平成 26 年度有機合成化学奨励賞

東北大学大学院理学研究科・講師　石田 真太郎氏
Shintaro Ishida

（業績）「二配位高周期15族ラジカルの速度論的安定化および関連化合物の化学」

反応性中間体の構造や性質を解明することは反応機構の決定や、新規反応の開発に繋がる極めて重要な課題である。石田氏は重要性が高いにも拘わらず、基礎的知見が限られていた二配位 15 族ラジカル種であるホスフィニルラジカル、スチビニルラジカル、およびビスムチルラジカルに着目し、これらを嵩高い二座アルキル基の導入による速度論的安定化によって安定な化合物、あるいは長寿命種として合成することに成功した。さらにこれらのラジカルの分光学的性質、配位子としての性質、溶液中の挙動を解明した。以下にその業績の概要について示す。

1. 初めての安定ジアルキルホスフィニルラジカルの合成とその性質の解明

ホスフィニルラジカルはホスフィンの一つの結合が均等解裂した際に生じる二配位リン中心ラジカルであり、リン化合物の代表的な反応性中間体の一つである。同氏は嵩高い二座アルキル基による速度論的な安定化を施すことによって、環状ジアルキルホスフィニルラジカルを安定な黄色結晶性化合物として合成および単離することに初めて成功した。各種分光学的測定および計算化学から、得られたホスフィニルラジカルの不対電子はリン上の 3p 軌道に局在化しており、このラジカルは不対電子と非共有電子対の二種類の反応部位を同一リン原子上に持つ特異な分子であることを明らかにした。また、ホスフィニルラジカルが可視領域に非共有電子対から半占有 3p 軌道への電子遷移（HOMO→SOMO 遷移）を有することを実験的に示した。

2. ホスフィニルラジカルのみが配位した遷移金属錯体

ホスフィンが配位した遷移金属錯体は現代の合成化学において必要不可欠な位置を占めているのに対して、ホスフィニルラジカルの配位した錯体の例は極めて限られており、特にホスフィニルラジカルの配位子としての性質についてはほとんど知られていない。同氏は、前述した安定ホスフィニルラジカルが二分子配位した二配位パラジウム錯体を青色結晶性固体として合成することに成功した。構造解析、分光学的手法、および計算化学的手法を駆使することにより、このパラジウム錯体の性質は、ホスフィニルラジカルが不対電子と非共有電子対の二種類の反応部位を同一リン原子上に持つことに由来することを明らかにした。すなわちこの錯体では、リン上の非共有電子対に由来する通常の配位結合に加え、リン上の 3p 軌道とパラジウムの d 軌道間との相互作用による P－Pd－P 上に非局在化した π 結合が存在していることを明らかにした。そしてトリアルキルホスフィンと比較すると、ジアルキルホスフィニルラジカルはパラジウムに対する σ 供与性が低く、π 受容性が高い配位子と位置付けられることを示した。

3. 長寿命スチビニルラジカルおよびビスムチルラジカルの初めての合成と性質解明

有機アンチモン化合物や有機ビスマス化合物は光や熱により容易に中心元素との結合が均等開裂する。しかし、その時に発生するはずのスチビニルラジカルやビスムチルラジカルを溶液中で分光学的に観測した例はこれまでなかった。同氏はホスフィニルラジカルで有用であった嵩高い二座アルキル基を導入したスチビニルラジカルやビスムチルラジカルが、溶液中で長寿命種として観測可能であることを初めて実験的に示し、ESR や吸収スペクトルなどの基礎的データの取得に成功した。そして平衡定数および各種熱力学的パラメータの算出により、室温希薄溶液中ではスチビニルラジカルおよびビスムチルラジカルの方に平衡がほとんど偏っていることを明らかにした。また、これらのラジカルと安定ニトロキシラジカルである TEMPO との選択的ラジカルカップリング反応が定量的に進行し、対応する付加体が単離できることを見出した。これは二配位高周期 15 族中心ラジカルであっても化学的捕捉が可能であるということを示した点で重要な知見である。

以上のように石田氏は嵩高いアルキル基を効果的に利用することで、二配位リン、アンチモン、ビスマスのラジカル種の合成法を確立し、その物性を解明することに成功した。これらの研究業績は関連分野の発展に大きく貢献するものであり、国内外から高い評価を受けている。従って同氏の業績は有機合成化学奨励賞に値するものと認め、ここに選定した次第である。

［略歴］

平成 15 年　東北大学院理学研究科博士後期課程修了
現在　　東北大学大学院理学研究科 講師