

博士論文

Synthesis of Silicon-Containing Conjugated Compounds  
Using a Divalent Silicon Species and Structural Analysis of  
Explosive Silanes

(二価ケイ素化学種を用いた含ケイ素共役系化合物の  
合成および爆発性シラン類の構造解析)

内田 健哉

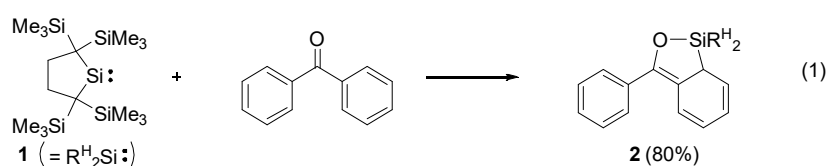
令和4年

## Contentst

Chapter 1.	General Introduction	1
Chapter 2.	Dearomative Cycloaddition of an Isolable Dialkylsilylene with Diaryl Ketones	10
Chapter 3.	Formation and Isomerization of Highly Strained 2,5-Dioxa-Silabicyclo[2.1.0]Pentane	65
Chapter 4.	Siloxy-Substituted Cyclopentadiene Showing Aggregation-Enhanced Emission	84
Chapter 5.	Structures and Properties of Phenylene-bridged 1,3-Diaza-2-silole and Related 2 <i>H</i> -Azasilirenes	102
Chapter 6.	Structural Estimation and Hazard Evaluation of Explosive Silanes Generated in Semiconductor Manufacturing Processes	150

## Chapter 1. General Introduction

カルベンのケイ素類縁体であるシリレンはケイ素化学において重要な反応性化学種である。シリレンは通常基底一重項状態をとり、二価のケイ素上の空の p 軌道と非共有電子対に由来した特徴的な反応性を示す。特に、シリレンと多重結合化学種との付加反応は、含ケイ素骨格の形成と  $\pi$  電子系の変換が同時に進行する優れた反応である。これまでに我々は単離可能なジアルキルシリレン **1** とベンゾフェノンとの反応が室温で速やかに進行し、メチレンシクロヘキサジエン骨格を有する **2** が定量的に得られることを見出している (式 1)。この反応は温和な条件で進行する脱芳香族化反応としても興味深く、シリレンの付加反応を用いる含ケイ素共役系化合物形成反応の適用範囲の精査と反応機構の解明は、新しい有機骨格変換反応の開拓にも貢献すると期待される。



また、シリレンは半導体製造におけるシリコン層形成工程においても重要な中間体と考えられている。この工程においては、余剰のシリレンが排気配管内で多量化して、油状のシラン類となり装置内壁に堆積する。これらのシラン類はオイリーシランと呼ばれ定期的に除去する必要があるが、爆発性を有する場合があります、科学的な根拠に基づいた取り扱い手法が求められている。

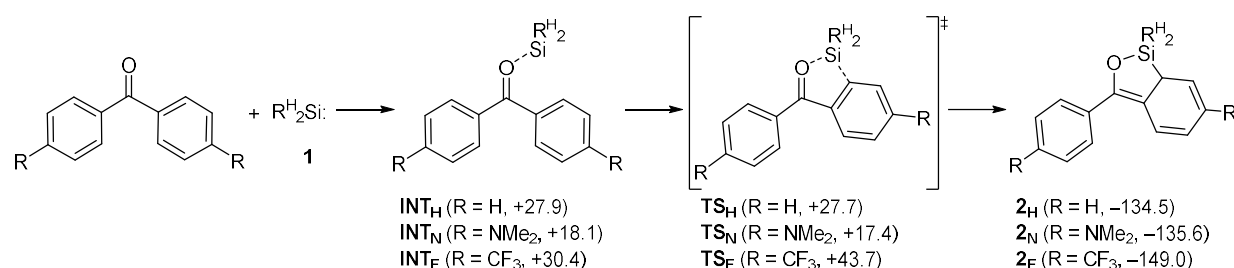
本博士論文では前述したシリレンが深く関与する反応について研究を行った。第二章ではシリレンと種々のジアリールケトンとの反応および理論計算から、脱芳香族化を伴う(1+4)環化付加反応の反応機構、とくに中間体であるカルボニルシライリドの電子状態を明らかにした。第三章ではシリレンとベンジルとの反応によって得られたビシクロペンタン誘導体の異性化反応を見出し、異性化反応の機構について検討した。第四章ではシリレンの付加反応を用いて凝集誘起発光性の化合物を合成し、その構造と発光特性を明らかにした。第五章ではシリレンと種々のアリールニトリルとの付加反応を検討し、ケイ素と窒素を含む環状化合物を合成し、その構造と性質を明らかにした。第六章では半導体製造工程において副生する爆発性シラン類の危険性評価と構造解析を行い、爆発性の鍵となる構造と反応過程を明らかにした。

## Chapter 2. Dearomative Cycloaddition of an Isolable Dialkylsilylene with Diaryl Ketones

シリレンとジアリールケトンとの脱芳香族環化付加反応はケトンの  $\pi$  共役系の変換を伴う興味深い反応である。本章では、この反応の適用範囲や反応機構に関する検討を行った。シリレン **1** と種々のベンゾフェノン誘導体との反応で、シリレン **1** の環化付加反応は

電子豊富なベンゾフェノンに対してより速く、かつ電子豊富なアリール基側でより優先的に進行することを見出した。理論計算から、シリレンとジアリールケトンとの反応の鍵中間体はカルボニルシライリド（シリレン-ケトン複合体）であり、これはカルボニル酸素の非共有電子対とシリレンの空の p 軌道の相互作用によって安定化されていた（スキーム 1）。さらに、このカルボニルシライリドから非常に小さな活性化障壁を経て、一方のアリール基のオルト位で Si-C 結合を形成し、結果的に(1+4)環化付加体が生成することを見出した。得られた(1+4)環化付加体の単結晶 X 線結晶構造解析を行い、*o*-イソトルエン構造を有していることを確認した。また(1+4)環化付加体の紫外可視吸収スペクトルからは、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移に由来する吸収帯が 370 nm 付近に存在することを確認した。

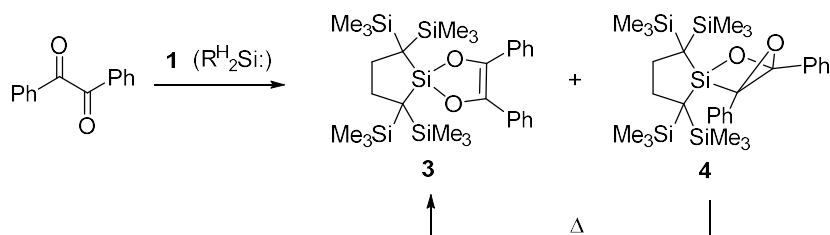
スキーム 1. 化合物 **1** とベンゾフェノン誘導体の脱芳香族環化付加反応のエネルギーダイアグラム. 括弧内の値は化合物 **1** と対応するベンゾフェノン誘導体を基準とした 298.15 K、1 atm におけるギブズエネルギー ( $\Delta G$  in kJ mol<sup>-1</sup>) と活性化ギブズエネルギー ( $\Delta G^\ddagger$  in kJ mol<sup>-1</sup>). 計算レベルは B1B95-D3/6-31+G(d,p)//B3PW91-D3/6-31G(d).



### Chapter 3. Formation and Isomerization of Highly Strained 2,5-Dioxa-Silabicyclo[2.1.0]Pentane

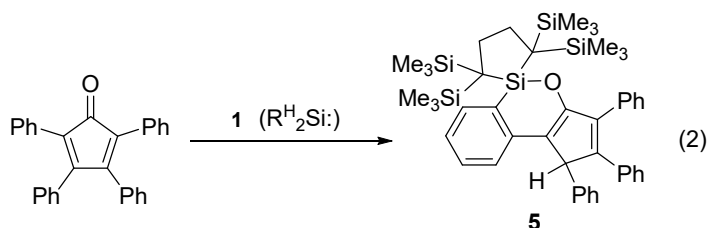
シリレンとカルボニル化合物の反応は特異な構造と電子状態の含ケイ素環状化合物が簡便に得られるため、活発に研究されている。 $\alpha$ -ジケトンであるベンジルとシリレンとの反応は(1+4)環化付加体が得られることが報告されているが、中間体の構造および反応機構に関する知見は限られていた。シリレン **1** とベンジルとの反応は室温で速やかに進行し、1,3-ジオキサ-2-シラシクロペンタ-4-エン **3** と予期せぬ高歪み化合物である 2,5-ジオキサ-シラビシクロ[2.1.0]ペンタン **4** が得られることを見出した（スキーム 2）。さらに、化合物 **4** が化合物 **3** へ異性化することを見出した。この異性化の反応速度の温度依存性から活性化エントロピーが負の値であることを明らかにし、この反応の律速段階は束縛された構造を経由していると考察した。理論計算からビシクロペンタン骨格が大きな環歪みエネルギーを有することを明らかにし、この環歪みの解消と強固な Si-O 結合の生成が環拡大を伴う **4** から **3** への異性化反応の主な駆動力であると考察した。

スキーム 2. シリレン **1** とベンジルとの反応.



## Chapter 4. Siloxy-Substituted Cyclopentadiene Showing Aggregation-Enhanced Emission

固体や薄膜などの凝集状態でより強い発光を示す特性は凝集誘起発光性と呼ばれており、環境応答性センサーなど発光材料として研究が行われている。凝集誘起発光性分子の合成において炭素-炭素結合構築のために用いられる遷移金属触媒が残留することで、発光特性の活用を妨げる場合がある。本章では、そのような金属触媒の残留が本質的に伴わない、シリレン **1** の環化付加反応による共役系変換反応に着目した。シリレン **1** とシクロペンタジエノンとの反応により凝集誘起発光性の化合物 **5** を収率 81% で合成した (式 2)。化合物 **5** の THF 溶液の蛍光量子収率は 0.25% と非常に低い値であるのに対して、固体では 11% と 44 倍増加し、化合物 **5** が凝集誘起発光性を示すことを確認した。

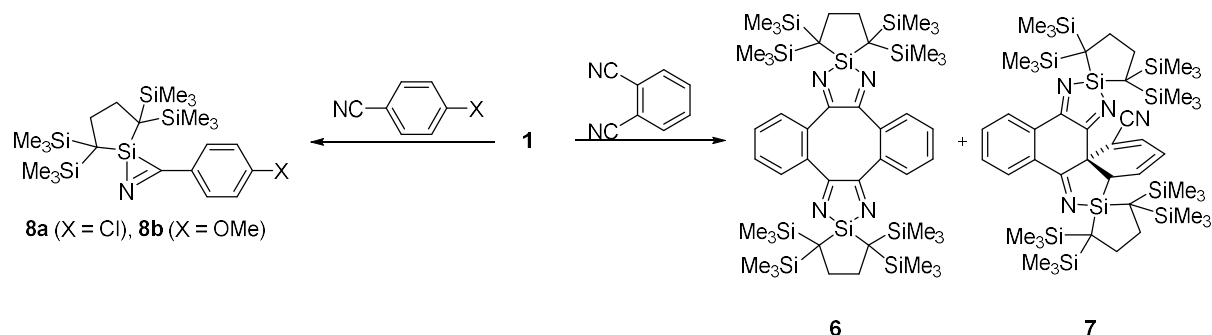


## Chapter 5. Structures and Properties of Phenylene-bridged 1,3-Diaza-2-silole and Related 2*H*-Azasilirenes

シリレンの炭素-ヘテロ原子多重結合への環化付加反応は含ケイ素-ヘテロ原子環状化合物が簡便に得られるため活発に研究されている。特にシリレンとニトリル類との反応はケイ素窒素を含む環状化合物が得られるため興味深い。本章ではシリレンの環化付加反応を用いたフェニレン架橋ジアザシロールと 2*H*-アザシリレンの合成と構造、光学特性をまとめた。シリレン **1** と *o*-フタロニトリルとの反応によりフェニレン架橋ジアザシロール **6** と脱芳香族化された異性体 **7** を合成した (スキーム 3)。同様の反応をパラ置換ベンズニトリルに対して行い、2*H*-アザシリレン **8** を得た。紫外可視吸収スペクトルおよび理論計算から、化合物 **6-8** は高エネルギーの *n* 軌道 (C=N) と低エネルギーの  $\pi^*$  軌道 (1,3-ジアザ-2-シロール、イミノフェニル) を含む特異な電子状態であることを明らかにした。理論計算から、1,3-双極子であるニトリルシライリド (シリレン-ニトリル複合体) と 2 分

子目のニトリルもしくは芳香族 C=C 結合との間で環化付加反応が進行している反応機構を明らかにした。

スキーム 3. シリレン **1** とベンゾニトリルおよび *o*-フタロニトリルとの反応.



## Chapter 6. Structural Estimation and Hazard Evaluation of Explosive Silanes Generated in Semiconductor Manufacturing Processes

クロロシランガスを用いる半導体製造プロセスにおいて、爆発性のシラン類が副生する場合がある。これらは油状であり配管の閉塞を引き起こすため定期的に除去する必要がある。本章ではキオクシア（株）の製造工程において副生する爆発性シラン類を対象とした分析スキームの構築と危険性評価、構造解析についてまとめた。不活性ガス雰囲気にてサンプリングしたオイリーシランおよび、それを実験室で加水分解した生成物の示差走査熱量分析（DSC）の結果、加水分解によって発熱量が約 4 倍に増加することを見出した。一方で、爆発性を評価する弾道臼砲試験ではオイリーシランのみが爆発性を示し、加水分解物は爆発性を示さないことを明らかにした。以上のことから、発熱量の大きい加水分解物と爆発性示すオイリーシランが混在した状態が最も危険性が高いと推定した。

NMR や MS などの分光学的測定により、オイリーシランの主成分は環状クロロシラン類であり、加水分解物はケイ素-ケイ素結合を含むシロキシシロキサン類であると推定した。理論計算の結果、ケイ素-ケイ素結合の分子内酸化、水素の脱離、シリレンの発生と別のシラノール分子への挿入反応などの複数の発熱過程を見出した（スキーム 4）。以上の結果からオイリーシランの一部がケイ素-ケイ素結合とヒドロキシ基が共存する不完全な加水分解生成物へ変換されることが危険性を増加させる要因であると推定した。

スキーム 4. 理論計算の結果から推定されるヒドロキシオリゴシランの基本反応.

