重点領域研究 有機異常原子価を終えて

理学部
反応有機化学講座
秋葉欣哉

PROFILE
（あきば・きんや）
◇昭和三十四年東京大学理学部化学科卒業
◇同大大学院助手・講師・助教授を経て、昭和五十五年四月本学に赴任
◇現在評議員

一般に、有機化合物は「炭素を中心」として四配位でオクテット以上の原子価電子を持てない。

一方、元素の周期表で第三周期以降の典型元素（Si・P・Sなど）では五配位・六配位化合物が安定に単離され、それらは元素の種類によらず三方両錐形・正八面体形をとることを明らかにした。その反応性は「有機遷移金属化合物」と類似しているところも多いが、それらの化学は「有機典型元素化学」という新しい領域を形成するものである。

はじめに

文部省科学研究費の中で大きなプロジェクトを推進するためのものとして、特別推進研究と重点領域研究がある。前者は、国際的に高い評価を得ている研究を、主として一研究室を中心にして行うものであるが、後者は学術的・社会的要請の強い研究領域を重点的に推進するものである。

平成二・三・四年度の三年間にわたり、重点領域研究「有機典型元素化合物の異常原子価」（略称＝有機異常原子価）を領域代表者として遂行し、本年度に成果をとりまとめたので、概略を報告したい。

研究の目標

現代の有機化学は「炭素化合物の化学」として確立されており、その主要な構成元素はC・H・N・Oおよびハロゲンからなる第二周期の典型元素である。一方、Si・P・Sをはじめとする第三周期以降の典型元素を中心原子とする有機化合物の構造・反応・物性には従来の有機化学には見られない基本的に**新規で異常な現象**が数多く現われている。

これらが中心原子の種類によらず、**高周期典型元素に一般的に**観察されることを明確にする。

それらの根本的原因を化学の基本である「原子価」にたちかえって理解し、従来の有機化学との相違すなわち異常性について根本的理念の確立をはかる。これに基づき、従来の有機化学と無機化学の中間に、有機金属化学に対応するものとして、有機典型元素化学という新しい化学の領域の基礎を確立しようとするものである。

研究班と研究費

総括班の先生方（十名）のご指導ご助言を受けながら、計画班員三十名と公募班員十九名を四班に組織して発足し、平成四年度には計画班員三十二名と公募班員三十七名となり、そのうち本学からは十名の先生方に参加して頂いた。

第一班　高配位有機典型金属化合物の異常原子価（班長　広島大理　秋葉欣哉）

第二班　高配位有機ヘテロ元素化合物の異常原子価（班長　筑波大化学系　古川尚道）

第三班　低配位および高歪有機典型元素化合物の特徴と異常性（班長　広島大工　石川満夫）

第四班　有機典型元素化合物および遷移金属化合物の接点（班長　大阪大理　中村　晃）

研究費の実績は平成二年度二億一千二百三十万円・三年度二億二千百万円・四年度二億一千八百五十万円であった。大型機器としては、高分解能核磁気共鳴吸収装置四〇〇MHZ・二七〇MHZと単結晶構造解析装置を本学に設置するとともに、二七〇MHZを筑波大学に設置して、班員の共同利用に供した。

成果の概要

三年間にわたる研究を要約すると、以下の通りである。

㈠第一班と第二班の研究目標である「高配位による異常性」の本質は、高周期典型元素の原子価拡張による超原子価 (hypervalency) の発現により、五配位および六配位化合物が容易に生成することである。高配位体を安定に単離（Si・P・S・Se・Sn・Sb・Te・I・Pb・Bi）、これらは中心原子の種類および電荷の有無によらずそれぞれ基本的に三方両錐形および正八面体形となることを明らかにした。これら高配位体が有機遷移金属化合物と形式的に類似の反応を行うことも実験的に確認・確立した。

これらの基本的原理の理解の上にたち、Si・Sn・Iを用いる合成反応も有効に展開された。さらにスルフランの活性酸素増産剤としての開発と生物有機化学的研究においても成果をあげた。

㈡第三班では低配位ケイ素・リン化合物が立体障害によって安定に単離され、それらの反応性が明らかにされた。低配位有機ランタニドが高分子量単分散ポリマー合成剤として開発され、その中間体の構造も明らかにされた。低配位中間体であるカルベン・シリレン等の反応性の研究と同時に、ポリシランの合成と性質および立体歪の本質も明らかにされた。

㈢第四班では、有機遷移金属化合物自身の合成と構造の研究が活発に行われた。高周期・高配位典型元素化合物の構造と反応性との類似性が、Si・Sn・Sb・Te等について明らかにされた。

遷移金属としては主としてZr・Ta・Fe・Ru・Co・Rh・Pdが用いられた。二つの化学の領域の接点を確立するための重要な役割を果たした。

㈣理論的研究は㈠項の内容の理論的証明と一般性の解明を主として、各班に分散して活動し、同時に高周期典型元素および遷移金属化合物の化学の接点を概念として明確にしてきた。

おわりに

採択された研究計画の主要な目標はほぼ達成することができた。その結果を"Unusual Valency and Property of Organic Compounds of Main Group Elements"（四四五頁）としてまとめた。「有機典型元素化学」という新しい化学の領域の基礎は置き得たと考えている。

この事実に基づいて今後発展させるべき四項目の研究目標を文部省における「終了ヒヤリング」で具体的に提案し、成果のとりまとめとした。