

高周期14族元素からなる芳香族化学種の創製

(課題番号 10304051)

平成10-12年度科学研究費補助金「基盤研究(A)(2)」  
研究成果報告書

平成13年3月

研究代表者 関口 章  
(筑波大学化学系・教授)

贈	平成
閔	年
口	月
章	日
氏	

## 目 次

研究課題、経費など	1
1. 研究の概要	2
A. 研究の目的	2
B. 研究概要	2
C. 今後の研究の展望	11
2. 研究発表リスト	
2. 1 論文発表	13
2. 2 総説著書	17
2. 3 口頭発表	18
3. 資料（研究論文など）	29

436.45  
Se 27  
(H)

平成 10 - 12 年度科学研究費補助金「基盤研究 (A) (2)」  
研究成果報告書  
(平成 13 年 3 月)

1. 研究課題 高周期 14 族元素からなる芳香族化学種の創製

2. 課題番号 10304051

3. 研究代表者 筑波大学・化学系・教授 関口 章

4. 研究分担者 筑波大学・化学系・講師 一戸 雅聰

5. 研究費

平成 10 年度 26,600 千円

平成 11 年度 2,400 千円

平成 12 年度 2,300 千円

計 31,300 千円

## 1. 研究の概要

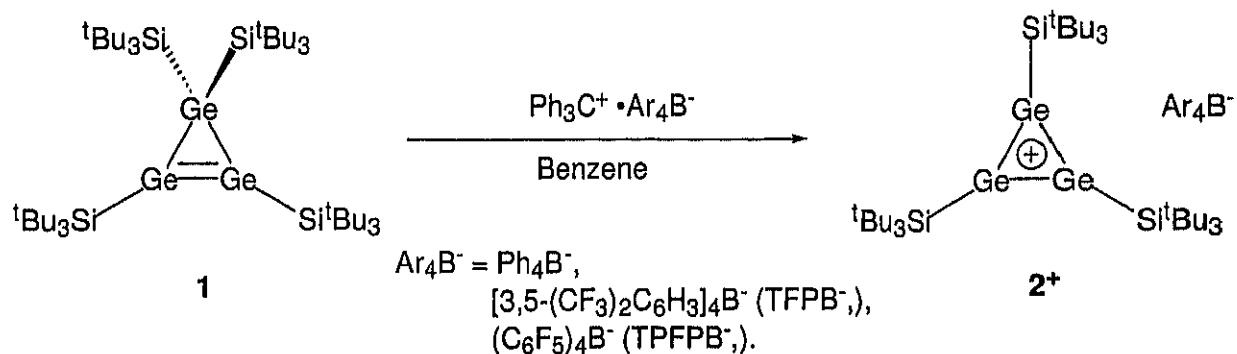
### A. 研究の目的

化学は物質の基盤である分子の構造と物性を研究する学問であり、物質科学の中核をなすと共に、情報、エネルギーと並び、現代の材料科学の基礎として極めて重要である。炭素が有機化合物群を形成し、現在の化学工業の主たる材料であるのに対し、同族元素であるケイ素、ゲルマニウム等の高周期14族元素化合物群は21世紀を創るハイテクノロジー材料分野への利用を見据えて注目されている。その高い発展性のため、基礎的観点から絶えず新しい構造、物性、反応が見いだされ、且つ求められている。それ故、高周期14族元素化学は基礎的研究において炭素化学と常に対比され、同様な化学が展開されると共に高周期元素のみに特徴的な化学も展開されている。炭素 $\pi$ 電子系化合物群の中において、ベンゼン、ナフタレン等の化合物はその芳香族性に由来する特異な構造、物性および反応性を示すことは古くから実験的に明らかにされており、理論的にも解析されている。一方、同族元素であるケイ素、ゲルマニウム等の高周期14族元素における芳香族性の問題については、理論的に検証されているに過ぎなかった。最近、本報告者は、環状不飽和ゲルマニウム化合物のシクロトリゲルメンを前駆体としてゲルマニウムカチオン種であるシクロトリゲルメニウムイオンの合成、構造解析に成功し、対アニオンや溶媒との相互作用がないフリーなカチオン種であることを示すと共に、高周期14族元素のみからなる2 $\pi$ 電子系芳香族化合物であることを世界に先駆けて明らかにした。しかし、ケイ素を始めとする他の高周期14族元素のみからなる芳香族化学種の合成、構造に関する研究は大きな課題であった。本研究では、現在の高周期元素化学の中心的研究テーマのひとつである「高周期14族元素芳香族化合物の創製」を目的とし、前駆体として新規な環状不飽和高周期14族元素化合物を用い、2 $\pi$ 電子系芳香族カチオン種の合成を行い、それらの構造および芳香族性をはじめとする物理的、化学的性質について検討した。具体的には、高周期14族元素のみからなる不飽和環状化合物であるシクロトリゲルメン、シクロトリシレン、および2 $\pi$ 電子系芳香族カチオン種シクロトリゲルメニリウムイオン、シクロテトラシレニリウムイオンの合成、構造、物性について明らかにした。また、シクロブタジエンジアニオンの芳香族性の問題やジリチオシランの化学についても検討を行った。本研究における高周期14族芳香族化学種の創製は、有機化学の基礎である炭素 $\pi$ 電子系化合物における芳香族性を広い観点からとらえると共に、高周期14族有機金属化合物の構造と物性を理解する上で極めて重要なものである。

### B. 研究概要

- (1) TFPB<sup>+</sup>, TPFPB<sup>+</sup>を対アニオンとしたシクロトリゲルメニウムイオンの合成と構造

Scheme 1



シクロトリゲルメン(1)を、ベンゼン中室温にて $\text{Ph}_3\text{C}^+\cdot\text{TFPB}^-$ 、 $\text{Ph}_3\text{C}^+\cdot\text{TPFPB}^-$ と反応させることで $2^+\cdot\text{TFPB}^-$ および $2^+\cdot\text{TPFPB}^-$ を合成することに成功した (Scheme 1)。X線結晶構造解析により得られた $2^+\cdot\text{TFPB}^-$ の分子構造を Figure 1 に示した。シクロトリゲルメニウムイオンと対アニオンである $\text{TFPB}^-$ との間の最近接Ge-F原子間距離は3.840Åであり、それぞれのファンデルワールス半径の和3.57Åよりも大きく、すでに当研究室において報告しているテトラフェニルボレート( $\text{TPB}^-$ )を対アニオンとしたシクロトリゲルメニウムイオン( $2^+\cdot\text{TPB}^-$ )と同様に $2^+\cdot\text{TFPB}^-$ も結晶中において対アニオンと相互作用のないフリーなゲルマニウムカチオン種であることが明らかとなった。さらにシクロトリゲルメニウムイオン内のゲルマニウム三員環はほぼ正三角形をなしており、またGe-Ge結合長は2.329(2)-2.343(2)Åと、前駆体1におけるGe-Ge単結合(2.521Å)とGe=Ge二重結合(2.239 Å)の中間的な値である。このような構造学的な特徴からシクロトリゲルメニウムイオンは陽電荷が三つのゲルマニウム上に非局在化した $2\pi$ 電子系芳香族化学種であると結論される。

種々の溶媒中における $2^+\cdot\text{TFPB}^-$ および $2^+\cdot\text{TPFPB}^-$ の構造についてNMRを用いて検討した。 $2^+\cdot\text{TFPB}^-$ 、 $2^+\cdot\text{TPFPB}^-$ は $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{CDCl}_3$ 、 $\text{Toluene-d}_8$ などの溶液中ではいずれの場合も $\text{tBu}_3\text{Si}$ 基の $^{29}\text{Si}$  NMRのシグナルが64 ppm付近に観測され、対アニオンおよび溶媒の種類に依存せずほぼ一定である事から、これらの溶液中ではフリーなカチオン種として存在していることが明らかとなった。しかし、配位性溶媒である $\text{THF-d}_8$ 中ではその化学シフト値が60.4 ppmと高磁場にシフトすることから、 $2^+$ はもはやフリーカチオンではなくTHF分子と錯体を形成していると考えられる。

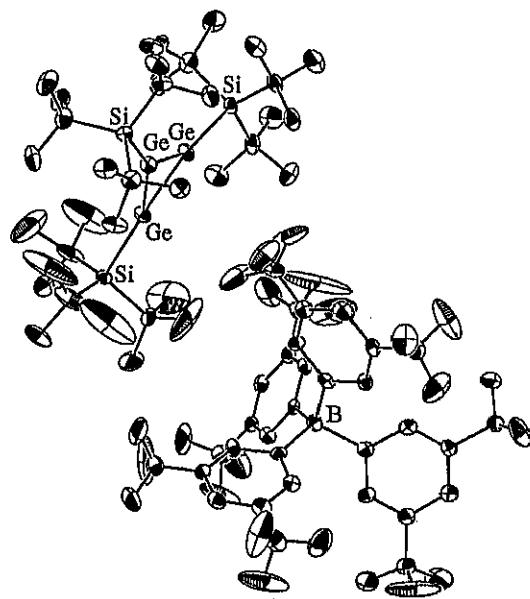


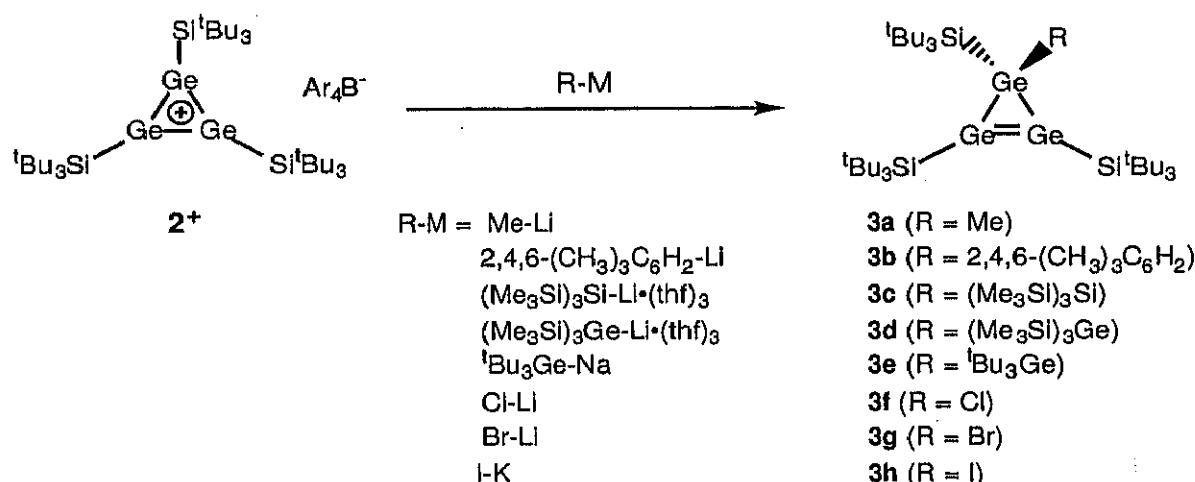
Figure 1.  $2^+\cdot\text{TFPB}^-$  のORTEP図  
Figure 1. ORTEP diagram of  $2^+\cdot\text{TFPB}^-$ .

## (2) 非対称置換シクロトリゲルメンの合成と構造

これまで我々はシクロプロパンのゲルマニウム類似体であるシクロトリゲルメンの構造や反応性について報告しているが、合成上の制約からゲルマニウム上の置換基が全て<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>Si基あるいは<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>Ge基で置換されたシクロトリゲルメンに限られていた。今回、シクロトリゲルメニウムイオン(2<sup>+</sup>·TFPB<sup>-</sup>)と種々の求核剤との反応で種々の置換基を有した非対称置換シクロトリゲルメンを新規に合成し、その構造について検討を行った。

シクロトリゲルメニウムイオン 2<sup>+</sup> と14族元素求核剤 (Me-Li, Mes-Li, (Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>Si-Li, (Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>Ge-Li, <sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>Ge-Na) との反応で飽和ゲルマニウム上に異なる置換基を有する非対称置換型シクロトリゲルメン 3a-e を、またハロゲン化リチウムあるいはカリウムとの反応で対応するハロゲン置換シクロトリゲルメン 3f-h を合成、単離することに成功し (Scheme 2)、そのうち3b、3cおよび 3f-hについてはX線結晶構造解析により、その分子構造を決定した。

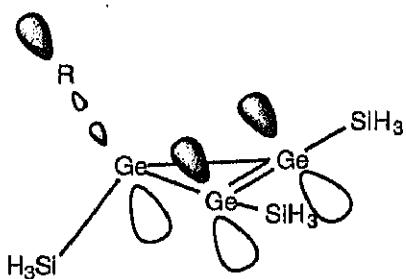
**Scheme 2**



既に構造解析に成功している4つの<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>Si基で置換されたシクロトリゲルメン1のゲルマニウム=ゲルマニウム二重結合が完全に平面構造であるのに対し、Mes基、塩素が飽和ゲルマニウム上結合したシクロトリゲルメン 3b、3f は捻れ型のゲルマニウム=ゲルマニウム二重結合を有し、(Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>Si基、臭素、ヨウ素が飽和ゲルマニウム上に結合したシクロトリゲルメン 3c、3g、3h では不飽和ゲルマニウム上の二つの<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>Si基が3員環に対して同じ方向に折れ曲がったシスベント型のゲルマニウム=ゲルマニウム二重結合を持つことが分かった。

一方、非対称置換シクロトリゲルメンのモデル化合物の理論計算の結果、ゲルマニウム=ゲルマニウム二重結合上のH<sub>3</sub>Si基が電気陰性な置換基側に折れ曲がるシスベント型

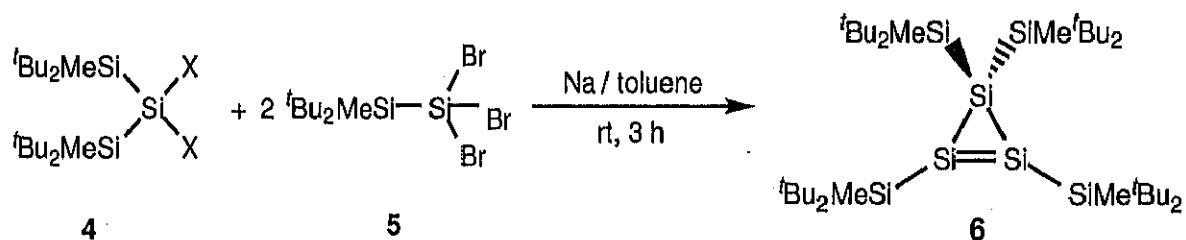
構造が最安定配座として得られた。これは、Figure 2に示したように飽和ゲルマニウム上の電気陰性度な置換基とゲルマニウム間の $\sigma^*$ (Ge-R)軌道とゲルマニウム=ゲルマニウム $\pi$ 結合との相互作用によるものと考えられる。



(3) ケイ素不飽和三員環化合物シクロトリシリレンの合成、構造およびシクロテトラシリレンイオノへの変換

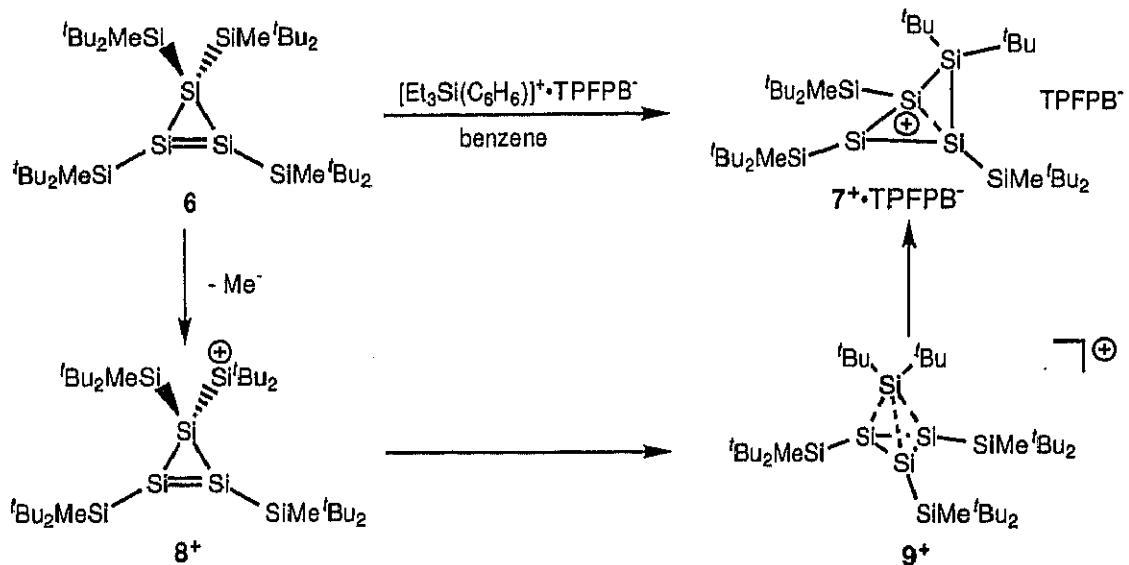
シクロトリゲルメンの骨格元素を全てケイ素原子に置き換えたシクロトリシリレンも本研究によって初めて合成できた。トルエン中、 $t\text{Bu}_2\text{MeSi}$ 基を置換基とするジブロモシラン 4 とトリブロモシラン 5 の金属ナトリウムによる縮合を行ったところ、ケイ素のみからなる不飽和 3 員環化合物シクロトリシリレン 6 を合成、単離することに成功し、X線結晶構造解析により捻れ型のケイ素=ケイ素二重結合を有することを明らかにした (Scheme 3)。

Scheme 3



また、シクロトリシリレンを前駆体としてホモ芳香族性を有するシクロテトラシリレンイオノン  $7^+$  をフリーなケイ素カチオン種として合成できた。 $6^+$  をベンゼン中、 $[\text{Et}_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+ \cdot \text{TPFPB}^-$  ( $\text{TPFPB}^- = (\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}^-$ ) と反応させたところ、ケイ素 4 員環カチオン種、シクロテトラシリレンイオノン  $7^+$  を黄色粉末として合成、単離することに成功した。同位体ラベル化合物での実験結果から、トリエチルシリルカチオンが  $6^+$  の飽和ケイ素上の置換基のメチル基を引き抜き、中間体  $8^+$  が生成し、次いで分子内のケイ素=ケイ素二重結合の $\pi$ 電子と相互作用することによりテトラヘドラルなケイ素骨格を持つ中間体または遷移状態  $9^+$  を経て、 $7^+$  が生成すると推定される (Scheme 4)。

Scheme 4



X線結晶構造解析の結果、7<sup>+</sup>は対アニオンであるTPFPB<sup>-</sup>との間に相互作用の存在しないフリーなシリルカチオン種であることが明らかとなった (Figure 3)。カチオン部分のSi1-Si2 及び Si2-Si3 結合長はそれぞれ2.240(2)、2.224(2) Åであり、6 の環内のSi=Si二重結合長とSi-Si単結合長のほぼ中間的な値となっている。また、Si1-Si3間の原子間距離は2.692(2) Åであり通常のケイ素一ケイ素単結合長より約15%長いに過ぎない。7<sup>+</sup>の炭素類縁体であるシクロブテンカルカチオンで提唱されている1、3位のp軌道の重なりによるホモ共役が7<sup>+</sup>においても発現しており、7<sup>+</sup>はケイ素のみからなる高周期2π電子系ホモ芳香族化学種であると考えられる (Scheme 5)。

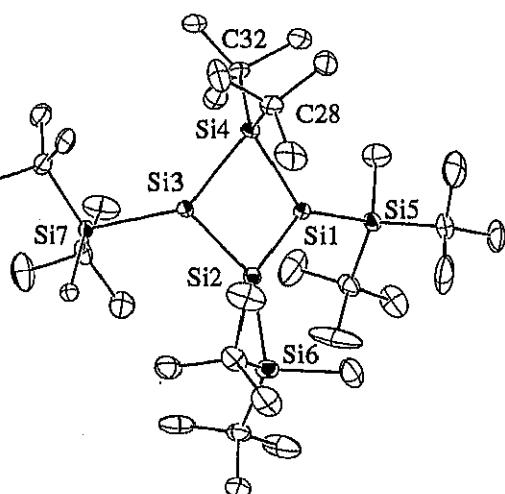
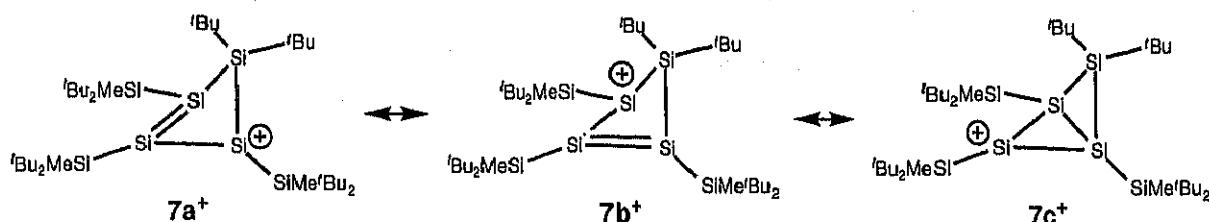


Figure 3. 7<sup>+</sup>のORTEP図

Scheme 5



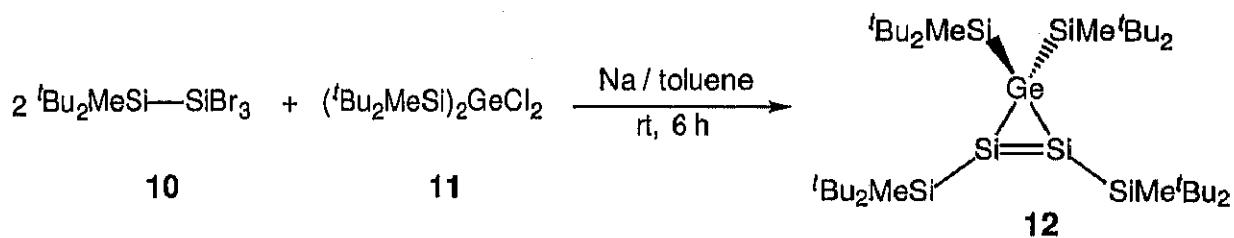
また、塩化メチレン中におけるシクロテトラシレニリウムイオン  $7^+$  の $^{29}\text{Si}$  NMRスペクトルでは1,3位のケイ素は77.3 ppmに、2位のケイ素は315.7 ppmに観測される。2位のケイ素が1,3位のケイ素よりも低磁場側に観測されることから、いわゆるアリル型カチオン種である  $7\text{a}^+$ 、 $7\text{b}^+$  より、2位のケイ素に正電荷が局在化している極限構造  $7\text{c}^+$  の寄与が最も大きいことを示し、1,3位のケイ素間に結合性相互作用が存在するホモ芳香族性化合物であることがNMRスペクトルからも示唆された。

#### (4) 異なる高周期14族元素を含む不飽和3員環化合物の合成と反応

高周期14族元素のみからなる不飽和3員環化合物としてシクロトリゲルメンが1995年に初めて合成されて以来、そのケイ素類縁体シクロトリシレン、スズ類縁体シクロトリスタンネンが相次いで合成され、高周期14族元素の不飽和小員環の化学が急速に展開してきている。しかしながら、異なる高周期14族元素を含む不飽和3員環化合物は知られていなかった。本研究では、ケイ素とゲルマニウムからなる不飽和3員環化合物ジシラゲルミレンの合成に成功し、その構造を明らかにすると共に、その反応性について検討した。

$^t\text{Bu}_2\text{MeSi}$ 基を有するトリブロモシリラン(10)とジクロロゲルマン(11)をトルエン中、金属ナトリウムを用いた還元的縮合することにより Si=Si二重結合を3員環内に含む1-ジシラゲルミレン(12)を收率29%で合成、単離することに成功した (Scheme 6)。

Scheme 6



12の構造は各種スペクトルデータ及びX線結晶構造解析によって決定した (Figure 4)。3員環骨格はゲルマニウムを頂点とする二等辺三角形であり、Si=Si二重結合長 (2.146(1) Å) はこれまでに報告されている Si=Si二重結合としては比較的短いことが分かった。また、Si=Si二重結合上の二つの  $t\text{Bu}_2\text{MeSi}$  基間の立体反発を避けるため Si=Si二重結合は平面配座ではなく、Si3-Si1-Si2-Si4の二面角が37度のトランス折れ曲がり構造を持つことが明らかになっ

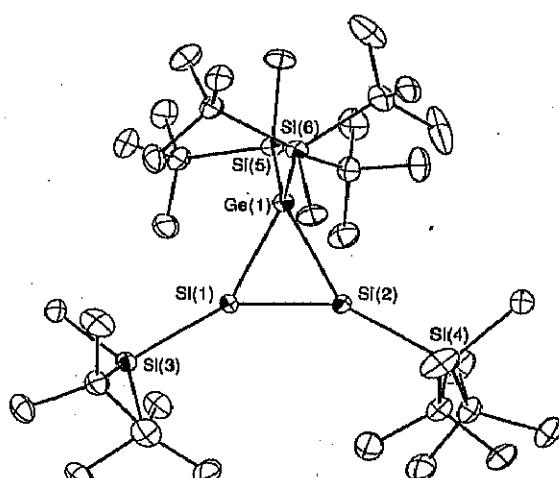
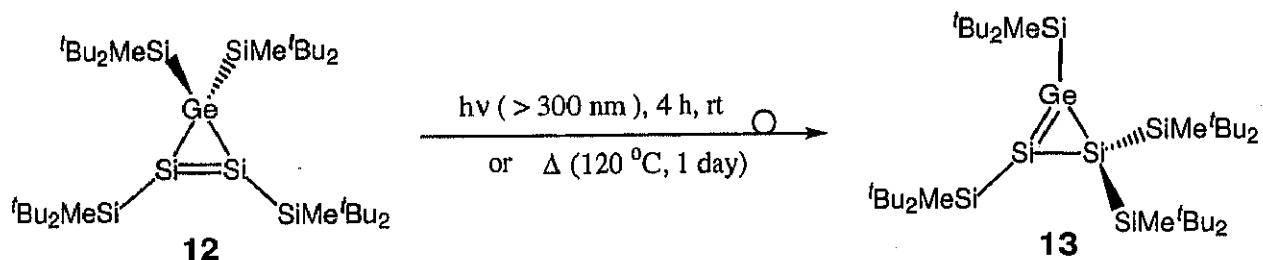


Figure 4. 12のORTEP図

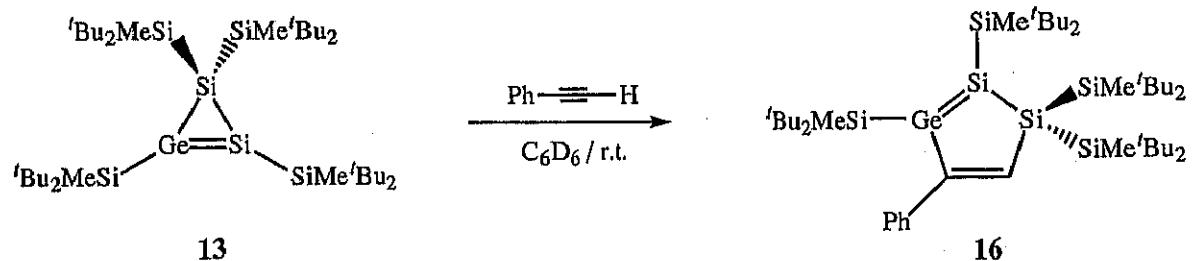
1-ジシラゲルミレン(12)の重ベンゼン溶液を高圧水銀灯を用いて光照射すると、<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>MeSi基の転位を伴つてSi=Ge二重結合を持つ2-ジシラゲルミレン(13)に異性化することを見い出した(Scheme 7)。13は安定なSi=Ge二重結合化合物としての初めての合成例である。また、12から13への異性化は熱的にも進行することも分かった。12のメチレン溶液を120°Cに加熱すると約1日で12(2%)と13(98%)の平衡混合物を与えた。その生成比から、Si=Ge二重結合を含む13の方が約3 kcal/mol熱力学的に安定であると見積もられた。また、13についてもX線結晶構造解析を行い、12と同様にトランスに折れ曲がったSi=Ge二重結合を持つことを明らかにした。

Scheme 7



2-ジシラゲルミレン(13)を重ベンゼン中、室温にてフェニルアセチレンと反応させ、反応混合物をヘキサンから再結晶することにより2個のケイ素原子、1個のゲルマニウム原子を骨格原子として含むシクロペンタジエン誘導体16を空気、水に対して不安定な橙赤色結晶として得ることに成功した(Scheme 8)。

Scheme 8



16の構造は最終的にX線構造解析によって決定した(Figure 5)。Si(1), Si(2), Ge(1), C(1), C(2)からなる5員環はほぼ平面であるが、Si(2)=Ge(1)二重結合上の二つの<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>MeSi基は面外の上下に折れ曲がって結合しており、Si(6)-Ge(1)-Si(2)-Si(5)の二面角が38.6度である捻れ型配座をとっていることが分かった。Si(2)=Ge(1)二重結合長は2.250(1)Åであり、

典型的な Si=Si 二重結合と Ge=Ge 二重結合の中間的な長さである。Si=Ge 二重結合長を実験的に決定したのは本研究が初めてである。Ge(1)-C(1) 結合長は 1.972 (3) Å であり、通常の Ge-C 単結合長 (1.95-2.00 Å) の範囲内にある。また、C(1)=C(2) 二重結合長はシクロペンタジエン誘導体や 1-シラシクロペンタ-1,4-ジエン誘導体の C=C 二重結合長と同程度であり、構造上の特徴からは Si=Ge 二重結合と C=C 二重結合には顕著な共役効果が発現していないと結論された。

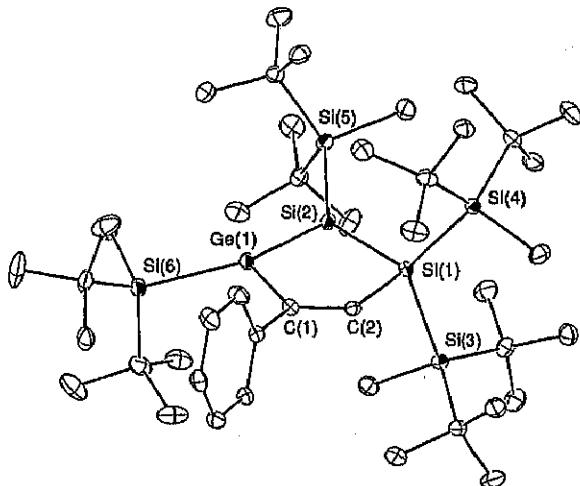
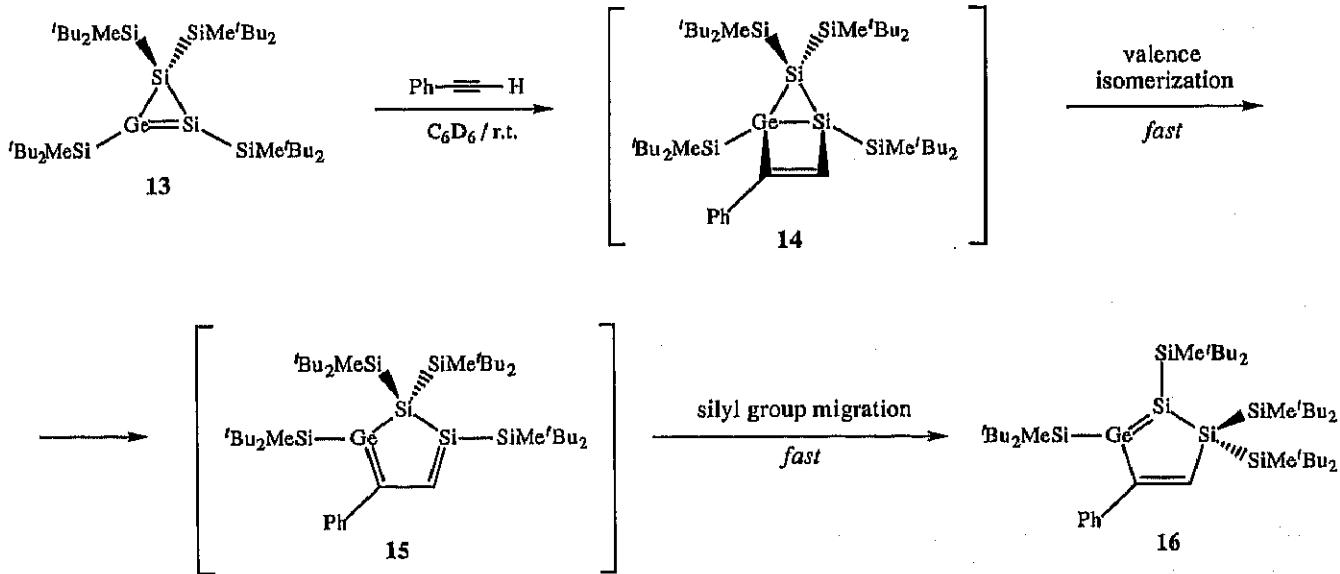


Figure 5.16 の ORTEP 図

Scheme 9

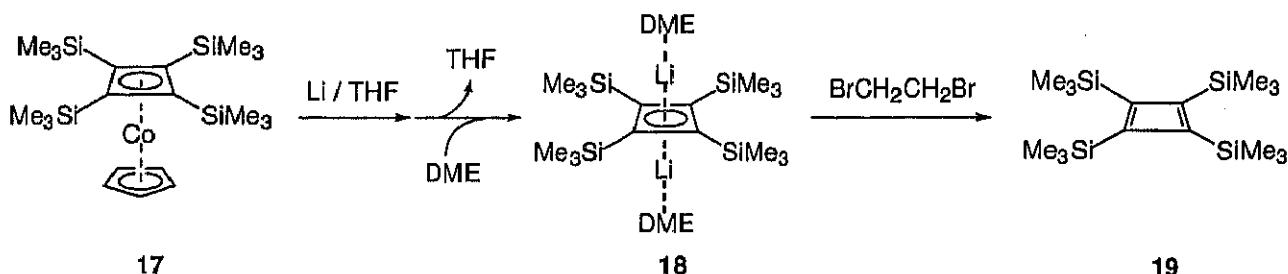


16 の生成機構は次のように考えられる。フェニルアセチレンが 13 の Si=Ge 二重結合に [2+2] 環化付加して二環式化合物 14 を生じ、次いで原子価異性化することで Si=C-Ge=C 共役型化合物 15 を与える。さらに、<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>MeSi 基の転位を伴って Si=Ge-C=C 共役型化合物 16 が生成すると推定される (Scheme 9)。

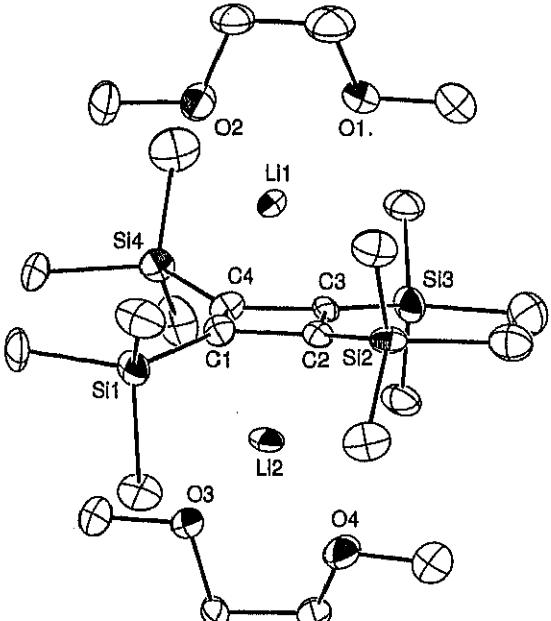
### (5) シリル置換シクロブタジエンジアニオンジリチウム塩の合成と構造

シリル置換シクロブタジエンコバルト錯体17をTHF中、金属リチウムと反応させることによりシリル置換シクロブタジエンジアニオンをジリチウム塩18として合成できることを見い出し、シクロブタジエンジアニオンとして初めて単離、構造解析に成功した (Scheme 10)。

Scheme 10



2つのリチウムは四員環中央の上下に位置し、4つの炭素と $\eta^4$ -型に結合している (Figure 6)。四員環は平面であり、ほぼ正方形である。18のLi NMRスペクトルでは高磁場領域の -5 ppm 付近にシグナルが観測され、リチウムは4炭素 6  $\pi$  電子系の反磁性環電流により遮蔽されていることが示唆されることから、18が非ベンゼン系芳香族化合物であることを実験化学的に明らかにした。また、18と1,2-ジブロモエタンとの反応により、中性の4  $\pi$  電子系シクロブタジエン19を合成することにも成功した。



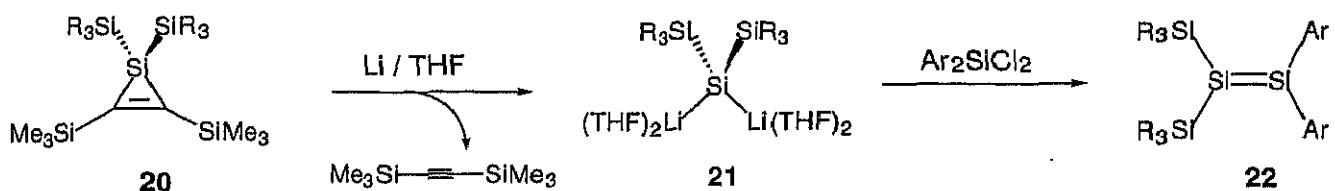
### (6) ペルシリル置換シラシクロプロペンの還元反応：ジリチオシランの合成と構造

Figure 6. 18のORTEP図

シラシクロプロパンはケイ素2価化学種シリレンの前駆体として、その光または熱反応性が詳細に検討されている。本報告者はペルシリル置換シラシクロプロパン20をシリル置換エチレンと見なし、THF中、金属リチウムと反応させたところ、3員環内のSi-C結合が還元的に切断され同一ケイ素上に二つのリチウムの結合したジリチオシラ21が生成するという新規な反応性を見い出した (Scheme 11)。21の単離、構造解析にも成功し、二つの置換基及び二つのリチウムがほぼ四面体型に結合した構造を持つことを明ら

かにした。さらに、同一ケイ素上に二つの反応点を持つことに着目し、ジアリールジハロシランとの反応により非対称置換ジシレン22の合成にも成功した。

Scheme 11



### C. 今後の研究の展望

ベンゼン、ナフタレン等の炭素 $\pi$ 電子系化合物における芳香族性については実験的、理論的に明らかにされているのに対し、同族元素であるケイ素、ゲルマニウム等の高周期14族元素における芳香族性の問題については、理論的に検証されているに過ぎなかった。本研究によって、環状不飽和ゲルマニウム化合物を前駆体として高周期14族元素のみからなるゲルマニウムカチオン種であるシクロトリゲルメニウムイオンの合成、構造解析に成功し、高周期14族元素のみからなる2 $\pi$ 電子系芳香族化合物であることを明らかにすることができた。また、シクロトリシレンを前駆体として2 $\pi$ 電子系芳香族カチオン種シクロテトラシレニリウムイオンの合成、構造、物性についても明らかにすることができた。また、シクロブタジエンジアニオンの芳香族性の問題やジリチオシランの化学についても大きな研究成果を得ることができた。本研究における高周期14族芳香族化合物の創製は、有機化学の基礎である炭素 $\pi$ 電子系化合物における芳香族性を広い観点からとらえると共に、高周期14族有機金属化合物の構造と物性を理解する上で極めて重要な成果を与えるものと結論することができる。さらに、先の研究でベンゼンの原子化異性体であるプリズマン、デュワーベンゼンのケイ素およびゲルマニウム類縁体の合成にも成功しており、高周期14族元素化合物における芳香族性化合物の化学を飛躍的に発展させることができた。尚、本研究者の研究成果を理論化学者として著名な米国ジョージア大学のシュライヤー教授は、「半世紀以上も達成できなかた問題であり、二人のノーベル化学賞受賞者であるポーリング教授やオラー教授を巻き込んだ論争に終止符を打つものである」と論評している。また、アメリカ化学会のChemical & Engineering News、にも日本の化学者が「芳香族安定化の概念を使い、ゲルマニウム陽イオンの合成に成功」と報じた。また、ケイ素—ゲルマニウム混合型不飽和3員環ジシラゲルミレンの合成に関してもアメリカ化学会 Chemical & Engineering News (2000年9月25日号) にトピックスとして取り上げられた。このように文部省科学研究費補助金の援助を受けて本研究課題は十分目的を果たすことができたと考えている。本研究の学問的波及効果は非常に大きいものと考えられる。尚、科学研究費補助金で購入

たX線解析装置によって重要な構造を有する反応活性な化合物の測定を迅速に行うことができ、精密に分子構造を決定することができるようになった。本装置なくしては高周期14族元素芳香族化合物の研究を行うことができなかつたと言つて過言ではない。厚くお礼申し上げる。

## 2. 研究発表リスト (1998-2000)

### 2. 1 発表論文リスト

- 1) Tetraanion Tetrolithium with 8 Center/12 Electron  $\pi$ -System Stabilized by Silyl Groups. Synthesis and Characterization.  
A. Sekiguchi, T. Matsuo, and R. Akaba, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (Headline Articles), **71**, 41-47 (1998).
- 2) Group-14-Element-Based Hybrid Dendrimers. Synthesis and Characterization of Dendrimers with Alternating Si and Ge Atoms in the Chains.  
M. Nanjo and A. Sekiguchi, *Organometallics*, **17**, 492-494 (1998).
- 3) Lithiosilanes with Si-Si Bonds: Synthesis and  $^6\text{Li}$ ,  $^7\text{Li}$ , and  $^{29}\text{Si}$  NMR Studies.  
M. Nanjo, A. Sekiguchi, and H. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 741-747 (1998).
- 4) Synthesis and Characterization of the Dilithium Salt of the Octasilyl[4]radialene Dianion: Evidence for a Lithium Walk on the Eight-Center, Ten-Electron  $\pi$ -Electron System.  
A. Sekiguchi, T. Matsuo, and H. Sakurai, *Angew. Chem.*, **110**, 1751-1754 (1998); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **37**, 1661-1664 (1998).
- 5) Synthesis and Reduction of Octasilyl[4]radialene. Structure and Dynamic Study of [4]Radialene Dianion with Eight-Center Ten-Electron  $\pi$ -System.  
T. Matsuo, A. Sekiguchi, M. Ichinohe, K. Ebata, and H. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 1705-1711 (1998).
- 6) The First Isolation and Full Characterization of Fulvene Dianion. Synthesis and X-ray Structure of Dilithium Hexasilylfulvene Dianion.  
T. Matsuo, A. Sekiguchi, M. Ichinohe, K. Ebata, and H. Sakurai, *Organometallics*, **17**, 3143-3145 (1998).
- 7) Synthesis and Structure of Cyclotrigemium Salt of the Tetrakis{3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl}borate Anion. A Stable Free Germyl Cation in the Condensed Phase.  
M. Ichinohe, N. Fukaya, and A. Sekiguchi, *Chem. Lett.*, 1045-1046 (1998).
- 8) Isolation and Molecular Structure of Persilylated [5]Radialene: Intramolecular Cyclization of a Macroyclic Pentayne with  $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{Me-Cp})$ .  
T. Matsuo, H. Fure, and A. Sekiguchi, *Chem. Lett.*, 1101-1102 (1998).
- 9) Crystal Structures of the First Generation of Phenyl-Substituted and Permethyl-Substituted Dendritic Polysilanes.  
M. Nanjo, T. Sunaga, A. Sekiguchi, and E. Horn, *Inorg. Chem. Commun.*, **2/5**, 203-206 (1999).

- 10) Silyl-Substituted Dilithium Salt of Fulvene Dianion with 6 Center / 8 Electron  $\pi$ -System:  
Synthesis and Characterization.  
T. Matsuo, A. Sekiguchi, and H. Sakurai,  
*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72**, 1115-1121 (1999).
- 11) Crystal Structures of Unsolvated Lithiosilanes with Si-Si Bonds.  
M. Nanjo, A. Sekiguchi, and H. Sakurai,  
*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72**, 1387-1393 (1999).
- 12) Formation and Structure of Protonated Tetrasilatetrahedrane-Monooxide,  
(tert-Bu<sub>3</sub>Si)<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>OH<sup>+</sup>.  
M. Ichinohe, N. Takahashi, and A. Sekiguchi, *Chem. Lett.*, 553-554 (1999).
- 13) Synthesis of Dialkali Metal Complexes of Tetrakis(dimethylsilyl)ethylene:  
[(HMe<sub>2</sub>Si)<sub>2</sub>C=C(SiMe<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>[M<sup>+</sup>(ligand)<sub>n</sub>]<sub>2</sub>. Evidence for SiH-Alkali Metal Agostic  
Interactions.  
M. Ichinohe, A. Sekiguchi, M. Takahashi, and H. Sakurai,  
*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72**, 1905-1910 (1999).
- 14) Synthesis, Characterization and Crystal Structure of Cyclotrisilene, a Three-Membered Ring  
Compound with a Si=Si Double Bond.  
M. Ichinohe, T. Matsuno, and A. Sekiguchi,  
*Angew. Chem.*, **111**, 2331-2333 (1999).  
*Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **38**, 2194-2196 (1999).
- 15) Silylacetylene Dendrimers: Synthesis and Characterization.  
T. Matsuo, K. Uchida, and A. Sekiguchi,  
*Chem. Commun.*, 1799-1800 (1999).
- 16) Isolation and Characterization of the Tetralithium Salt of [5]Radialene Tetraanion  
Stabilized by Silyl Groups.  
T. Matsuo, H. Fure, and A. Sekiguchi,  
*Chem. Commun.*, 1981-1982 (1999).
- 17) Reduction of 1,4,5,8-Tetrasila-1,4,5,8-tetrahydroanthracene Derivative with Lithium Metal.  
Isolation, Characterization of the Tetralithium Salt of a Tetraanion, and Observation of  
an Si-H $\cdots$ Li<sup>+</sup> Interaction.  
T. Matsuo, H. Watanabe, M. Ichinohe, and A. Sekiguchi,  
*Inorg. Chem. Commun.*, **2/10**, 510-512 (1999).
- 18) Cyclotrigermanium Ion by Oxidation of Cyclotrigermene with Trityl Tetrakis{3,5-bis-  
(trifluoromethyl)phenyl}borate and Trityl Tetrakis(pentafluorophenyl)borate. A Stable Free  
Germyl Cation in the Condensed Phase.  
A. Sekiguchi, N. Fukaya, and M. Ichinohe,  
*Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **150-151**, 59-68 (1999).

- 19) An Unexpected Reaction of Silacyclopentene to Form An Organodilithiosilane: Isolation and Characterization of a 1,1-Dilithiosilane Derivative.  
A. Sekiguchi, M. Ichinohe, and S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 10231-10232 (1999).
- 20) Synthesis of Unsymmetrically Substituted Cyclotrigermenes and the First Example of Cis-Configuration Around Ge=Ge Double Bond.  
A. Sekiguchi, N. Fukaya, M. Ichinohe, N. Takagi, and S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 11587-11588 (1999).
- 21) Synthesis of  $t\text{Bu}_3\text{E}^+$  Nitrile Complexes by Oxidative Cleavage of  $t\text{Bu}_3\text{E}-\dot{\text{E}}t\text{Bu}_3$  (E = Si, Ge, Sn).  
M. Ichinohe, H. Fukui, and A. Sekiguchi, *Chem Lett.*, 600-601 (2000).
- 22) Synthesis and Structure of Cyclotrigermenium Salts of Tetrakis{3,5-bis(trifluoromethyl)-phenyl}borate, Tetrakis(pentafluorophenyl)borate, and Tetrakis{4-[tert-butyl(dimethyl)silyl]-2,3,5,6-tetrafluorophenyl}borate. A Stable Free Germyl Cation in the Condensed Phase.  
A. Sekiguchi, N. Fukaya, M. Ichinohe, and Y. Ishida  
*Eur. J. Inorg. Chem.*, 1155-1159 (2000).
- 23) Synthesis and Characterization of a Cyclobutadiene Dianion Dilithium Salt: Evidence for Aromaticity.  
A. Sekiguchi, T. Matsuo, and H. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 5652-5653 (2000).
- 24) Synthesis and Molecular Structure of a Dilithium Salt of the *cis*-Diphenylcyclobutadiene Dianion.  
T. Matsuo, T. Mizue, and A. Sekiguchi, *Chem Lett.*, 896-897 (2000).
- 25) Novel Tetralithium Salts of a Tetraanion and a Dilithium Salt of a Dianion, Formed by the Reduction of the Tetrasilylethylene Moiety. Synthesis, Characterization, and Observation of an Si-H...Li<sup>+</sup> Interaction.  
T. Matsuo, H. Watanabe, and A. Sekiguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (Headline Articles), **73**, 1461-1467 (2000).
- 26) On the Role of *cis,trans*-(*t*-Bu<sub>3</sub>SiGeCl)<sub>3</sub> in the Reaction of GeCl<sub>2</sub>•Dioxane with Tri-*tert*-butylsilylsodium. Evidence for Existence of Digermanylsodium *t*-Bu<sub>3</sub>SiGe(Cl)<sub>2</sub>Ge(Cl)(Na)Si-*t*-Bu<sub>3</sub> and Digermene *t*-Bu<sub>3</sub>Si(Cl)Ge=Ge(Cl)Si-*t*-Bu<sub>3</sub>.  
M. Ichinohe, H. Sekiyama, N. Fukaya, and A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 6781-6782 (2000).
- 27) Synthesis and Reduction of Silyl-Substituted [5]Radialene. Characterization and Structure of a [5]Radialene Tetraanion with a Ten-Center, Fourteen-Electron  $\pi$ -System.  
T. Matsuo, H. Fure, and A. Sekiguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **73**, 2129-2137 (2000).

- 28) The First Three-Membered Unsaturated Rings Consisting of Different Heavier Group 14 Elements: 1-Disilagermirene with a Si=Si Double Bond and Its Isomerization to a 2-Silagermasilirene with a Ge=Si Double Bond.  
V. Y. Lee, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, N. Takagi, and S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 9034-9035 (2000).
- 29) Stable Aromatic Compounds Containing Heavier Group 14 Elements. "Special Volume: The Chemistry of Interelement Linkage".  
V. Y. Lee, A. Sekiguchi, M. Ichinohe, and N. Fukaya, *J. Organomet. Chem.*, **611**, 228-235 (2000).
- 30) New Fused Bicyclic Cyclotrigermanes from Cycloaddition Reactions of Cyclotrigermene.  
N. Fukaya, M. Ichinohe, and A. Sekiguchi, *Angew. Chem.*, **112**, 4039-4042 (2000).  
*Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 3881-3884 (2000).
- 31) The Homocyclotrisilylium Ion: A Free Silyl Cation in the Condensed Phase.  
A. Sekiguchi, T. Matsuno, and M. Ichinohe, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 11250-11251 (2000).
- 32) The First Metalladiene of Group 14 Elements with a Silole-Type Structure with Si=Ge and C=C Double Bonds.  
V. Y. Lee, M. Ichinohe, and A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 12604-12605 (2000).
- 33) Reaction of Cyclotrisilene with Phenylacetylene: An Unusual Product with a Bicyclo-[3.2.0]hepta-3,6-diene Skeleton.  
M. Ichinohe, T. Matsuno, and A. Sekiguchi, *Chem. Commun.*, 183-184 (2001).

## 2. 2 総説著書リスト

- 1) Polyhedral Silicon Compounds,  
A. Sekiguchi and S. Nagase,  
The Chemistry of Organic Silicon Compounds. Vol. 2, Chapter 5 (pp. 119 -152)  
edited by Z. Rappoport and Y. Apeloig, John Wiley & Sons (1998).
- 2) Reactive Organometallics,  
A. Sekiguchi,  
Dialkali Metal Derivatives of Silyl-substituted Ethylenes. pp. 195 -198,  
edited by S. -I. Murahashi and A. Yamamoto, Kodansha LTD., Tokyo (1998).
- 3) デンドリマー化学とその夢、化学と工業、  
南条 真佐人、関口 章、vol. 52, 964 - 967 (1999).
- 4) Anion Chemistry of Silyl-Substituted  $\pi$ -Electron Systems Based on Four- and Five-Membered Rings, A. Sekiguchi and T. Matsuo, 有機合成化学協会誌 (Special Issue in English), 57, 945-956 (1999).
- 5) 高周期14族元素不飽和小員環化合物の最近の展開  
一戸 雅聰、関口 章、化学、55, No 10, 58-59 (2000).
- 6) Lithiosilanes and Their Application to the Synthesis of Polysilane Dendrimers.  
A. Sekiguchi, V. Ya. Lee, and M. Nanjo,  
*Coordination Chemistry Reviews*, 210, 11-45 (2000).

## 2. 3 口頭発表リスト

### (1) 日本化学会年会

- 1) 関口 章  
ケイ素およびゲルマニウムカチオンの生成と反応  
第76日本化学会春季年会（依頼講演）、2S109、1999.3、横浜
- 2) 深谷訓久・一戸雅聰・関口 章  
非対称置換シクロトリグエルメンの合成と反応  
第76日本化学会春季年会、3B509、1999.3、横浜
- 3) 関口 章  
ケイ素基の特性を活用したアニオン合成  
第76日本化学会春季年会（依頼講演）、3B516、1999.3、横浜
- 4) 福井 弘・深谷訓久・一戸雅聰・関口 章  
酸化的ケイ素-ケイ素結合開裂反応によるシリルカチオンの合成と構造  
第76日本化学会春季年会、3B526、1999.3、横浜
- 5) 石田 豊・一戸雅聰・関口 章  
新規な対アニオンを有するシクロトリグエルメニウムイオンの合成と構造  
第76日本化学会春季年会、3B527、1999.3、横浜
- 6) 山口勝司・南条真佐人・一戸雅聰・関口 章  
シラシクロプロペンの還元反応によるジリチオシランの合成  
第76日本化学会春季年会、3B534、1999.3、横浜
- 7) 松尾 司・関口 章  
ケイ素置換フルベンジアニオンジリチウム体の合成と構造  
第76日本化学会春季年会、3B540、1999.3、横浜
- 8) 触 秀敏・松尾 司・関口 章  
ケイ素置換〔5〕ラジアレンテトラアニオンテトラリチウム体の合成と構造  
第76日本化学会春季年会、3B541、1999.3、横浜
- 9) 渡辺秀俊・松尾 司・一戸雅聰・関口 章  
拡張型ケイ素置換 $\pi$ 電子系化合物を用いたポリアニオン種の合成と構造  
第76日本化学会春季年会、3B544、1999.3、横浜
- 10) 関山博史・深谷訓久・一戸雅聰・関口 章  
ジクロロゲルミレン・ジオキサン錯体とシリルナトリウムの反応によるトリクロロシクロトリグエルマンの合成、構造とその生成機構  
第76日本化学会春季年会、4B527、1999.3、横浜
- 11) 南条真佐人・須永友康・濵江由紀・Horn Ernst・関口 章  
第1世代ポリシランデンドリマーの構造  
第76日本化学会春季年会、4B529、1999.3、横浜

- 12) 須永友康・南条真佐人・関口 章  
末端に水酸基を有するポリシランデンドリマーの合成  
第76日本化学会春季年会、4B530、1999.3、横浜
- 13) 一戸雅聰  
高周期14族元素カチオン種の合成と構造  
第77日本化学会秋季年会（依頼講演）、2B508、1999.9、札幌
- 14) 関口 章  
ケイ素置換 $\pi$ 電子系を用いたジアニオンおよびテトラアニオン種の合成と構造  
第77日本化学会秋季年会（依頼講演）、3B507、1999.9、札幌
- 15) 松野忠宏・一戸雅聰・関口 章  
シクロトリシレンの合成及び構造  
第77日本化学会秋季年会、3P4A003、1999.9、札幌
- 16) 荒井依里子・山口勝司・一戸雅聰・関口 章  
ジリチオシランの合成、構造および反応性  
第78日本化学会春季年会、2E238、2000.3、船橋
- 17) 渡辺秀俊・松尾 司・関口 章  
ケイ素置換シクロブタジエンジアニオンジリチウム体の合成と構造  
第78日本化学会春季年会、2E239、2000.3、船橋
- 18) 松野忠宏・一戸雅聰・関口 章  
環状シリルカチオン種の合成及び構造  
第78日本化学会春季年会、2E240、2000.3、船橋
- 19) 田中正信・松尾 司・関口 章  
ケイ素置換ブタトリエンジアニオンジリチウム体の合成と構造  
第78日本化学会春季年会、2E241、2000.3、船橋
- 20) 井原信二・LEE Vladimir Ya.・一戸雅聰・関口 章  
ゲルマシクロプロパンの合成・構造およびその還元反応によるジリチオゲルマンの合成  
第78日本化学会春季年会、2E245、2000.3、船橋
- 21) 石田 豊・深谷訓久・一戸雅聰・関口 章  
シクロトリグルメニルアニオンの合成と反応  
第78日本化学会春季年会、2E246、2000.3、船橋
- 22) 松尾 司・関口 章  
環状シリルトリイン銀錯体の合成と構造  
第78日本化学会春季年会、3E409、2000.3、船橋

- 23) Lee Vladimir Ya.・一戸雅聰・関口 章  
高周期14族元素混合型シクロトリメタレン:ジシラゲルミレンの合成とゲルマシラシリレンへの異性化  
第78日本化学会春季年会、3E413、2000.3、船橋
- 24) 田中高志・一戸雅聰・関口 章  
嵩高いシリル基を有するシラシクロプロパンの合成、構造、及び光反応性  
第78日本化学会春季年会、3E414、2000.3、船橋
- 25) 豊嶋雅章・一戸雅聰・関口 章  
新規な置換基を有するテトラシラテトラヘドランの合成及び構造  
第78日本化学会春季年会、3E415、2000.3、船橋
- 26) 関山博史・深谷訓久・一戸雅聰・関口 章  
トリクロロシクロトリゲルマンの反応性  
第78日本化学会春季年会、3E425、2000.3、船橋
- 27) 深谷訓久・一戸雅聰・関口 章  
メチル置換シクロトリゲルメンの反応性  
第78日本化学会春季年会、3E426、2000.3、船橋
- 28) 須永友康・南条真佐人・渡辺 明・関口 章  
ポリシランデンドリマーの発光特性:ポリシラン可視部プロード発光の起源  
第78日本化学会春季年会、3E447、2000.3、船橋
- 29) 福井 弘・一戸雅聰・関口 章  
酸化的結合開裂反応によるスズカチオンの合成と構造  
第78日本化学会春季年会、4E429、2000.3、船橋
- 30) 関口 章  
新規ケイ素置換パイ電子系化合物の合成とアニオン化  
第79日本化学会春季年会、1B425、2001.3、神戸
- 31) 松尾 司  
第79日本化学会春季年会、2H516、2001.3、神戸
- 32) 深谷訓久・一戸雅聰・関口 章  
1,2-ジゲルマシクロヘキサ-1,4-ジエンの環縮小反応  
第79日本化学会春季年会、2B428、2001.3、神戸
- 33) 荒井依里子・一戸雅聰・関口 章  
非対称ジシレンの合成、及び反応性  
第79日本化学会春季年会、2B404、2001.3、神戸
- 34) 石田 豊・一戸雅聰・関口 章  
新規ゲルマニウムカチオンクラスターの合成と構造  
第79日本化学会春季年会、2B438、2001.3、神戸

- 35) 豊嶋雅章・一戸雅聰・関口 章  
テトラシラテトラヘドランの還元反応による新規なシリルアニオン種の合成  
第79日本化学会春季年会、3B407、2001.3、神戸
- 36) 松野忠宏・一戸雅聰・関口 章  
シクロテトラシレニルラジカルの合成、構造及び反応  
第79日本化学会春季年会、2B414、2001.3、神戸
- 37) 田中正信・松尾 司・関口 章  
ケイ素置換シクロブタジエンの構造及び反応性  
第79日本化学会春季年会、2B416、2001.3、神戸
- 38) 田中高志・一戸雅聰・関口 章  
嵩高いシリル基を有するシラシクロプロパンの光反応  
第79日本化学会春季年会、2B412、2001.3、神戸
- 39) 和泉里佳・一戸雅聰・関口 章  
ジリチオゲルマンの反応  
第79日本化学会春季年会、2B409、2001.3、神戸
- 40) 早田佑一・一戸雅聰・関口 章  
ゲルミレンとトリチルカチオンとの反応によるゲルミルカチオン種の合成  
第79日本化学会春季年会、2B426、2001.3、神戸
- 41) 富川友秀・Lee Vladimir Ya.・一戸雅聰・関口 章  
ケイ素とゲルマニウムを含む新規なカチオン種の合成及び反応性  
第79日本化学会春季年会、2B418、2001.3、神戸

## (2) 国内討論会、シンポジウム

- 1) 一戸雅聰・深谷訓久・関口 章  
シクロトリゲルメニウムイオンの合成、構造および反応性  
第45回有機金属化学討論会、A108、1998.9、東京
- 2) 松尾 司・関口 章  
ケイ素置換[4]ラジアレンジアニオンの合成と動的挙動  
第45回有機金属化学討論会、PA114、1998.9、東京
- 3) 関口 章  
高周期1~4族元素化合物における実験化学と理論化学のインタークレート、分子物理  
化学の新展開研究会（依頼講演）、分子化学研究所、1998.10、岡崎

- 4) 関口 章  
機能性樹状ポリシラン合成法の開発と物性研究（依頼講演）  
徳山科学技術振興財団研究成果報告会、1998.11、つくば
- 5) 松尾 司・関口 章  
ケイ素置換[4]ラジアレンジアニオンジリチウム体の合成と動的挙動  
第14回基礎有機化学連合討論会、3B03、1998.11、広島
- 6) 一戸雅聰  
フリーゲルミルカチオン・シクロトリグルメニウムイオンの化学  
第3回有機ケイ素化学協会シンポジウム（依頼講演）、トピックス講演4、  
1998.11、野田
- 7) 松尾 司・関口 章  
ケイ素置換フルベンジニアニオンジリチウム体の合成と構造  
第3回ケイ素化学協会シンポジウム、P11、1998.11、野田
- 8) 触 秀敏・松尾 司・関口 章  
ケイ素置換[5]ラジアレンの合成及びアニオン化  
第3回ケイ素化学協会シンポジウム、P12、1998.11、野田
- 9) 内田久美子・松尾 司・関口 章  
ケイ素／アセチレン交互型デンドリマーの合成と構造  
第3回ケイ素化学協会シンポジウム、P13、1998.11、野田
- 10) 渡邊秀俊・松尾 司・関口 章  
拡張型ケイ素置換π電子系化合物を用いたポリアニオン種の合成  
第3回ケイ素化学協会シンポジウム、P14、1998.11、野田
- 11) 深谷訓久・一戸雅聰・関口 章  
非対称置換シクロトリグルメンの合成と反応  
第3回ケイ素化学協会シンポジウム、P15、1998.11、野田
- 12) 福井 弘・一戸雅聰・関口 章  
ケイ素-ケイ素結合の酸化的解裂反応によるケイ素カチオン種の合成  
第3回ケイ素化学協会シンポジウム、P16、1998.11、野田
- 13) 南条真佐人・須永友康・濵江由紀・関口 章  
フェニル置換ポリシランデンドリマーの特異な構造  
第3回ケイ素化学協会シンポジウム、P17、1998.11、野田
- 14) 須永友康・南条真佐人・関口 章  
ヒドロキシル基で修飾したポリシランデンドリマー  
第3回ケイ素化学協会シンポジウム、P18、1998.11、野田
- 15) 深谷訓久・一戸雅聰・関口 章  
シクロトリグルメニウムイオンの合成と反応  
第25回ヘテロ原子化学討論会、41、1998.12、京都

- 16) 関口 章  
14族元素を含む新規な特異構造化合物の合成と特性  
群馬大学工学部高度化推進講演会（招待講演）、群馬大学、1998.12、桐生
- 17) 関口 章  
ケイ素基の特性を活用したポリアニオン合成  
特異な非局在電子系の創出、第2回公開シンポジウム（依頼講演）、名古屋大学、1999.7、名古屋
- 18) 関口 章  
芳香族性14族元素化合物：シクロトリゲルメニウムイオンの合成、構造および反応、インター元素結合の化学、第4回公開シンポジウム（依頼講演）、北海道大学、1999.9、札幌
- 19) 深谷訓久・一戸雅聰・関口 章  
非対称置換シクロトリゲルメンの構造と反応性  
第29回構造有機化学討論会、1B03、1999.9、浦和
- 20) 松尾 司・触 秀敏・関口 章  
五員環を機軸としたケイ素置換 $\pi$ 電子系アニオン種の合成と構造  
第46回有機金属化学討論会、A208、1999.9、大阪
- 21) 荒井依里子・山口勝司・一戸雅聰・関口 章  
シリクロプロパンと金属リチウムによるジリチオシランの合成、構造及び反応性  
第46回有機金属化学討論会、PA112、1999.9、大阪
- 22) 内田久美子・松尾 司・関口 章  
シリルアセチレンデンドリマーの合成と構造  
第29回構造有機化学討論会、3P085、1999.9、浦和
- 23) 関口 章  
ケイ素基の特性を活用したポリアニオン合成と構造  
第3回先端材料研究部門講演会（招待講演）、東京理科大学、1999.11、野田
- 24) 関口 章  
ケイ素置換 $\pi$ 電子系を用いたジアニオンおよびテトラアニオン種の合成と構造  
第4回ケイ素化学協会シンポジウム（招待講演）、1999.11、桐生
- 25) 内田久美子・渡部あや子・松尾 司・関口 章  
ケイ素とアセチレンから構成される三次元分子の合成  
第4回ケイ素化学協会シンポジウム、P63、1999.11、桐生
- 26) 荒井依里子・山口勝司・一戸雅聰・関口 章  
ジリチオシランの合成、構造及び反応性  
第4回ケイ素化学協会シンポジウム、P66、1999.11、桐生

- 27) 石田 豊・深谷訓久・一戸雅聰・関口 章  
シクロトリグアルメニウムイオンの還元反応  
第4回ケイ素化学協会シンポジウム、P68、1999.11、桐生
- 28) 井原信二・Vladimir Ya. Lee・一戸雅聰・関口 章  
ゲルマシクロプロペンの還元によるジリチオゲルマンの合成  
第4回ケイ素化学協会シンポジウム、P70、1999.11、桐生
- 29) 関山博史・深谷訓久・一戸雅聰・関口 章  
トリクロロシクロトリグアルマンの合成および生成機構の解明  
第4回ケイ素化学協会シンポジウム、P72、1999.11、桐生
- 30) Vladimir Ya. Lee・一戸雅聰・関口 章  
Cyclogermadisilene: the First Group 14 Elements Consisting Mixed Three-Membered Unsaturated Ring  
第4回ケイ素化学協会シンポジウム、P74、1999.11、桐生
- 31) 深谷訓久・一戸雅聰・関口 章  
メシチル置換シクロトリグアルメンの反応性  
第4回ケイ素化学協会シンポジウム、P75、1999.11、桐生
- 32) 松野忠宏・一戸雅聰・関口 章  
シクロトリシレンの合成、構造及び反応性  
第4回ケイ素化学協会シンポジウム、P77、1999.11、桐生
- 33) 福井 弘・一戸雅聰・関口 章  
酸化的結合解裂反応による高周期14族元素カチオン種の合成  
第4回ケイ素化学協会シンポジウム、P79、1999.11、桐生
- 34) 渡邊秀俊・松尾 司・関口 章  
ケイ素置換シクロブタジエンジアニオンの合成と構造  
第4回ケイ素化学協会シンポジウム、P80、1999.11、桐生
- 35) 須永友康・南条真佐人・渡辺 明・関口 章  
分岐状オリゴシランの発行特性  
第4回ケイ素化学協会シンポジウム、P82、1999.11、桐生
- 36) 豊嶋雅章・一戸雅聰・関口 章  
ケイ素-ケイ素三重結合化学種を指向した嵩高い置換基を有するハロシランの還元反応  
第4回ケイ素化学協会シンポジウム、P89、1999.11、桐生
- 37) 関口 章  
エキゾチックな高周期14族元素化合物  
第17回無機・分析化学コロキウム-無機・分析化学の新領域（招待講演）  
2000.6、仙台

- 38) 松野忠宏・一戸雅聰・関口 章  
環状シリルカチオン種の合成、構造及び反応  
第30回構造有機化学討論会、2B05、2000.9、京都
- 39) 一戸雅聰・荒井依里子・山口勝司・関口 章  
ジリチオシランの合成、構造及び反応  
第47回有機金属化学討論会、A105、2000.10、名古屋
- 40) 荒井依里子・一戸雅聰・関口 章  
非対称ジシレンの合成、及びその反応性  
第5回ケイ素系高分子材料シンポジウム、Poster28、2000.10、東京
- 41) Vladimir Ya Lee・一戸雅聰・関口 章  
The First Metalladiene of the Type M=M'-C=C (M, M' - Heavier Group 14 Elements)  
第5回ケイ素化学協会シンポジウム、P34、2000.11、東大阪
- 42) 吉田智也・一戸雅聰・関口 章  
環状ポリシラアルカンの合成、構造及びアルカリ金属イオン錯体の生成  
第5回ケイ素化学協会シンポジウム、P37、2000.11、東大阪
- 43) 松野忠宏・一戸雅聰・関口 章  
シクロテトラシレニルラジカルの合成及び構造  
第5回ケイ素化学協会シンポジウム、P47、2000.11、東大阪
- 44) 田中正信・松尾 司・渡邊秀俊・関口 章  
ケイ素置換シクロブタジエンの合成単離と構造解析  
第5回ケイ素化学協会シンポジウム、P53、2000.11、東大阪
- 45) 田中高志・一戸雅聰・関口 章  
嵩高いシリル基を有するシラシクロプロペンの光反応性  
第5回ケイ素化学協会シンポジウム、P61、2000.11、東大阪
- 46) 松尾 司・水江 雄・関口 章  
フェニル置換シクロブタジエンジアニオンの合成と構造  
第5回ケイ素化学協会シンポジウム、P64、2000.11、東大阪
- 47) 石田 豊・深谷訓久・一戸雅聰・関口 章  
ハログン置換シクロトリグリメンの合成と構造  
第5回ケイ素化学協会シンポジウム、P67、2000.11、東大阪
- 48) 関山博史・深谷訓久・一戸雅聰・関口 章  
トリクロロシクロトリグリマンの光反応  
第5回ケイ素化学協会シンポジウム、P70、2000.11、東大阪
- 49) 荒井依里子・一戸雅聰・関口 章  
非対称ジシレンの合成、及び反応性  
第5回ケイ素化学協会シンポジウム、P76、2000.11、東大阪

- 50) 豊嶋雅章・一戸雅聰・関口 章  
 テトラシラテトラヘドランの合成とその還元反応  
 第5回ケイ素化学協会シンポジウム、P81、2000.11、東大阪
- 51) 深谷訓久・一戸雅聰・関口 章  
 ジゲルマシクロヘキサ-1,4-ジエンの環縮小反応  
 第5回ケイ素化学協会シンポジウム、P82、2000.11、東大阪
- 52) 田中正信、松尾 司、関口 章  
 ケイ素置換シクロブタジエンの合成単離と構造解析  
 第27回ヘテロ原子化学討論会、P27、2000.11、松山
- 53) 関口 章  
 エキゾチックな高周期1~4族元素化合物  
 第27回ヘテロ原子化学討論会（特別講演）、2000.11、松山

### (3) 国際会議

- 1) Akira Sekiguchi  
 Cyclotrigermene and Cyclotrigermenium Ion as New Three-Membered Unsaturated Rings.  
 The 8th Japan-Korea Joint Symposium on Organometallic and Coordination Chemistry  
 (招待講演)、1998.5、京都
- 2) Akira Sekiguchi  
 Cyclotrigermene and Cyclotrigermenium Ion: New Three-Membered Unsaturated Ring Systems  
 The 2nd Fargo Conference on Main Group Chemistry（特別講演）、1998.6、ファーゴ  
 (アメリカ)
- 3) Tsukasa Matsuo and Akira Sekiguchi  
 Supercharged Anion with a Silyl-Substituted 8 Center / 12 Electron  $\pi$ -System: Synthesis and Characterization of the Tetrolithium Salt of an Octasilyl-Substituted Trimethylenecyclopentene Tetraanion  
 The 2nd Fargo Conference on Main Group Chemistry、P28、1998.6、ファーゴ  
 (アメリカ)
- 4) Akira Sekiguchi  
 Cyclotrigermene and Cyclotrigermenium Ion: New Three-Membered Unsaturated Ring Systems  
 XVIIIth International Conference on Organometallic Chemistry (XVIIIth ICOMC)  
 (招待講演)、1998.8、ミュンヘン（ドイツ）

- 5) Akira Sekiguchi  
From Cage Molecules to a New Unsaturated Ring System of Germanium: Synthesis and Structure  
The 9th International Conference on the Coordination and Organometallic Chemistry of Germanium, Tin and Lead (LCCOC-GTL-9) (特別講演)、1998.9、メルボルン  
(オーストラリア)
- 6) Akira Sekiguchi  
Silicon-Stabilized Cyclotrigermanium Ions and Approach to Free Silyl and Germyl Cations.  
32nd Organosilicon Symposium (特別講演)、1999.3、ミルウォーキー (アメリカ)
- 7) Tsukasa Matsuo and Akira Sekiguchi  
Synthesis and Characterization of the Dilithium Salt of the Octasilyl[4]radialene Dianion:  
Evidence for a Lithium Walk on the 8C /10  $\pi$ -Electron System  
32nd Organosilicon Symposium、P26、1999.3、ミルウォーキー (アメリカ)
- 8) Akira Sekiguchi  
Silicon-Stabilized Cyclotrigermanium Ions and Approach to Free Silyl and Germyl Cations  
The 12th International Symposium on Organosilicon Chemistry (招待講演)、2A15、  
1999.5、仙台
- 9) Masaaki Ichinohe, Akira Sekiguchi, Chizuko Kabuto, and Hideki Sakurai  
Syntheses and Structures of a Series of Dialkali Metal Complexes of Tetrakis(dimethylsilyl)ethylene: The Observation of SiH-Alkali Metal Interactions  
The 12th International Symposium on Organosilicon Chemistry、4A32、1999.5、仙台
- 10) Masato Nanjo, Tomoyasu Sunaga, Ernst Horn, Akira Watanabe, Akira Sekiguchi  
Synthesis, Structure, and Properties of Polysilane Dendrimer  
The 12th International Symposium on Organosilicon Chemistry、4B32、1999.5、仙台
- 11) Norihisa Fukaya, Yutaka Ishida, Masaaki Ichinohe, and Akira Sekiguchi  
Synthesis, Structure, and Reactions of Cyclotrigermanium Ions  
The 12th International Symposium on Organosilicon Chemistry、P73、1999.5、仙台
- 12) Tsukasa Matsuo and Akira Sekiguchi  
Synthesis and Characterization of the Dilithium Salt of the Octasilyl[4]radialene Dianion:  
Evidence for a Lithium Walk on the 8C /10  $\pi$ -Electron System  
The 12th International Symposium on Organosilicon Chemistry、P75、1999.5、仙台
- 13) Hidetoshi Watanabe, Tsukasa Matsuo, Masaaki Ichinohe, and Akira Sekiguchi  
Novel Tetraanion Tertaralithium. Synthesis, Characterization, and Observation of a SiH-Li Interaction  
The 12th International Symposium on Organosilicon Chemistry、P76、1999.5、仙台
- 14) Tomoyasu Sunaga, Masato Nanjo, and Akira Sekiguchi  
Hydroxyl-Substituted Polysilane Dendrimer  
The 12th International Symposium on Organosilicon Chemistry、P147、1999.5、仙台

- 15) Akira Sekiguchi, Masaaki Ichinohe, Tsukasa Matsuo, Hidetoshi Watanabe, Yoriko Arai, and Shoji Yamaguchi  
Dilithiosilane, Dilithiogermane, and Cyclobutadiene Dianion  
The 9th Korea-Japan Joint Symposium on Organometallic and Coordination Chemistry、  
(招待講演)、1999.11、ソウル(韓国)
- 16) Masaaki Ichinohe, Tadahiro Matsuno, and Akira Sekiguchi  
Synthesis, Structure and Reactivity of Cyclotrisilene  
The 9th Korea-Japan Joint Symposium on Organometallic and Coordination Chemistry、  
1999.11、ソウル(韓国)
- 17) Akira Sekiguchi  
Ninth International Conference on Inorganic Ring Systems (招待講演)  
Cyclotetrasilene Ion with a Homoaromaticity and Cyclobutadiene Dianion with  
a Six  $\pi$ -Electron System  
2000.7、ザールブリュケン(ドイツ)
- 18) Akira Sekiguchi  
Dilithiosilane, dilithiogermane and cyclobutadiene dianion  
Pacificchem 2000 Meeting (招待講演)、Paper 190、2000.12、ホノルル(アメリカ)
- 19) Masaaki Ichinohe, Shoji Yamaguchi, Yoriko Arai, and Akira Sekiguchi  
Synthesis, structure, and reactivity of dilithiosilane  
Pacificchem 2000 Meeting、Paper 623、2000.12、ホノルル(アメリカ)
- 20) Vladimir Ya. Lee, Masaaki Ichinohe, and Akira Sekiguchi  
The first stable germasilene and first metalladiene  $M=M'-C=C$  ( $M, M'$ -heavier group 14  
elements)  
Pacificchem 2000 Meeting、Paper 691、2000.12、ホノルル(アメリカ)
- 21) Akira Sekiguchi, Tadahiro Matsuno, and Masaaki Ichinohe  
Cyclotetrasilene ion with homoaromaticity: New approach to the free silyl cation in  
condensed phase  
Pacificchem 2000 Meeting、Paper 1394、2000.12、ホノルル(アメリカ)
- 22) N. Fukaya, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, N. Takagi, S. Nagase  
Synthesis, structures, and reactivities of unsymmetrically substituted cyclotrigermens.  
Pacificchem 2000 Meeting、Paper 190、2000.12、ホノルル(アメリカ)
- 23) Tsukasa Matsuo and Akira Sekiguchi  
Dilithium Salt of [4]radialene Dianion Stabilized by Silyl Groups: Evidence for a Lithium Walk  
on the 8C /10 $\pi$ -Electron System  
Pacificchem 2000 Meeting、Paper 405、2000.12、ホノルル(アメリカ)
- 24) Tadahiro Matsuno, Masaaki Ichinohe, and Akira Sekiguchi  
Synthesis, structure, and reaction of cyclotetrasilene ion: A free silyl cation with  
 $2\pi$ -homoaromatic system  
Pacificchem 2000 Meeting、Paper 1515、2000.12、ホノルル(アメリカ)

以下の頁は著作権者の許諾を得ていないため、公表できません。

p. 29 ~ p.

p. ~ p.

p. ~ p.

p. ~ p.

p. ~ p.