

令和元年度有機合成化学特別賞

東北大学名誉教授 櫻井 英樹 氏

Hideki Sakurai



(業績) 「物理有機化学に立脚した有機ケイ素化学の先進的研究による有機合成化学への貢献」

櫻井英樹氏は、我が国の有機ケイ素化学をその勃興期から牽引し、有機ケイ素化学を大きな広がりを持つ学問体系として確立することに多大な貢献をした。物理有機化学を基盤に有機ケイ素化合物の優れた性質を引き出し、有機合成化学、材料科学、高分子化学などの多岐にわたり先進的研究を展開し、この分野の科学を大きく発展させた。以下にその顕著な業績の中から主要なものを示す。

1. ケイ素 σ - π 共役の発見と有機合成化学への展開

フェニルジシランが紫外領域に特異な吸収帯を示すことを発見し、ケイ素-ケイ素 σ 結合が電子供与基として有機 π 電子系と共役 (σ - π 共役) することを突き止めた。同様にケイ素-炭素 σ 結合も π 電子系と σ - π 共役することを見出し、アリルシランが有機合成化学上優れた試剤になることを見出した。すなわち、ルイス酸触媒存在下、アリルシランがケトン、アセタール、 α 、 β -不飽和ケトン等の求電子試剤と反応をすることを発見し、新しい炭素-炭素形成反応を開発した。これは現在櫻井氏の名を冠した人名反応として世界で広く知られている (細見-櫻井反応)。さらに、この合成概念を五配位ケイ素化合物であるアリルシリカートへも展開させ、位置選択性および立体選択性の高いアリル化反応の開発にも成功した。

2. 有機ケイ素反応性中間体の生成と反応挙動の究明

アニオン、ラジカル、カチオンは有機化合物における重要な中間体であり、有機合成化学においても重要な役割を果たす。櫻井氏はヘキサメチルジシランからトリアルキルシリルアニオンへの誘導に関する先駆的研究を行った。また、EPR を用いて有機ケイ素ラジカルおよび有機ゲルマニウムラジカルの立体化学と反応に関する先導的研究を行った。Lewis 塩基で安定化されシリルカチオンの発生に関する研究は、シリルカチオンを用いた分子変換反応を理解する上で重要な知見になっている。また、二重結合則により安定に存在しないと考えられていた、ケイ素を含む二重結合化合物を中間体として発生させ、ケイ素間に π 結合があることを突き止めた。この成果は高周期 14 族元素多重結合化合物の化学の発展につながっている。

3. シリル置換 π 電子系化合物の化学

トリアルキルシリル基の特異な立体電子的効果に

着目し、高度にねじれたアルケンや大きく折れ曲がったベンゼンを合成し、常識を破る構造を持つ有機化合物を登場させた。また、それらのアニオン種を多数合成し、それらの分子構造を明らかにするとともに、反芳香族化合物、安定三重項分子の存在を明らかにした。

4. 含高周期 14 族元素ケイ素クラスターの創出

多面体化合物であるキュバンやプリズマンのすべての頂点がケイ素やゲルマニウムで構成されたクラスター化合物を世界に先駆けて合成と構造解析することに成功し、ケイ素やゲルマニウムの固体物性と分子物性をつなぐ重要な知見を得た。

5. リビングアニオン重合による有機ケイ素高分子ポリシランの精密合成

ポリシランはケイ素-ケイ素 σ 結合を主鎖に持つ有機ケイ素高分子である。櫻井氏は「マスクされたジシレン (ケイ素-ケイ素二重結合化合物)」を用いたリビングアニオン重合法を開発した。この方法を用いて、分子構造を精密に制御した高分子量ポリシランやブロック共重合体の合成を達成し、ケイ素材料科学の発展につながる重要な貢献をした。

これらの業績に対して、松永賞 (1975)、アメリカ化学会 F. S. Kipping 賞 (1978)、日本化学会賞 (1981)、Merck-Schuchardt Lectureship (1991)、Wacker Silicone 賞 (1991)、S. Hiller Medal (1994)、日本学士院恩賜賞・日本学士院賞 (1994、故熊田誠教授との共同受賞)、勲二等瑞宝章 (2002)、文化功労者顕彰 (2007) など数々の栄誉を受けた。学会活動では日本化学会会長 (1996)・理事、有機合成化学協会理事、日本化学会欧文誌編集委員長をはじめとする多数の学術雑誌の編集委員、国際有機ケイ素化学会議組織委員長 (1999)、などを歴任した。また、(財)みやぎ産業振興機構理事長および(株)テクノプラザみやぎ代表取締役社長として活躍し、学術および産業振興に尽力した。以上の業績により、櫻井英樹氏は、有機合成化学特別賞に相応しいと認め、ここに選定した次第である。

[略歴] 昭和 33 年 東京大学理学部化学科化学専攻
博士課程修了

現在 東北大学名誉教授