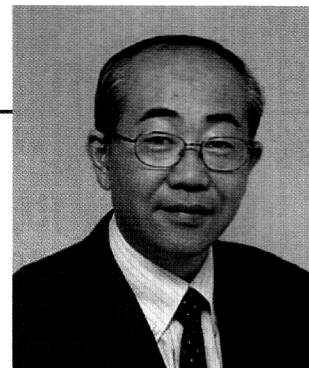


低配位有機ケイ素及び関連高周期14族元素化合物の創製研究

Chemistry of Low-Coordinate Organosilicon and Heavier Group 14 Element Compounds



関口章氏は、低配位のケイ素及び関連する高周期14族元素化合物の創製、構造・物性と反応の多様性を追求し、新しい化学結合を持つ多重結合ケイ素化合物、ケイ素、ゲルマニウム、スズなどの高周期14族元素ラジカル種、カチオン種、アニオン種、イオンラジカル種などを安定な化合物として創製し、未踏の元素化学の開拓に多大な貢献をした。以下に主要な研究業績を紹介する。

1. 安定なケイ素-ケイ素三重結合化合物の創製

炭素とケイ素の最も異なる点は、炭素 π 結合が安定である一方、ケイ素では多重結合を形成しにくいことである。かつて、高周期元素では多重結合をつくれなくとするテキストもあった。しかし、1981年、立体的に嵩高い置換基を用いてケイ素-ケイ素二重結合化合物が安定に合成された。その後、多くの研究者が三重結合ケイ素化合物の合成に挑戦したが、達成できなかった。関口氏は陽性で立体的に大きなシリル置換基を開発し、世界初の安定なケイ素-ケイ素三重結合化合物ジシリンを創製した。ジシリンはトランスに折れ曲り、2つの π 結合様式には大きな違いがあることを明らかにした。三重結合ケイ素化合物は特異な反応場を形成し、炭素アセチレンに見られない様々な反応性を示すことを明らかにした。また、非対称置換ケイ素-ケイ素三重結合化合物も創製し、その特異な物性を明らかにした。

2. ジリチオシラン及びジシリニドの創製と高周期14族元素二重結合化合物への展開

ケイ素不飽和三元環化合物シラシクロプロペンのSi-C結合を金属リチウムによって還元的に切断し、同一ケイ素上に2つのリチウムが結合したジリチオシランを創製した。ジリチオシランが2つの求核反応点を持つことに着目し、高周期14族元素二重結合化合物へ展開した。また、テトラシラプロタジェンやケイ素-ケイ素二重結合化合物の還元的結合開裂反応によって、ビニルリチウムのケイ素類縁体であるジシリニルリチウムも創製した。ジシリニドアニオンと求電子剤との反応で環状及び非環状二重結合ケイ素化合物の合成法も開拓した。

3. 高周期14族元素カチオン種の創製

溶液中及び固体状態に対アニオンや溶媒と強い相互作用を持たない高周期14族元素カチオン種の合成は半世紀以上にわたって達成できなかった。関口氏は、ケイ素あるいはゲルマニウムからなる不飽和三元環化合物の酸化的結合開裂によって芳香族性三元環カチオン種に変換し、対アニオンや溶媒分子との相互作用のない孤立カチオン種を世界に先駆けて創製した。さらに、ジシラシクロプロペニリウムイオン、ビスホモ芳香族、トリホモ芳香族安定化したケイ素、ゲルマニウム

カチオンも創製した。また、トリエチルシリルカチオン-ベンゼン錯体を用いてシクロトリシレンのケイ素上の脱メチル化を経て四員環ケイ素カチオン種の合成も達成した。また、非環状高周期14族元素ラジカルの一電子酸化反応によって高周期14族元素カチオン種への変換をも可能にした。

4. 安定な高周期14族元素ラジカル種の創製

四員環ケイ素カチオン種の一電子還元により安定ケイ素ラジカル種の創製に、世界に先駆けて成功した。また、立体的に嵩高いトリアルキルシリルナトリウム種が求核性と還元力を併せ持つことに着目し、ワンポットで π 共役安定化のないケイ素、ゲルマニウム、及びスズラジカル種を安定に創製した。さらに2つのケイ素ラジカル中心をメタフェニレン基で連結したビス(シリルラジカル)種も創製し、基底三重項であることを明らかにした。

5. 高周期14族元素多重結合の酸化・還元反応による安定なイオンラジカル種の創製

ケイ素-ケイ素二重結合化合物ジシレンなどの高周期14族元素二重結合化合物の酸化・還元反応を検討し、イオンラジカル種の創製とその物性を明らかにした。アルカリ金属の化学量論や配位子制御によりケイ素二価化学種シリレンのアニオンラジカルやジシレンアニオンラジカルを創製し、酸化反応によってジシレンカチオンラジカルを創製した。また、三重結合ケイ素化合物ジシリンの一電子還元反応でジシリンのアニオンラジカルを創製した。

6. シクロプロタジェンアニオン及びトリシクロペンタジエニドの創製と遷移金属錯体への展開

高周期14族元素を骨格とするシクロプロタジェンアニオンやシクロペンタジエニドイオンは、合成例がなく、未踏領域の1つであった。関口氏は、テトラプロモテトラシレンの6電子還元により、テトラシラシクロプロタジェンアニオン塩を創製した。また、対応するゲルマニウム体やシクロペンタジエニドの高周期元素類縁体となるトリシラシクロペンタジエニドアルカリ金属塩の創製にも成功した。テトラシラシクロプロタジェンアニオンやこれらの五員環アニオン種を鍵反応剤として、種々の遷移金属錯体に展開した。

以上、関口氏は、独創的な発想と手法を駆使し、夢の化合物とされていたケイ素化合物を中心とした低配位高周期14族元素化合物を次々と創製し、高周期14族元素化学にブレークスルーをもたらした。これらの成果の学問的波及効果は大きく、国際的にも高い評価を受けている。よって同氏の研究業績は日本化学会賞に値すると認められた。