

工学博士熊田 誠君及び理学博士櫻井英樹君の「有機ケイ素化学に

関する研究」(共同研究) に対する授賞審査要旨

有機ケイ素化合物というのは、無機化合物、特に造岩鉱物の主要構成元素であるケイ素と、有機化合物の主要構成元素である炭素の直接結合を持つ化合物群である。人間の知的興味から作り出されたこれらの化合物の化学は、無機化学や有機化学に匹敵する基礎科学の一分野として発展しただけでなく、有機ケイ素化合物の優れた性質から高分子化学や材料化学、さらには有機合成試薬として近年極めて重要なものとなった。我国の有機ケイ素化学は現在世界をリードする高い水準にあるが、これを押し進めていった過程で、熊田誠、櫻井英樹両君の果たした役割は誠に大きい。熊田誠君は最初ケイ素と塩化メチルからのクロロシラン直接合成の際約一〇%副生する蒸留残渣の有効利用の研究(一九五四年)において、その中に主成分としてケイ素—ケイ素結合を有するメチルクロロシランが存在すること、それを利用してヘキサメチルジシランが大量に得られることを見いだした。熊田君はジシランを原料として当時未知の化合物群であった直鎖状ペルメチルオリゴシランを $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ まで合成した。分離、分析手段に乏しかった当時ペルメチルオリゴシランを体系的に研究した業績は大きい。熊田君の最初の重要な功績はヘキサメチルジシランが六〇〇°Cで骨格転位を起こし、シルメチレン骨格を与えることを見いだしたことであろう。これは後年、ポリシランからのポリシルメチレンへの転位、さらに炭化ケイ素繊維合成へと発展した。

熊田君はさらに、ペルメチルオリゴシランが塩化アルミニウムによって骨格転位を行うことを見いだした。また、光反応によっても転位反応が起こることも見いだし、有機ケイ素化合物の光反応に重要な貢献をした。特にドデカメチルシクロヘキサシランや鎖状ペルメチルオリゴシランの光照射によって二価反応性中間体であるジメチルシリレンの生成を証明したのは重要で、後年シリレン生成の標準反応となった。当時六配位のケイ素化合物は構造化学的な興味から知られているのみであったが、熊田君はその反応を詳細に検討して有機合成上有用であることを実証した。特に、過酸化水素等による酸化でケイ素—炭素結合が酸化的に切断されアルコールを与える反応は、現在熊田—Fellner—玉尾反応として有機合成に多用されている。

櫻井英樹君は一九六二年から京都大学において熊田君のもとで有機ケイ素化学の研究を始め、一九六九年東北大学理学部教授に転ずるまでの約七年間に熊田君と33編の共著論文を報告しているが、ポリシラン化合物の特異な電子スペクトルの発見、ケイ素—ケイ素結合の過安息香酸による切断、シリルラジカルの発見やその特異な立体化学など重要な論文が多い。櫻井君が東北大学に転じてから二〇余年、両者の研究室は我が国のみならず、文字通り世界の有機ケイ素化学の中心として数々の重要な貢献を行って来た。

櫻井君はまず各種の反応性中間体の生成とその化学を精査し、学問体系としての有機ケイ素化学の確立に努力した。すなわち、シリルラジカル、シリルアニオン、シリレン、ジシレンなど反応性中間体の生成とそれらの化学的挙動を究明し、有機ケイ素化学反応論を完成した。次に櫻井君はケイ素—ケイ素及びケイ素—炭素シグマ結合のパイ電子系との相互作用の本質の究明に努力し、多くの分光学的研究とともに興味ある新規の光反応や熱反応を開拓した。ケイ

素—ケイ素結合の光、遷移金属錯体などの存在下での多彩な反応を発見し、テトラキス（トリメチルシリル）エチレンやヘキサキス（トリメチルシリル）ベンゼンなど多くの新規有機ケイ素化合物を合成し、その特異な物性を明らかにした。骨格がケイ素のみからなるブリズマンやキュバンの合成に成功し、ケイ素クラスター化学に先鞭を付けたのは最近の顕著な業績である。

櫻井君はさらにア릴シランの反応を詳細に検討し、これが多くの求電子試剤と位置および立体特異的に反応してア릴化生成物を与える事を明らかにしたが、これは現在櫻井反応として重要な有機合成反応の一つと認められている。最近櫻井君はこのア릴シランの反応を発展させて五配位ア릴シランでの特異な反応性を発見し、これも極めて有用な手法として活用できることを示した。櫻井君はまた近年「マスクしたジシレン」のリビングアニオン重合を行い、分子構造を制御した高分子量ポリシランを合成するという重要な成果をおさめた。さらに、従来得るのが困難であったケイ素置換エチレンあるいはベンゼンのジアニオンを多数合成して分子構造を明らかにするとともに、反芳香族性や安定3重項種の存在を示すなど画期的な成果を得た。

このように両君は共同で、また独立に有機ケイ素化学が炭素の化学と対比できる豊かな内容を有することを明示して世界の有機ケイ素化学に重要な貢献を行った。その学問的業績はまことに大きいといえる。これらの業績に対し、熊田君は一九六七年にアメリカ化学会から F. S. Kipping 賞、一九七四年有機合成化学協会賞を受賞している。櫻井君は一九七五年松永賞、一九七八年アメリカ化学会 F. S. Kipping 賞、一九八一年日本化学会賞、さらに一九九一年に Wacker Silicone Award を受賞している。

主論文文リビュー

1. 塩化メチルシランの反応に伴う高沸点成分の利用に関する研究第一報。Si-O-Si' Si-Si及びSi- $\text{CH}_2\text{-Si}$ 種の型の化合物の存在について。藤田 誠、山口政明、工藤 博、一平田 (一九五四年)。
2. Synthesis of some methyldisilanes containing functional groups. M. Kumada, M. Yamaguchi, Y. Yamamoto, J. Nakajima, and K. Shiina, *J. Org. Chem.*, 21, 1264 (1956).
3. Thermal rearrangement of hexamethyldisilane to trimethyl (dimethylsilylmethyl) silane. K. Shiina and M. Kumada, *J. Org. Chem.*, 23, 139 (1958).
4. The preparation of some lower homologs of linear methylpolysilanes. M. Kumada and M. Ishikawa, *J. Organometal. Chem.*, 1, 153 (1963).
5. The ultraviolet spectra of some polysilanes. H. Sakurai and M. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 37, 1894 (1964).
6. A novel oxidation reaction of organodisilanes with perbenzoic acid. H. Sakurai, T. Imoto, N. Hayashi, and M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 4001 (1965).
7. Stereochemical course of the reaction of an optically active hydrosilane with carbon tetrachloride by a free-radical mechanism. Retention of configuration. H. Sakurai, M. Murakami, and M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 519 (1969).
8. Photolysis of dodecamethylcyclohexasilane. M. Ishikawa and M. Kumada, *Chem. Commun.*, 1970, 612.

9. Trimethylsilylsodium. A new preparation and some reactions involving a facile electron transfer from trimethylsilyl anion to naphthalene. H. Sakurai, A. Okada, M. Kira, and K. Yonezawa, *Tetrahedron Lett.*, **1971**, 1511.
10. Directive effects and relative reactivities of the pentamethyldisilyl radical in homolytic aromatic silylation. H. Sakurai and A. Hosomi, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 1709 (1971).
11. Novel $[\sigma+\pi]$ reactions of hexaorganodisilanes with acetylenes catalyzed by palladium complexes. H. Sakurai, Y. Kamiyama, and Y. Nakadaira, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 931 (1975).
12. Photolysis of organopolysilanes. A novel addition reaction of aryl substituted disilanes to olefins. M. Ishikawa, T. Fuchikami, T. Sugaya, and M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 5923 (1975).
13. Some recent studies of the skeletal transformations of organopolysilanes. M. Kumada, *J. Organometal. Chem.*, **100**, 127 (1975).
14. Syntheses of γ , δ -unsaturated alcohols from allylsilanes and carbonyl compounds in the presence of titanium tetrachloride. A. Hosomi and H. Sakurai, *Tetrahedron Lett.*, 1976, 1295.
15. New photochemical reactions of vinyldisilanes through silaethene or silacyclopropane intermediates. H. Sakurai, Y. Kamiyama, and Y. Nakadaira, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7424 (1976).
16. Conjugate addition of allylsilanes to α , β -enones. A new method of stereoselective introduction of the angular allyl group in fused cyclic α , β -enones. A. Hosomi and H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 1673 (1977).
17. Spectra and some reactions of organopolysilanes. H. Sakurai, *J. Organometal. Chem.*, **200**, 261 (1980).

18. Reactions of allylsilanes and application to organic synthesis. H. Sakurai, *Pure Appl. Chem.*, **54**, 1 (1982).
19. Hydrogen peroxide oxidation of the silicon-carbon bond in organo(alkoxy)silanes. K. Tamao, N. Ishida, T. Tanaka, and M. Kumada, *Organometallics*, **2**, 1694 (1983).
20. Pentacoordinate allylsiliconates: Characterization and highly stereoselective reaction with aldehydes. M. Kira, K. Sato, and H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4599 (1988).
21. Novel anionic polymerization of masked disilanes to polysilylene high polymers and block copolymers. K. Sakamoto, K. Obata, H. Hirata, M. Nakajima, and H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 7641 (1989).
22. Metamorphosis of synthetic strategies with allylic silanes: tetracoordinated allylsilanes into penta-coordinated allylic silicates. H. Sakurai, *Synlett*, **1** (1989).
23. Synthesis, properties, and molecular structure of highly distorted hexakis(trimethylsilyl)benzene. H. Sakurai, K. Ebata, C. Kabuto, and A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1799 (1990).
24. Dual fluorescence of aryldisilanes and related compounds. Evidence for the formation of ${}^1(\sigma\pi^*)$ orthogonal intramolecular charge-transfer states. H. Sakurai, H. Sugiyama, and M. Kira, *J. Phys. Chem.*, **94**, 1837 (1990).
25. The first nonconjugated mononuclear benzene dianion. Isolation and characterization of bis [(tetrahydrofuran)] lithium (I)] hexakis (trimethylsilyl) benzenide. A. Sekiguchi, K. Ebata, C. Kabuto, and H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 1464 (1991).
26. $\sigma\pi^*$ Orthogonal intramolecular charge-transfer (OICT) excited states and photoreaction mechanism

- of trifluoromethyl-substituted phenylidasilanes. M. Kira, T. Miyazawa, H. Sugiyama, M. Yamaguchi, and H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 3116 (1993).
27. The "Missing" hexasilaprismane: synthesis, X-ray analysis and photochemical reactions. A. Sekiguchi, T. Yatabe, C. Kabuto, and H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 5853 (1993).