

未踏分子の創製に基づく高周期典型元素の  
特性解明Elucidation of the Inherent Potential of Heavier Main Group Elements Based on the Creation  
of Unexplored Molecules

時任宣博氏は、速度論的安定化の手法を活用した新規な高周期典型元素化合物の創製研究において、研究対象典型元素を限定せず、様々な族・周期の元素を含む未踏分子化学種の合成・単離に成功し、その構造・物性を系統的に研究し、元素特性の類似点、相違点の検証を行った。また、それらを用いた拡張 $\pi$ 電子系の構築、遷移金属錯体形成、小分子活性化などに研究展開し、新規反応開拓を含む新しい領域を切り拓いた。以下に同氏の主な業績を紹介する。

## 1. 高周期 14 族元素間多重結合 (ジメタレン) の化学の新展開

これまでジメタレン類に導入する置換基は立体保護能のみに注目されていたが、時任氏は、導入する置換基自体にも機能をもたせることでジメタレン類の特性を拡張すべく、多くの未踏化学種の前駆体としても有用な水素、プロモ基、メタロセニル基等を有する新規安定ジメタレン類の合成に成功した。特に、ジプロモジシレンにおける不飽和ケイ素上での置換反応はジシレン構造を保持した誘導化という新たな方法論を提示した。また、ジプロモ体の還元反応によって初めての安定な炭素置換ジシレンおよびジゲルミンの合成・単離を達成し、その重い三重結合の極めて低いエネルギー準位の $\pi^*$ 軌道に起因した特異な小分子活性化能を示した。これらの高周期 14 族元素間多重結合を系統的に創出し、炭素の多重結合では未知であった反応の開発に繋げ、典型元素触媒への応用展開の可能性を示した。

2. 高周期 15 族元素を含む新規交差共役  $\pi$  電子系の構築

リンを含む新規交差共役 $\pi$ 電子系であるトリホスファ [3] ラジアレンを安定な赤色結晶として合成・単離した。さらに、段階的な還元により対応するアニオンラジカルおよびジアニオン種をそれぞれ緑色、褐色の安定な結晶として単離した。多角的な物性検討の結果、トリホスファ [3] ラジアレンのジアニオンは一般的な予想 (大きな芳香族性) とは異なり、比較的小さな芳香族性として理解すべき電子状態にあることを見いだした。重原子導入による効果に加え、交差共役 $\pi$ 電子系の構築に基づく顕著な赤色シフトが確認され、高周期典型元素を含む二重結合の $\pi$ 電子ユニットとしての基本的な機能・物性を解明した。

## 3. 低配位アルミニウム化学種の化学

時任氏は、ジアルメン-ベンゼン付加体から、溶液中、ベンゼンが容易に解離しジアルメン ( $-Al=Al-$ ) が生成することを見いだした。発生したジアルメンは、エネルギー準位の低い $\pi$ 型の LUMO に起因する高いルイス酸性・高反応性をもち、常温・常圧で水素分子の H-H 結合を切断してヒドリドイオンに還元し、対応する有機アルミニウムヒドリド化合物を高収率で与えた。白金錯体との反応では、初めての一価二配位アルミニウム (アルミン) 錯体の合成に成功し、その Al-Pt 結合の特異な多重結合性を明らかにし、低配位 13 族化学種が遷移金属

錯体配位子として活用可能であることも見いだした。

4. 13 族元素を含む新規  $\pi$  電子系の化学

13 族元素置換ヘテロールの中で、その性質が未解明であったアルモールを、ルイス塩基配位のない安定な化合物として合成・単離することに成功した。アルモールの LUMO 準位は極めて低く、Li 還元により容易に 6 $\pi$  芳香族性をもつ安定なジアニオンへ誘導できることも見いだした。1-ブromoアルモール類の合成にも成功し、Al 上の求核置換反応による誘導化および $\pi$ 結合に親和性が高いソフトなルイス酸性を見いだした。3-ヘキシンの反応では、アルキンが段階的に 2 回反応し環拡大を経た新規な含アルミニウム九員環であるアルモニン骨格を形成する反応を発見する等、小分子活性化に対するアルモール類の有用性を実証した。

## 5. 高周期典型元素間の弱い化学結合による分子活性化

高周期典型元素間結合では、内殻電子間の反発により結合が伸長し軌道間相互作用が減少する。時任氏は、第 3 周期元素であるアルミニウムとリンとの間に単結合を有するホスファニルアルマンがルイス酸/塩基の双方の機能をもつことを実験、理論の両面から明らかにし、この弱い P-Al 結合がアルキン、アルケン等の小分子を活性化するだけでなく、その反応生成物もまた高い小分子活性化能を有していることを発見し、高周期典型元素間単結合を活用した分子変換に新たな方法論を提示した。

## 6. 立体保護を用いない安定な「重い芳香族化合物」の化学

立体保護基を導入した Ge および Sn を含むメタラベンゼン類の  $KC_8$  を用いた還元反応により、メタラベンゼン骨格が保持されたメタラベンゼンカリウムを安定な化学種として合成・単離した。速度論的安定化を受けていない高周期 14 族元素芳香族アニオン種の安定性には、二価化学種の安定性が增大する高周期 14 族元素の特性と高周期 14 族元素芳香族アニオン種としての芳香族安定化に加え、アニオン種としての電荷反発による自己多量体の抑制の効果が相乗的に反映されていることを明らかにした。この結果は、従来の高反応性化学種の化学に新たな安定化の概念を追加する重要な知見であり、重い芳香族アニオン種の一般的な合成に道を拓く成果である。

以上のように、時任氏は高周期典型元素を含む多様な低配位化学種の創出に成功し、系統的かつ総合的な研究展開により典型元素の類似点、相違点などを検証することで、従来の典型元素化学を幅広い化学分野に展開する上で重要な知見を数多く提供しており、元素化学および関連分野への貢献は顕著である。よって、同氏の業績は日本化学会賞に値するものと認められた。