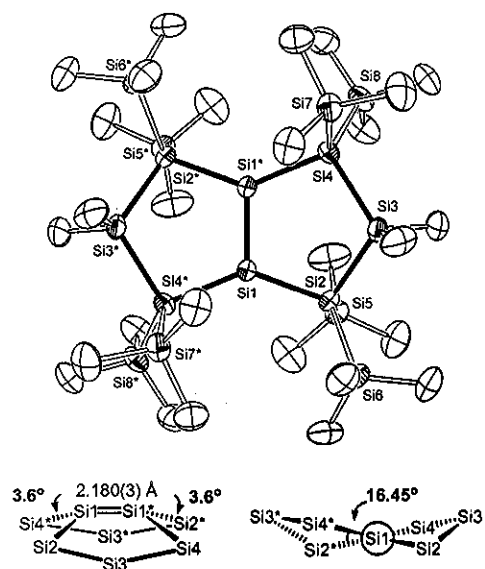


図 2. ジシレン 1 の ORTEP 図と二重結合周りの構造パラメータ.

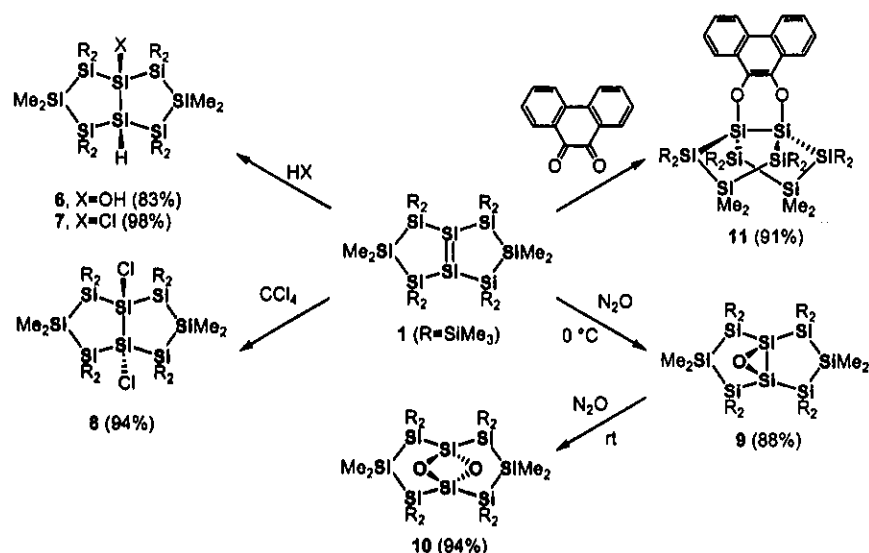
ていることが NMR スペクトルより明らかになった。

ケイ素(001)表面のジシレン部分は 50 度以上大きくシスに折れ曲がり、しかも非対称な構造を持つことが、STM や理論計算で示されている。そのため、ジシレン 1 はケイ素(001)表面の理想的なモデルには必ずしもならないかもしれない。しかし、小分子との反応性はケイ素表面上での反応性を予測する上で有用であると考えられる。ジシレン 1 は水や塩化水素と速やかに反応して、シン付加体 6 および 7 を高収率で与えた(スキーム 3)。このシン付加は Si(001)面と水あるいは塩化水素の反応や、ジシレンと低濃度条件でのアルコールとの反応で見られている。一方、他のジシレンと同様にして、ジシレン 1 は四塩化炭素と速やかに反応し、*trans*-1,5-ビシクロオクタシラン 8 を与えた。Si(001)面と四塩化炭素の反応の報告例はないが、Si(001)面ではアンチ付加は立体的に不利と考えられるので、Si(001)面と四塩化炭素との反応は 1 とは異なる様式で進行することが予想される。ジシレン 1 は O₂ と速やかに反応し複雑な混合物を与えたが、亜酸化窒素 (N₂O) とは穏やかに反応し、段階的に一酸化物 9 および二酸化物 10 を与えた。これまでに芳香族置換基を持つジシレンと N₂O の反応でも同様の生成物を与えることが報告されているが、分子内に多数のケイ素-ケイ素結合をもつジシレンとの反応は知られていない。Si(001)面の酸素酸化は非常に複雑であり、理論計算で様々な構造をもつ酸化物が、反応の初期生成物として提案されている。酸化物 10 及び 11 は Si(001)面の酸素酸化の初期生成物のモデルになると考えられる。

キル基やアリール基に比べてシリル基の高い転位能がこの反応を容易にしていると考えられる。スキーム 1 のように、縮環構造とケイ素-ケイ素二重結合が一気に構築される反応例はこれまでにない。この反応はより複雑な縮合多環式ジシレンの骨格構築に有用であると期待される。

X 線結晶構造解析の結果、1 のケイ素-ケイ素二重結合は 16.45°ねじれているが、3.6°シスに折れ曲がった構造を持つことが明らかになった(図 2)。このような置換基の折れ曲がり、ケイ素(001)面で提案されている構造上の特徴であり、これまでに安定に合成されたジシレンには見られない特異な構造である。しかし、溶液中ではジシレン 1 は速やかに環反転し

スキーム 3



ジシレン **1** は 2,3-ジメチルブタジエン、イソプレン、フェニルアセチレン、シクロヘキセンなど炭素-炭素多重結合化合物とは反応しなかった。これは **1** のケイ素-ケイ素二重結合周りに導入されているかさ高いトリメチルシリル基の立体障害によるものと考えられる。ところが、**1** は 9,10-フェナントレンキノン(PQ)と速やかに反応し、[4+2]型の生成物 **11** を高収率で与えた。X線結晶構造解析の結果、フェナントレン部分は明らかにカルボニル酸素で **1** の Si=Si 二重結合に結合していた(図 3)。またフェナントレン部分に分子間でπスタッキングが見られた(図 4)。PQ は Si(001)面に [4+2] 付加し、カルボニル酸素でケイ素表面に吸着していることが XPS などを用いて Hamers らにより見出されている。STM では約 2 分子の PQ が Si(001)面上に隣接して吸着している像が観測されているが、分子レベルでの詳細な構造は述べられていない。付加体 **11** の X線構造解析の結果に見られるように、Si(001)面上で PQ は隣接した 2 つのケイ素-ケイ素二重結合に[4+2]付加し、それぞれの PQ 環はπスタッキングしていることが示唆される。

本研究では Si(001)面の表面から第三層までトポロジ的に同じ構造をもつジシレン **1** の合成に成功し、折れ曲がりの程度は小さいものの、シス折れ曲がりケイ素-ケイ素二重結合構造を持つことを明らかにした。またジシレン **1** はケイ素(001)面のモデルとしては理想的ではないが、その反応性を Si(001)面のものと初めて比較し、類似性があることを明らかにした。これまでジシレンは主にアルケンのケイ素類縁体として位置づけられ研究されており、本研究はケイ素表面のモデルとしてジシレンを研究した初めての例となる。現在、本研究で見出した縮合二環式骨格を構築法を利用して、Si(001)表面のより深層までのモデルとなる縮合多

環式ジシレンの合成を検討している。

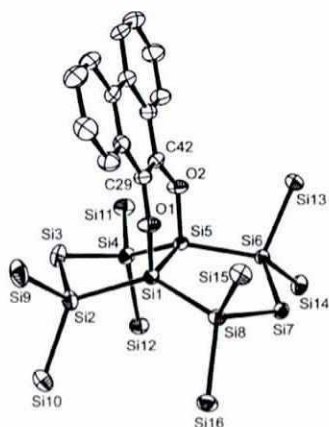


図3. PQ 付加体 **11** の分子構造.

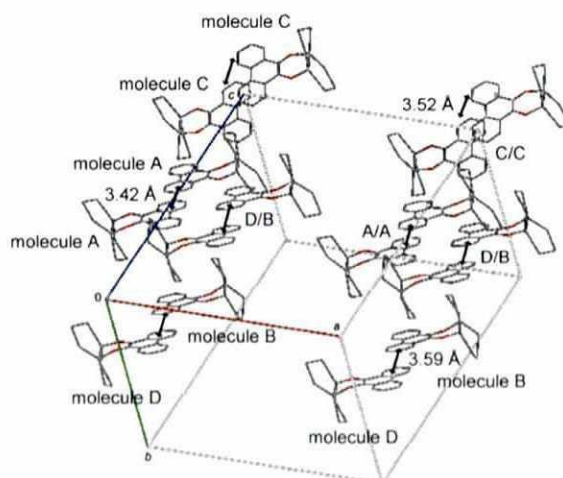
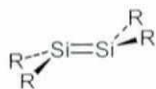


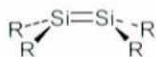
図4. PQ 付加体 **11** の結晶構造.

高度に立体制御されたジシレンジアステレオマーの合成および構造

チャート2



トランス折れ曲がり構造

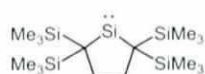


シス折れ曲がり構造

折れ曲がり構造はケイ素上の 3p 軌道同士の重なりが小さく安定構造ではないが、ケイ素(001)面の高い反応性を特徴付ける特異な構造の一つである。これまでに多くのジシレンの構造が明らかにされているが、ジシレンの二重結合周りの構造、電子状態と反応性の相関については系統的な研究はなかった。本研究では縮合多環式骨格でケイ素-ケイ素二重結合周りの構造を立体的に規制することで、トランスおよびシス折れ曲がりケイ素-ケイ素二重結合を持つジシレンの異性体を合成し、その構造と電子状態を比較することを目指した。

これまでに研究者は剛直な環状アルキル基で高度に速度論的に安定化されたケイ素二価化合物(シリレン)の合成に成功している(チャート3)。このシリレンユニットが2位のシリル基部分で連結された、三環式ジシレンの異性体、*trans*-**12** および *cis*-**12** を合成することを検討した(スキーム4)。

チャート3

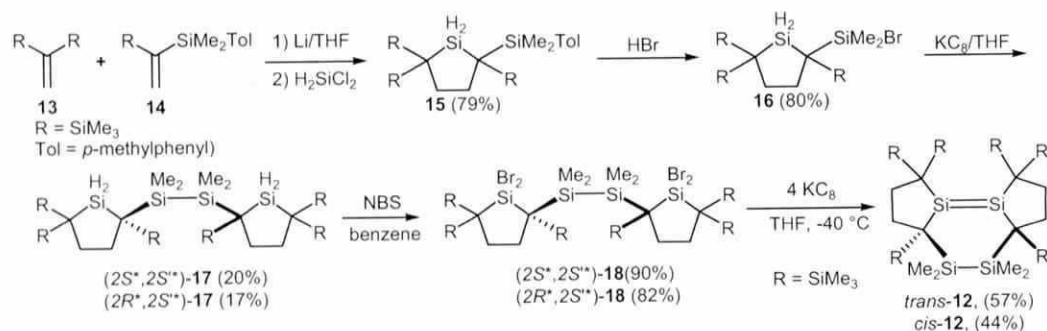


安定ジアシルシリレン

まずシリル基上に Br 基を持つシリレンユニット **16** をビスシリルエチレン **13** および **14** から2段階で合成した。これを還元的縮合することで、ジシラン骨格を持つ **17** を合成した。ここで異性体を分離した後、臭素化それに引き続く還元的

脱ハロゲン化で、*trans*-**12** および *cis*-**12** の合成を達成した。どちらのジシレンも空气中不安定であり、*trans*-**12** は赤紫色晶、*cis*-**12** は黄色晶として単離された。

スキーム 4



X線結晶構造解析により、2つのジシレンが顕著に異なる構造上の特徴を持つことを見出した(図5および6)。*Trans*-**12** はこれまで知られているジシレンの中で2番目に長いSi=Si結合距離 r を持ち(2.2687(7) Å)、大きなトランス折れ曲がり角 α (32°)とねじれ角 τ (42.5°)を持つに対して、*cis*-**12** は一般的なSi=Si結合距離(2.1767(6) Å)をもち、非対称なトランス折れ曲がり角 α (3.9°と12.4°)、および僅かなねじれ角 τ (3.9°)を示した。ケイ素-ケイ素二重結合周りの構造の顕著な差は主に剛直な縮合三環式骨格の異なる立体配置によるものと考えられる。

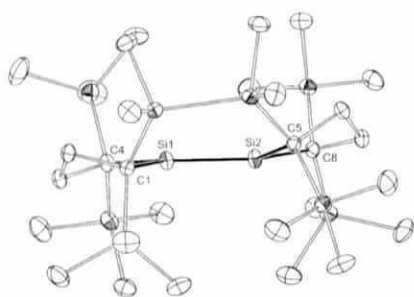


図5. *cis*-**12** の ORTEP 図.

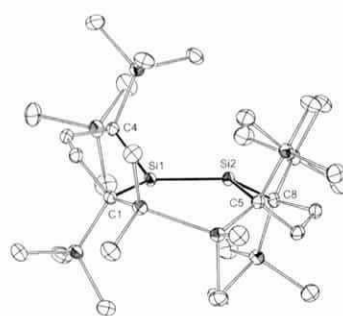
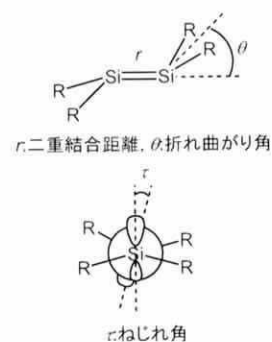


図6. *trans*-**12** の ORTEP 図.



2つのジシレンは顕著に異なる紫外可視吸収帯を示すことを見出した。*Trans*-**12** のケイ素-ケイ素二重結合の $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移に由来する吸収極大は517 nmに観測され、*cis*-**12**(433 nm)や[(Me₃Si)₂CH]₂Si=Si[CH(SiMe₃)₂]₂(393 nm)に比べて顕著な長波長シフトが見られた。

X線結晶構造解析で見られた *trans*-**12** および *cis*-**12** のケイ素-ケイ素二重結合周りの構造の差は、モデル化合物 $\text{Me}_2\text{Si}=\text{SiMe}_2$ (**19**) の理論計算を行うことで詳細に理解することが出来た。ジシレン **19** の最適化構造(B3LYP/6-31G(d)レベル)はねじれ角 τ を増加させると不安定になり、

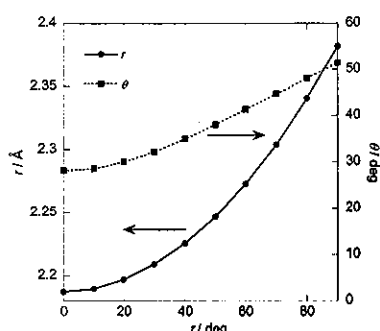


図 7. $\text{Me}_2\text{Si}=\text{SiMe}_2$ (**19**) の二重結合のねじれ角 τ に伴う構造変化。

二重結合距離 r と折れ曲がり角 θ が増加した(図 7)。これは r 、 θ および τ が互いに相関していることを示している。これらすべての変化は、*trans*-**12** でみられる構造変化と一致した。このように、ケイ素-ケイ素二重結合のねじれに伴って、結合距離 r と折れ曲がり角 θ が変化することを見出したのはこれが初めてである。さらにこの変化は二重結合のねじれに伴う、 $3p$ 軌道準位の上昇による効果的な $\pi(\text{Si}=\text{Si}) \rightarrow \sigma^*(\text{Si}=\text{Si})$ 相互作用で説明できることを定性的な分子軌道を用いて明らかにした。また *trans*-**12** の紫外可視吸収スペクトルの顕著な長波長シフトも $\text{Si}=\text{Si}$

二重結合のねじれに伴う $3p\pi$ 軌道同士の相互作用の減少で説明できる。これは **19** の理論計算でも再現された。

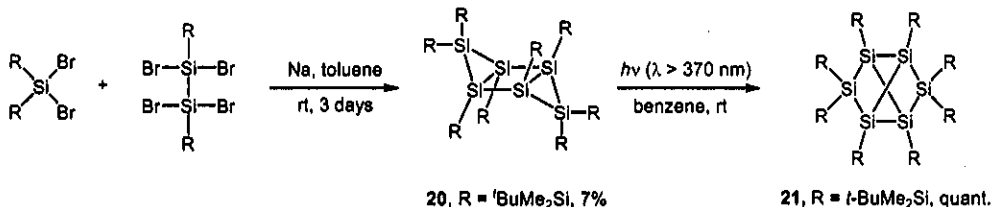
本研究では縮合三環式テトラアルキルジシレンのジアステレオマーを初めて選択的に合成単離することに成功した。合成したジシレンのケイ素-ケイ素二重結合はいずれトランス折れ曲がり構造であったものの、その構造パラメータは互いに顕著に異なることを見出した。そして、これまで主に置換基の立体効果で説明されていたケイ素-ケイ素二重結合周りの構造パラメータの間に相関があることを初めて明らかにした。ジシレンのジアステレオマーを用いることで、ケイ素-ケイ素二重結合に関するより深い知見を得ることに成功した。

新規な三環式オリゴシランの合成、構造と光異性化

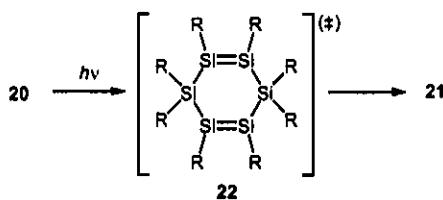
多環式オリゴシランは環開裂により多環式不飽和ケイ素化合物を生成する前駆体として興味深い化合物である。本研究では環内に並列したケイ素-ケイ素二重結合をもつシクロヘキサシラ-1,4-ジエンの前駆体として期待される *anti*-トリシクロ[3.1.0.0^{2,4}]ヘキサシラン **20** ($\text{R} = t\text{-BuMe}_2\text{Si}$) を合成単離および X 線結晶構造解析に成功し、その分子構造と新しい骨格異性化を明らかにした。

トリシクロヘキサシラン **20** は $t\text{-BuMe}_2\text{Si}_2$ 基をもつ 2 種類のプロモシランの還元的縮合で合成した(スキーム 5)。このオリゴシラン **20** は光に敏感な淡黄色の結晶である(図 6)。

スキーム 5



スキーム 6



化合物 **20** は熱的には極めて安定であるが、**20** に光照射すると、速やかに反応が進行し、トリシクロ[2.2.0.0^{2,5}]ヘキサシラン **21** へ定量的に異性化することを見出した(図 7、スキーム 4)。この光異性化はまず **20** の光照射により、対称許容の光化学的[$\sigma 2s + \sigma 2s$]反応でシクロヘキサシラ-1,4-ジエン **22** が生成し、このものの対称許容の熱的[$\pi 2s + \pi 2a$]閉環反応で **21** を与えているものと考えられる(スキーム 6)。種々のケイ素-ケイ素二重結合捕捉剤存在下での **20** の光反応では **22** の捕捉生成物は得られなかったが、**20** のレーザー閃光分解を行ったところ、440 および 560 nm に吸収極大をもつ短寿命化合物が生成することを見出した。これらの吸収帯は **22** の 2 つのケイ素-ケイ素 π 軌道が互いに空間経由相互作用した結果できた 2 つの $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移に帰属可能であることを理論計算により明らかにした。またこの結果からケイ素表面でケイ素-ケイ素二重結合部分が並列している構造は骨格が強固に固定されているために安定に存在する構造であることが示唆された。

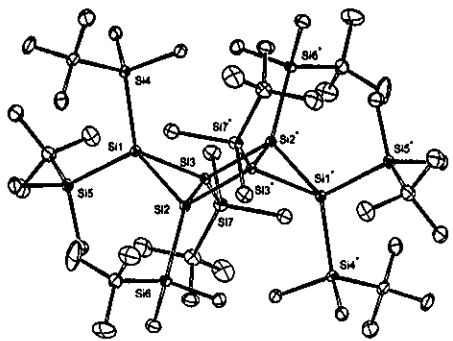


図 6. トリシクロヘキサシラン **20** の ORTEP 図.

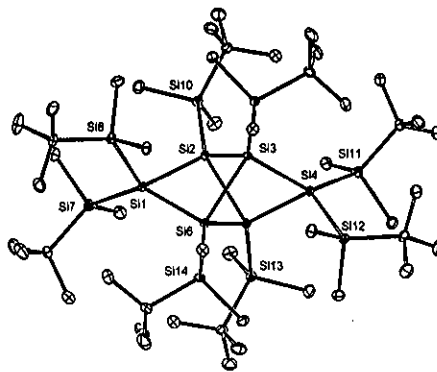


図 7. トリシクロヘキサシラン **21** の ORTEP 図.

3. 今後の展開

ケイ素(001)面の理論的研究では表面から第4層までの構造をもつケイ素9原子からなる分子(図1の太線で示した部分)が、ケイ素表面の構造と反応性を比較的良好に再現するモデルとして用いられています。本研究期間中にその骨格を持つ化合物の合成には到りませんでした。本研究で見出した縮合二環式骨格構築法を利用して、Si(001)表面のより深層までのモデルとなる縮合多環式ジシレンの合成を目指したいと思います。これらの化合物の構造と反応性は、ケイ素を含む多重結合化合物の構造論と反応論を深化させるだけでなく、将来、ケイ素表面上での分子デバイスの構造と反応性を、詳細に理解し、精密かつ自在に制御する上で重要な役割を果たすと期待しています。また、ジシレンなど不飽和ケイ素化合物は、構造や電子状態対応する有機化合物とは異なる性質を多く持つことが明らかにされています。より新しい構造を持つ不飽和ケイ素化合物を合成し、それらの性質を生かし、不飽和ケイ素化合物群を新しい電子系として位置づけ研究を展開したいと考えています。

4. 謝辞

本研究を研究課題として採択していただき、ご理解とご支援ならびに常に的確な助言をいただきました村井領域総括、そして領域アドバイザーの皆様にご心より感謝いたします。実際の研究を進めるうえで、様々なお世話をいただきました桑島技術参事、山畑事務参事、竹内恵さん、和村律子さん、児玉佳奈子さんをはじめ科学技術振興機構の皆様にご深く感謝いたします。レーザー閃光分解の実験をしていただきました東北大学多元物質科学研究所の伊藤攻教授と荒木保幸博士にご深く感謝いたします。そして研究を楽しみ、昼夜を問わず実験を進めてくれた田中陵二博士、小林秀樹博士、内山馨君にご厚く感謝いたします。最後に、本研究の実施に当たりご理解とご支援をいただきました東北大学大学院理学研究科化学専攻吉良満夫教授にご厚く感謝いたします。

5. 研究成果リスト

5-1 論文(原著論文) 発表

1. A Stable Fused Bicyclic Disilene as a Model for Silicon Surface

H. Kobayashi, T. Iwamoto, and M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 15376-15377 (2005).

2. Comparative Chemistry of Isolable Divalent Compounds of Silicon, Germanium, and Tin

M. Kira, S. Ishida, and T. Iwamoto, *Chem. Rec.*, 4, 243-253 (2004).

3. Novel Stable Silicon-based π -Electron Systems – Synthesis, Unique Structure and Properties of Cyclic, Spiroconjugated, and Cumulative Silicon-Silicon Doubly-Bonded Compounds

T. Iwamoto, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, **78**, 393-404 (2005).

4. Progress of the Chemistry of Stable Disilenes,

M. Kira and T. Iwamoto, *Adv. Organomet. Chem.*, *in press*.

5-2 その他の成果

依頼講演

1. 「形式的に sp 混成のケイ素をもつ初めての安定な化合物トリシラアレンの合成と特異な分子構造」 平成 15 年度化学系 9 学協会連合東北地方大会、平成 15 年 10 月 11-12 日、福島県立医科大学、福島
2. 「新規な共役ケイ素-ケイ素二重結合化合物の合成と特異な構造」 名古屋大学 21 世紀 COE、有機化学若手研究会、平成 15 年 12 月 12 日-13 日、名古屋大学、名古屋
3. 「高周期 14 族トリメタラアレンの合成と構造」 21 世紀 COE・化学研究所有機元素化学セミナー、平成 16 年 1 月 19 日、京都大学化学研究所、宇治

受賞講演

1. 平成 14 年度 (第 7 回) ケイ素化学協会奨励賞受賞講演
「安定な共役ジシレンの合成、構造と性質」 平成 15 年度 (第 8 回) ケイ素化学協会シンポジウム、平成 15 年 10 月 17 日-18 日、ホテル本能寺会館、京都
2. 平成 15 年度 (第 53 回) 日本化学会進歩賞受賞講演
「新規なケイ素 π 電子化合物および関連分子系の創出」 日本化学会第 84 春季年会、平成 16 年 3 月 26 日 (金) ~ 29 日 (月)、関西学院大学上ヶ原キャンパス、兵庫県西宮市

受賞

1. 平成 14 年 11 月 第 7 回 (平成 14 年度) ケイ素化学協会奨励賞受賞
「安定な低配位ケイ素およびゲルマニウム化合物の化学」
2. 平成 16 年 3 月 第 53 回 (平成 15 年度) 日本化学会進歩賞受賞
「新規なケイ素 π 電子化合物および関連分子系の創出」
3. 平成 17 年 10 月 第 10 回 (平成 17 年度) ケイ素化学協会シンポジウムポスター賞
小林秀樹・岩本武明・吉良満夫「縮環二環式ジシレンの反応 ~ケイ素(001)表面吸着との比較」



岩本武明

東北大学大学院理学研究科附属巨大分子解析研究センター・
助教授

[経歴] 1998年東北大学大学院理学研究科博士課程後期課程修了、
同年4月東北大学大学院理学研究科化学専攻助手。2004年7月よ

り現職。[専門] 有機典型元素化学、有機ケイ素化学

[連絡先] 980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3 (勤務先)

E-mail: iwamoto@mail.tains.tohoku.ac.jp

Design and Synthesis of Novel Unsaturated Silicon Molecules with Structural Characteristics of Silicon Surface

Takeaki Iwamoto

The silicon surface has served as the starting point for all microelectronics technologies and has attracted much attention as the substrate of functionalized organic materials and molecular devices recently. To fabricate the functionalized silicon surface, controlling the structure and reactivity of the silicon surface is important. However, the fundamental understanding of the structure and reactions of the silicon surface is not always clear at the atomic and molecular levels. In this project, we designed and synthesized novel unsaturated silicon molecules with structural characteristics of silicon surface. These new unsaturated silicon compound may play important roles to understand the structural characteristics and chemical behavior of small molecules bound to the Si(001) surface at the atomic and molecular levels and the bonding nature of the Si=Si double bond on the Si(001) surface.

The first fused bicyclic disilene representing topologically a partial structure of the Si(001) surface up to the third layer was synthesized. In the solid state, the Si=Si double bond in the bicyclic disilene exists in the slightly *cis*-bent form (bent angle θ is 3.6°) compared to the highly *cis*-bent dimer on the Si(001) surface. The structural characteristics of 9,10-phenanthrenequinone(PQ)-adduct is in good accord with those of the proposed structure of the PQ molecule adsorbed on the Si(001) surface.

The first diastereomeric disilenes whose structures were fixed by fused-tricyclic framework were synthesized. X-ray analysis disclosed that both disilene have *trans*-bent Si=Si double bonds with quite different structural characteristics mainly owing to the different configuration of the rigid fused-tricyclic framework. Comparison of molecular structure between diastereomeric disilenes and theoretical calculations reveal that the geometrical parameters around the Si=Si double bond such as bond distance r , bent angle θ and twist angle τ correlate to each other.

The first tricyclo[3.1.0.0^{2,4}]hexasilane was synthesized as air-sensitive pale yellow crystals. Upon irradiation, the tricyclohexasilane converted to its skeletal isomer, tricyclo[2.2.0.0^{2,5}]hexasilane quantitatively. Two transient absorption bands assignable to the corresponding cyclohexasila-1,4-diene was observed by LFP study of the tricyclohexasilane.