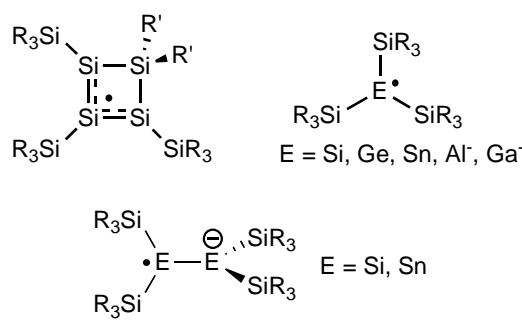


ディビジョン番号	5
ディビジョン名	錯体化学・有機金属化学

大項目	2. 有機金属化学
中項目	2-4. 有機典型元素化合物
小項目	2-4-4. 常磁性高周期典型元素化合物の現状と将来

概要（200字以内）

常磁性高周期典型元素化合物とは、ケイ素などの高周期典型元素をからなるラジカル化合物の総称である。これらの分子は π 電子系有機分子や有機分子性磁性体などの研究とも密接に関連するため、その電子構造や基本的な化学特性の解明が望まれている。最近ではラジカル、カチオン、アニオン、イオンラジカル等の系統的合成法が確立され、構造、物理的・化学的性質等の基本的物性の評価、機能性物質としての活用などが検討されている。



安定な高周期典型元素ラジカル

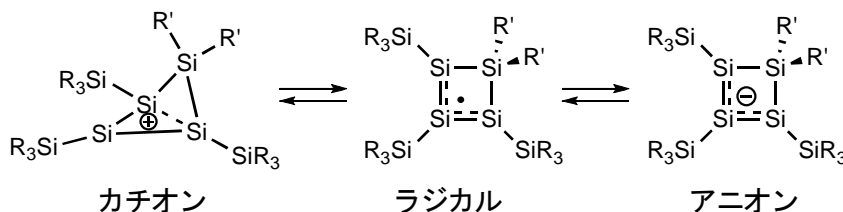
現状と最前線

常磁性高周期典型元素化合物の現状と最前線：

常磁性とは電子スピンの由来する物性で、有機化合物では不対電子をもったラジカル化合物において発現する。近年、 π 電子系に安定ラジカルを導入した有機分子磁性体の研究が盛んに行われている。しかし、利用可能な安定ラジカル種は主に第二周期元素（C, N, O）に限られていた。一方、ケイ素などの高周期典型元素、特に13族から15族元素のラジカルはといえば、反応活性中間体としての研究なされてきたものの、安定ラジカルというはまだ合成報告も少なく、応用研究に至っては全くないと言わざるをえない。強磁性分子、強磁性有機材料の設計性を拡充するため、高周期典型元素安定ラジカルの創出とその構造、電子物性・化学的特性を解明することが不可欠であり、現状はその基本物性を明らかにしている段階である。具体的には、高周期典型元素を含む化合物のラジカル、カチオン、アニオン、イオンラジカル等の系統的合成法が確立され、構造、物理的・化学的性質等の基本的物性の評価、機能性物質としての活用などが検討されている。以下に高周期14族元素化合物の例を中心に研究の最前線を紹介する。

(1) 高周期14族元素をスピン中心とする環状常磁性ケイ素化合物の研究

高周期14族元素で骨格が形成される芳香族化合物、 π 電子系環状および非環状化合物の系統的研究が進められており、その構造、置換基効果及び元素に起因した特異な反応性などが実



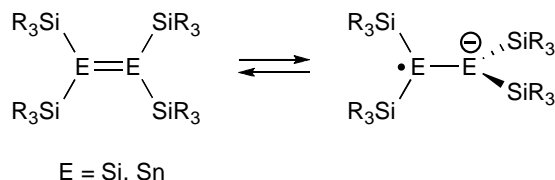
験化学的に検証されている。これまでにケイ素、ゲルマニウム、スズの不飽和三員環、さらに中性不飽和四員環化合物などの効率的な合成法が開発された。一連の研究の中で、ホモ芳香族化学種である四員環ケイ素カチオン種の一電子還元では四員環ケイ素ラジカル種が生成するという発見があり、この化合物は単離のできる安定ケイ素ラジカル種の最初の報告である。 π 共役安定化された環状ケイ素ラジカルであり、適切な酸化剤、還元剤を用いることで対応する環状ケイ素カチオン種、アニオン種にそれぞれ変換できることを見だし、化学的に可逆な酸化還元系を形成している。

(2) 局在化したケイ素、ゲルマニウム、スズ、アルミニウム、ガリウムラジカルの合成

より基本的な構造である単一の原子上にスピンの局在化した三配位ケイ素、ゲルマニウム、スズラジカルおよびカチオン、アニオンなどの合成にも成功している。いずれのラジカル種も結晶中において分子間の相互作用がないフリーラジカルである。またこれらのラジカル種は平面 sp^2 型構造であることが、X線結晶構造解析およびその ESR スペクトルによって明らかになった。環状化合物の場合と同様、これらの高周期元素ラジカル化合物も容易に一電子酸化、一電子還元反応を受ける。シリルカチオン種は速やかに異性化するが、ゲルミルカチオン及びスタンニルカチオンは安定に単離することができる。13族元素に拡張すれば等電子構造はアニオンラジカルであり、それらの合成、構造解析も達成されている。電荷やスピンをもつ分子を構築、その可逆的な相互変換および電子物性の解明は、機能の発現と結びついた研究であり、材料科学への応用も期待されている。

(3) 高周期14族元素二重結合の還元反応

嵩高い置換基を有するケイ素、スズ二重結合化合物を一電子還元により、高周期14族二重結合間アニオンラジカル種を安定に合成・単離することに成功し、高周期14族元素間二重結合がほぼ直交した分子構造を持ち、一方の sp^2 混成原子上にアニオン電荷、もう一方の sp^2 混成原子上にラジカル中心が局在化した電子状態を有することを分光学的にも明らかにされている。高周期典型元素からなる多重結合化合物の電子移動反応によって、不対電子をもつ常磁性化合物を得る反応は一般性が高く、今後最も発展の期待できる分野である。



将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
 - 高周期典型元素を含む多重結合化合物の大量かつ効率的合成法の確立
 - 高周期元素安定ラジカル固体状態での磁氣的相互作用の解明。
 - 理論化学との連携により各元素の磁氣的性質における特徴を解明すること
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
 - π 共役系を拡張した高スピン分子の合成
 - 元素特性に基づく分子磁性体の構築、およびそれを利用した材料化学への発展
 - スピエレレクトロニクス、量子コンピューター化学への応用

キーワード

安定ラジカル、高周期典型元素、常磁性、酸化、還元

(執筆: 関口 章)