

■原 著■ 2017 年度神奈川大学総合理学研究所共同研究助成論文

立体構造が制御されたオリゴシランの実験的・理論的研究

辻 勇人^{1,3} 金澤悠紀² 江原雅博²

Experimental and Theoretical Studies
on Conformationally Controlled Oligosilanes

Hayato Tsuji^{1,3}, Yuki Kanazawa² and Masahiro Ehara²

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan

² Institute for Molecular Science and Research Center for Computational Science, Okazaki City, Aichi 444-8585, Japan

³ To whom correspondence should be addressed. E-mail: tsujiha@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: Theoretical calculations have been performed on the pentasilane compound that is conformationally constrained into all anti conformations. Optimized geometry in the photoexcited state suggests that the $\sigma\sigma^*$ character is the lowest excited state in terms of the extended terminal Si-Si bonds. Meanwhile, the bond and dihedral angles are barely changed, because of the rigidity of the trisilane unit. These phenomena effectively explain the experimental data of the photophysical properties of the all anti-pentasilane compound.

Keywords: oligosilanes, conformation, photophysical properties, excited state

序論

ケイ素原子が鎖状に連結した化合物はポリシランと呼ばれ、ケイ素鎖内での σ 電子の非局在化現象 (σ 共役) に由来するユニークな光物性や電子物性を示すことが知られている。これまで様々な研究が精力的になされており、近年では半導体シリコンの一次元類縁体として分子エレクトロニクス等への応用が期待されている^{1,2)}。ポリシランの電子状態は、ケイ素主鎖の長さや立体構造に大きく依存することがこれまでの研究で知られている^{3,4)}。したがって、所望する機能の発現には立体構造の精密制御が必要である。最初にこの辺の背景を説明する。

まず、基底状態のケイ素鎖長と立体配座の影響の解明に関しては、筆者ら独自の環骨格を利用した立体配座制御法が有効であった。すなわち、この方法によりジシランからヘキサシランまでのオリゴシラン化合物の分子構造制御を行い、紫外吸収スペクトル、磁気円二色性スペクトル、光電子分光などの計測と理論計算を併せることで、ケイ素鎖長や立体配座と光物性の相関を明らかにしてきた⁵⁻¹⁴⁾。この一連の研究において着目したのは、 $\sigma\sigma^*$ 遷移と $\sigma\pi^*$ 遷移の交差忌避である。すなわち、ポリシランやオリゴシランのフロンティア軌道を記述するには、ケ

イ素主鎖中の Si-Si 結合が寄与する σ および σ^* 軌道に加えて、主鎖のケイ素原子と側鎖の炭素原子の Si-C σ^* 軌道の集合により形成される π 型の対称性を持つ分子軌道 (π^* 軌道) を考える必要がある。鎖長が短いオリゴシランや特定の立体配座を含んだ構造ではこの影響が顕著であり、例えばケイ素が 2 個 (Si-Si 結合が 1 個) のジシランの紫外吸収スペクトルにおいては、禁制遷移である $\sigma\pi^*$ 遷移が最もエネルギーが低い励起状態を与え、波長領域 210 nm 付近に ϵ 数千程度の吸収帯として観測され、ついで 200 nm よりも短波長側に許容遷移である $\sigma\sigma^*$ 遷移が ϵ 数万の強い吸収帯として観測される。ケイ素が 4 個のテトラシランでは、Si-Si-Si-Si 鎖内の中央の Si-Si 結合周りの回転によって、ケイ素鎖に関する立体配座異性体を生じる。Si-Si-Si-Si 二面角 ω が 0° 付近 (syn 配座) では、 $\sigma\pi^*$ 遷移の方がエネルギー的に低いのにに対し、 $\omega = 180^\circ$ 付近 (anti 配座) ではエネルギー関係が逆転し、 $\sigma\sigma^*$ 遷移が最もエネルギー的に低くなる。そして、これら $\sigma\sigma^*$ と $\sigma\pi^*$ 遷移は対称性が同じであるために、中間程度の ω をもつ領域において交差忌避を示す。ケイ素の数が 5 個 (ペンタシラン) 以上では、ケイ素鎖が伸張

した構造では $\sigma\sigma^*$ が最低励起状態となるが、有効共役長（すなわちケイ素主鎖の立体配座）次第では、 $\sigma\pi^*$ 遷移の寄与が顕著であり、スペクトルの解釈は多少複雑になるが、各種測定や理論計算を組み合わせることで理解ができるようになった。

以上のように、基底状態の分子構造が与える影響の解明については、理論的・実験的双方から大きな進展が見られた。一方で、発光スペクトルの分子構造依存性については、励起状態の構造を考慮する必要があり、未だ解決途上である。実験的に観測されているペルメチルオリゴシラン $\text{Me}(\text{SiMe}_2)_n\text{Me}$ のフォトルミネッセンスを例にとって説明する。ケイ素の数 n が 2, 3 のジシラン、トリシランは蛍光を示さないのに対し、 $n = 4$ のテトラシランでは極低温下で、Stokes シフトが大きい幅広い弱い蛍光帯を示す。このような鎖長依存性の理解としては、ジシラン、トリシランでは最低励起状態が禁制の $\sigma\pi^*$ 遷移に由来するのに対し、テトラシラン以上では $\sigma\sigma^*$ 遷移由来の励起状態となるために、発光を与える遷移にも許容性が出てくると考えられる。さらに鎖長が長くなると発光帯は顕著になり、概ねヘプタシラン($n = 7$)を境として、それ以上ケイ素鎖が長いものでは、Stokes シフトが小さく発光帯がシャープになることが観測されている。このような発光挙動の変化に関しては、鎖長が短い($n = 4-6$)ものでは励起状態での構造変化が大きいのに対し、鎖長が長くなると σ 電子の非局在化効果により構造変化が小さいことが、励起状態の構造最適化計算から示唆されている。このような励起状態での挙動、特に基底状態の立体構造制御が励起状態の構造に与える影響を詳細に検証するために本研究では、立体構造が強固に固定されたオリゴシラン分子をモデルとして用い、実験・理論を融合した検討を行うこととした。

材料と方法

本研究のモデルとしては、図 1 に示した all anti-ペンタシラン分子（以下 aa-Si_5 と略す）を選んだ。この aa-Si_5 は、 σ 共役の拡張に理想的な all anti 配座の構築を目指して、以前に筆者らが独自に開発したものである。2 本のテトラメチレン鎖をもつ双環トリシランユニットによって、ケイ素鎖が強固に all anti に固定されているため、対応する n -ドデカメチルペンタシラン $\text{Me}(\text{SiMe}_2)_5\text{Me}$ に比べてシャープな紫外吸収帯が長波長側に現れる⁸⁾。さらに興味深いことに、 $\text{Me}(\text{SiMe}_2)_5\text{Me}$ の発光帯は短鎖オリゴシラン特有の大きな Stokes シフトをもったブロードなものであるのに対し、 aa-Si_5 の発光帯は、長鎖のオリゴシランのようにシャープである¹⁵⁾。まずは

このようなスペクトルの相違が、励起状態でのどのような構造変化に起因するのかを、励起状態の構造最適化計算によって検証することとした。基底状態の構造最適化計算には、B3LYP/6-311G*、励起状態には PBE0/6-311G* レベルを用いた。なお、 $\text{Me}(\text{SiMe}_2)_5\text{Me}$ については、ケイ素主鎖についての配座異性体が多数存在するため、現在継続して検討を行っており、本稿では最適計算によって得られた aa-Si_5 の構造のみ示すこととする。

結果

図 1 に、基底状態ならびに励起状態での構造最適化計算の結果得られた結合長と結合角を記した。励起状態での Si-Si 結合長は末端 (Si1-Si2) 244 pm、中央 (Si2-Si3) 239 pm であった。基底状態がともに 238 pm であるのに比べると、特に末端では 2.5% もの結合長の伸張が見られた。一方で、結合角については、Si1-Si2-Si3 114.4°、Si2-Si3-Si4 104.1°と、基底状態の 112.8-113.5°、104.2° から大きな変化が見られなかった。また、二面角も基底状態の 177.0° から励起状態で 174.6° と、all anti 配座が保たれたままであった。

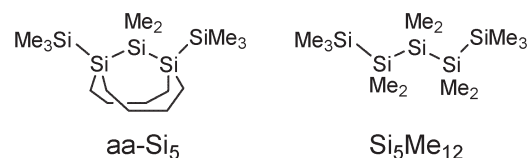


図 1. 双環トリシランユニットを用いた all anti ペンタシラン (aa-Si_5) と n -ドデカメチルペンタシラン $\text{Me}(\text{SiMe}_2)_5\text{Me}$ の分子構造。

討論

計算によって得られた励起状態の構造に関して注目すべき点は、Si-Si 結合の伸張である。これは、励起状態が $\sigma\sigma^*$ 遷移の性質を有することを支持している。すなわち、Si-Si 結合性軌道 (σ 軌道) から Si-Si 反結合性軌道 (σ^* 軌道) に電子が移ることによって、Si-Si 結合次数が減少したために結合長が伸張したことを意味する。また、中央の Si-Si 結合に比べて末端の伸張が顕著である、双環トリシランユニットの効果によるものであると考えられる。すなわち、このユニットが強固であるために、大きな構造変化には大きなエネルギーが必要となるのに対し、ユニット外の末端 Si-Si 結合は比較的容易に構造変化を受けたと考えられる。また、励起状態でも all anti 配座が保たれていることから、基底状態と同様に有効共役長が長い (σ 電子が非局在化した) 状態が保たれるため、長鎖のオリゴシランと同様の挙動を示すものと考察できる。今後、この安定構造か

ら基底状態への遷移の計算、すなわち、発光スペクトルの詳細なシミュレーションを行い、励起エネルギーや振動子強度の結果から、今回得られた励起状態構造の妥当性（計算レベルの妥当性）の検証や、 $\text{Me}(\text{SiMe}_2)_5\text{Me}$ の励起状態における分子構造変化との比較によって、オリゴシランの励起状態に関するより深い知見を得るための検討を行う。さらに系統的研究を行うために、テトラシランやヘキサシラン等の鎖長が異なるものや、それぞれにおいて基底状態での立体配座が異なる化合物を出発点としたときの構造変化等についても詳細な検証が必要であり、引き続き検討する予定である。

謝辞

本研究の一部は、研究課題「立体構造が制御された有機ケイ素化合物の研究」に対する 2017 年度総合学術研究所共同研究助成 (R15201708) のサポートにより行われた。ここに感謝申し上げる。

文献

- 1) Su TA, Li H, Klausen RS, Kim NT, Neupane M, Leighton JL, Steigerwald ML, Venkataraman L and Nuckolls C (2017) Silane and germane molecular electronics. *Acc. Chem. Res.* **50**: 1088-1095.
- 2) Sasaki M, Shibano Y, Tsuji H, Araki Y, Tamao K and Ito O (2007) Oligosilane chain-length dependence of electron transfer of zinc porphyrin-oligosilane-fullerene molecules. *J. Phys. Chem. A*. **111**: 2973-2979.
- 3) Miller RD and Michl J (1989) Polysilane high polymers. *Chem. Rev.* **89**: 1359-1410.
- 4) Tsuji H, Michl J and Tamao K (2003) Recent experimental and theoretical aspects of the conformational dependence of UV absorption of short chain peralkylated oligosilanes. *J. Organomet. Chem.* **685**: 9-14.
- 5) Kanazawa Y, Tsuji H, Ehara M, Fukuda R, Casher DL, Tamao K, Nakatsuji H and Michl J (2016) Electronic transitions in conformationally controlled peralkylated hexasilanes. *ChemPhysChem*. **17**: 3010-3022.
- 6) Tsuji H, Fogarty HA, Ehara M, Fukuda R, Casher D, Tamao K, Nakatsuji H and Michl J (2014) Electronic transitions in conformationally controlled tetrasilanes with a wide range of SiSiSiSi dihedral angles. *Chem. Eur. J.* **20**: 9431-9441.
- 7) Fukazawa A, Tsuji H and Tamao K (2006) All-anti-octasilane: conformation control of silicon chains using the robust bicyclic trisilane as the building block. *J. Am. Chem. Soc.* **128**: 6800-6801.
- 8) Tsuji H, Fukazawa A, Yamaguchi S, Toshimitsu A and Tamao K (2004) All-anti pentasilane: conformation control of oligosilanes based on bis(tetramethylene)-tethered trisilane unit *Organometallics* **23**: 3375-3377.
- 9) Mallesha H, Tsuji H and Tamao K (2004) UV Absorption and mass spectra of n-alkylsilyl end-capped anti, cisoid-alternating oligosilanes up to docosasilane (Si₂₂). *Organometallics* **23**: 1639-1642.
- 10) Seki S, Okamoto K, Matsui Y, Tagawa S, Tsuji H, Toshimitsu A and Tamao K (2003) Transient absorption spectroscopy of radical ions of rigid anti- and syn-tetrasilane. *Chem. Phys. Lett.* **380**: 141-145.
- 11) Tsuji H, Terada M, Toshimitsu A and Tamao K (2003) $\sigma\sigma^*$ transition in anti,cisoid alternating oligosilanes: clear-cut evidence for suppression of conjugation effect by a cisoid turn. *J. Am. Chem. Soc.* **125**: 7486-7487.
- 12) Fogarty HA, Tsuji H, David DE, Ottosson CH, Ehara M, Nakatsuji H, Tamao K and Michl M (2002) Peralkylated tetrasilanes: conformational dependence of the photoelectron spectrum. *J. Phys. Chem. A* **106**: 2369-2373.
- 13) Tsuji H, Toshimitsu A, Tamao K and Michl J (2001) UV, MCD, and LD spectra of a conformationally constrained ortho-tetrasilane: support for the avoided crossing model of conformational effects on excited states. *J. Phys. Chem. A*. **105**: 10246-10248.
- 14) Tamao K, Tsuji H, Terada M, Asahara M, Yamaguchi S and Toshimitsu A (2000) Conformation control of oligosilanes based on configurationally constrained bicyclic disilane units. *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**: 3287-3290.