

連載シリーズ 「化学の未来を考える」

化学の未来を考える 2

有機ヘテロ原子化学—原子の個性を引き出す

川島 隆幸 (化学専攻)

有機化学は「炭素化合物の化学」とされている。一方、「炭素以外の元素（ヘテロ元素）を含む化合物の有機化学」である有機ヘテロ原子化学は、多くの有用な合成手法を提供し、有機化学に多様性を与えてきた。また、新規な物性・機能を有する有機化合物の創成において、ヘテロ原子は物質の性質を決定づけるキープレイヤーとしての役割を果たすようになってきている。この四半世紀の間に、有機ヘテロ原子化学は目覚ましい進歩を遂げた。例えば、第三周期ヘテロ元素化合物において形式的にオクテットを超えた原子価電子をもつ化合物（超原子価化合物）が数多く合成され、第三周期以降の元素間の多重結合化合物の合成が達成されるなど、従来の概念を打ち破る成果が得られてきた。これからの有機ヘテロ原子化学の発展のため

には、これまでの研究成果をふまえてヘテロ元素に共通した概念を確立することとともに、それぞれの元素の個性の活用により従来は達成出来なかった新しい化学を創造することが重要である。第三周期以降の典型元素の化学について、その一端を紹介する。

典型元素化合物において、各元素はそれぞれ固有の配位数、酸化数、結合状態を示すが、適切な分子設計と合成手法を採用することにより、通常ではみられないような原子価状態を比較的容易にとり、特徴的な構造、性質を示すことが知られている。そのため、ヘテロ原子化学を考える上で、配位数と結合状態が特に重要である。例えば、第三周期以降の元素は第二周期の元素に比べて混成軌道を形成しにくいいため、第三周期以降の元素間の二重結合化合物は自己

多量化を起こしやすいこと、第二周期の典型元素間の二重結合では見られない高い反応性を示すことが明らかにされてきた。これらの多重結合化学種を安定化するには、かさ高い置換基を導入して反応性部位を立体的に保護する必要がある、置換基の設計が非常に重要である。また、多重結合化合物以外にも、この立体保護の手法は特異な結合、電子状態を有する典型元素化合物の安定化に有効であり、種々の化学種が安定に単離されてきた。

また、第二周期の典型元素の配位状態は通常4配位までであるが、第三周期以降の元素は適切な条件下では原子価を拡張し、5配位、6配位といった高配位状態を取り易くなる。高配位典型元素化合物は、しばしば有機反応における中間体として想定されてきた化合物であり、

通常は不安定である。5配位構造を持つ化合物の構造は、多くの場合、三方両錐構造であることが知られている。これらの高配位状態を安定化するには電子的および立体的に制御された配位子の設計指針が必要となり、特に電子求引性の置換基を適切に配置した配位子を用いることが重要である。このようにして安定化された化合物は、その反応性を明らかにすることにより、有機反応の反応機構の解明にも役立つ。

我々は上記の結果をふま

て、新たな配位子の設計、開発を行い、その置換基の立体的・電子的効果を活用することにより、高い歪みを有する含高配位典型元素小員環化合物の合成や、新しい結合様式を有するかご型化合物の合成を行ってきた。また、高配位典型元素に対して特異な立体電子効果を及ぼす多座配位子を設計し、従来見られなかった反応性の発現に成功している。さらに新規化合物の合成研究にとどまらず、Wittig 反応に代表される有機人名反応の中間体や、オレフィン

重合反応の触媒モデル化合物を合成し、種々の反応の機構解明へと研究を進展させた。また、基礎化学的な観点からのみならず、応用面を見据えた研究として、生理活性物質として注目を集めているNOドナー化合物の合成、高配位状態における典型元素の特性を利用した光照射による構造および反応制御という新規制御手法の開発、およびナノスケール分子の構築手法の開発を行っている。

