



「特異な高周期 14 族元素化合物の創製と構造・
反応特性の解明」

平成 17～20 年度 特別推進研究

「高周期 14 族元素の特性を生かした高次制御物質の創製と機能開発」

所属・氏名：東北大学・名誉教授・吉良 満夫

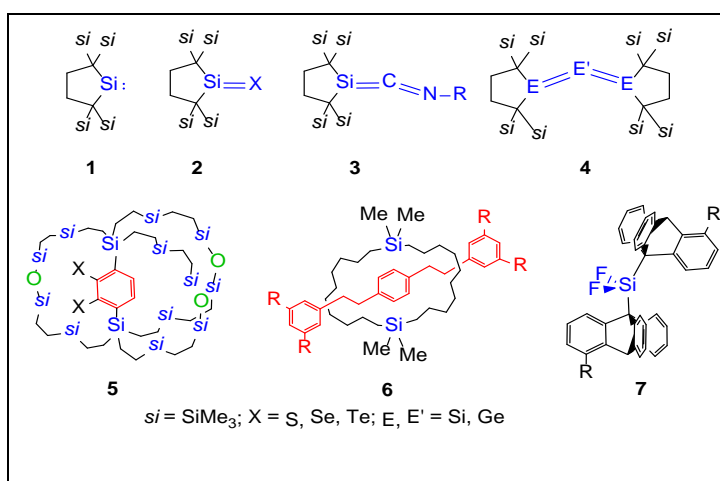
1. 研究期間中の研究成果

・背景

様々な形式の有機化合物が知られる一方で、これらの、ケイ素など高周期 14 族元素類縁体の多くは未知のままである。これら類縁体は特異な結合・構造・反応特性を有し、炭素化合物を超えた物性・機能を導出できる可能性がある。

・研究内容及び成果の概要

(1) 単離可能なジアルキルシリレン **1** を利用して、安定なケイ素-カルコゲン元素二重結合化合物 **2**、シラケテンイミン **3**、トリメタラアレン **4** などの新しい不飽和ケイ素化合物を創出した。



(2) 直線型骨格を有する炭素のアレンとは異なり、トリメタラアレン類の骨格は折れ曲がり構造を持つ。その原因として、 π - σ^* 軌道混合が重要であることを見出した。

(3) ケイ素-炭素、ケイ素-酸素 σ 結合が強固で柔軟であること、またケイ素が安定な五配位状態をとりやすいことなどの特徴を生かして、ケイ素基盤分子ジャイロスコープ **5**、ロタキサン **6**、クラッチ機構を持つ分子ギア **7** を組み上げた。

2. 研究期間終了後の効果・効用

・研究期間終了後の取組及び現状

(1) ジアルキルシリレン **1** の特異な電子状態を利用して、新しい反応を発見し、機構を解明することに取り組んでいる。シリレン **1** の、Si-H および Si-Cl 結合への挿入反応の速度に及ぼす置換基効果の違いとその原因を、DFT 計算により明らかにした。また、**1** とケトンとの多様な反応が、中間のカルボニルシライリドの電子状態の違いにあることを示し、関連する **1** とイミンやニトリルとの付加反応生成物を制御することに成功した。

(2) π - σ^* 軌道混合は、ケイ素および高周期典型元素の特異な構造を決定する電子的因子として、従来考えられていた以上に重要であることを実証しつつある。 π - σ^* 軌道混合モデルを適用して、これまで不明であった、ビシクロ[1.1.0]テトラシランの架橋結合異性問題（架橋長結合、短結合異性体、および 1, 3-トランス異性体の存在）を解決することに成功した。

・波及効果

既知の安定なケイ素二価化合物のほとんどは、窒素などヘテロ原子置換されたものである。**1** は安定ジアルキルシリレンとして、現在も唯一のものであり、内外のケイ素化学者を刺激し続けている。シリレン関連化学は、塩基による配位を受けた安定シリレンの化学含め、ケイ素化学の最も活発な研究領域の一つとなっている。分子機械の研究は現代化学の中心課題の一つであるが、ケイ素を基盤とする分子機械研究の重要性も次第に認識されつつある。