

研究課題別評価

1 研究課題名:

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

2 研究者氏名: 岩本 武明

研究員: 田中 陵二 (研究期間 H.15.6~H.18.3)

研究員: 小林 秀樹 (研究期間 H.15.8~H.18.3)

リサーチスタッフ: 内山 馨 (研究期間 H.15.4~H.16.3)

3 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配位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ある。近年、不飽和ケイ素上に嵩高い置換基を導入し、多量化を速度論的に抑えることで、アルケンやカルベンのケイ素類縁体が安定な化合物として合成されるようになったが、その多くは基本的な有機化合物のケイ素類縁体に限られている。一方、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に類似した活性点があることが知られている。近年、このケイ素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るが、そ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ない。ケイ素表面の構造上の特徴を持つ高度に構造制御された不飽和ケイ素化合物が合成できれば、ケイ素表面の反応性、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る。本研究ではケイ素単体表面の構造上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た。

4 研究成果:

ケイ素(001)面にはこれまで安定に合成されたジシレンにはない構造上の特徴がある。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などである。これらの構造上の特徴を持つジシレンの合成を目指し以下の研究を行った。

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2つのケイ素五員環が縮環した骨格を持つ初めての安定な縮合二環式ジシレンを合成した。この化合物はSi(001)面の表面から第三層までの構造とトポロジー的に同じ構造を持つ。このジシレンの合成は四員環状ジクロロシランの還元縮合によりケイ素-ケイ素二重結合の生成と環拡大が一気に進行することにより達成された。この方法はより複雑な縮合多環式ジシレンだけでなく、縮合多環骨格をもつケイ素クラスター合成への応用が期待される。X線結晶構造解析の結果、合成した縮合二環式ジシレンは二重結合上の置換基が対称に3.6度シスに折れ曲がったケイ素-ケイ素二重結合を持つことを見出した。このような置換基のシス折れ曲がり、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まったく見られない特異な構造である。一方、NMRスペクトルより溶液中ではこのジシレンは速やかに環反転していることが明らかになった。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おり、合成した縮合二環式ジシレンはケイ素(001)面のモデルとしては必ずしも理想的ではなかったが、その反応性をSi(001)面のものと比較し、類似性があることを明らかにした。特にフェナントレンキノン(PQ)と反応では[4+2]付加体を与えることを明らかにし、PQが酸素で二重結合ケイ素に結合し、フェナントレン環が芳香族性を持ち分子間で π スタッキングしていることなど、これまで表面科学的方法あるいは理論計算で推定されているケイ素表面上でのPQの吸着構造と一致する構造上の特徴を見出した。

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と構造

平面構造をもつアルケンとは異なり、ジシレンのケイ素-ケイ素二重結合は置換基が二重結

合面に対してトランスに折れ曲がった、トランス折れ曲がり構造が一般には安定である。一方、置換基が二重結合面に対して同じ側に折れ曲がったシス折れ曲がり構造は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明確な系統的研究はなかった。本研究では、シスおよびトランス折れ曲がり構造を持つジシレンの性質の比較を目的として、研究者がこれまでに合成した剛直な環状アルキル基で安定化されたケイ素二価化合物(シリレン)を骨格とし利用し、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立体選択的に合成単離した。合成したジアステレオマーのケイ素-ケイ素二重結合はいずれもトランス折れ曲がり構造であったが、剛直な縮合三環式骨格の異なる立体配置のため、顕著に異なる構造上の特徴を示した。合成したジシレンはケイ素-ケイ素二重結合のねじれ角が大きいほど、ケイ素-ケイ素二重結合距離が伸長し、折れ曲がり角が増加する傾向があり、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見出した。そしてこれらの相関が二重結合のねじれに伴う 3π 軌道準位の上昇による、効果的な $\pi(\text{Si}=\text{Si})-\sigma^*(\text{Si}=\text{Si})$ 相互作用で説明できることを明らかにした。またケイ素-ケイ素二重結合に対するケイ素-ケイ素単結合の付加反応を初めて見出した。

縮合三環式オリゴシランの合成、構造および光反応

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}]ヘキサシランを初めて合成単離することに成功し、X線結晶構造解析および新しい骨格異性化を明らかにした。合成したトリシクロヘキサシランはトリシクロ[2.2.0.0^{2,5}]ヘキサシランへ定量的に光異性化した。この光異性化では中間体にシクロヘキサシラ-1,4-ジエンの生成が期待されたが、種々のケイ素-ケイ素二重結合捕捉剤との反応では捕捉生成物は得られなかった。しかし、レーザー閃光分解を行ったところ、シクロヘキサシラ-1,4-ジエンに帰属する過渡吸収帯を持つ短寿命化合物が生成することを見出した。そしてこれらの吸収帯がシクロヘキサシラジエンの 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 $\pi-\pi^*$ 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。

5 自己評価:

ケイ素(001)面の第三層までの構造とトポロジ的に同じ構造を持つ不飽和ケイ素化合物を合成し、その分子構造と反応性を明らかにすることができ、当初の研究目標の1つであるケイ素表面の構造上の特徴を持つ化合物の合成、およびケイ素表面の構造と反応性の比較は達成できた。またケイ素表面構造の特徴に着目した不飽和ケイ素分子を設計合成することで、ケイ素-ケイ素二重結合化合物の構造と反応性に関するより深い知見を得ることができ、当初の目標はある程度達成できたものと考えている。しかし、ケイ素(001)面の第四層までのモデル化合物であり、Si(001)面の構造と反応性を比較的良く再現すると期待されるノルアダマンテン骨格を持つジシレンの合成が期間内に達成できず、モデル分子を用いたケイ素表面の構造の原子分子レベルでの理解の検討が十分に行えなかったのは残念であった。また本研究で合成した化合物は、速度論的に安定化するために導入された置換基の立体障害のため反応性が低く、有用な表面修飾反応へ結びつく新しい反応の検討が十分には行えず、今後取り組むべき研究課題として残った。まだまとまった形になっていないが、本さきがけ研究で蓄積された、構造制御されたオリゴシランの合成法や官能基が導入されたケイ素二価化合物前駆体合成法は、精密に構造制御されたシリコンクラスターや、不飽和ケイ素化合物を機能中心とする化合物の合成へ応用展開できるものと期待される。

6 研究総括の見解:

歪のかかった構造を持つケイ素2重結合を含む一連の化合物を合成した。この新しい化合物の酸素やフェナントレンキノンとの反応などで、ケイ素表面の良いモデルになることを提案した。さらにトランス折れ曲がりという歪んだケイ素2重結合の合成を行い、ねじれとトランス折れ曲がりの間の相対関係を初めて見出した。これらの一連の高歪2重結合に関する研究は、化学結合の本質を明らかにしていく努力の一環として高く評価される。

7 主な論文等:

論文

A Stable Fused Bicyclic Disilene as a Model for Silicon Surface

Hideki Kobayashi, Takeaki Iwamoto, and Mitsuo Kira, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 15376–15377 (2005).

受賞

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」

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」

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」