ヘテロ原子の魅力

岡 崎 廉 治(化学)

有機化学ではよくヘテロ原子(hetero atom) という言葉が用いられます。いうまでもなくhetero は homo の対語ですから homo atom というのがあって良さそうに思いますが,そのような言葉は全く用いられることがありません。岩波の理化学辞典を繙くと,有機化学とは「炭素化合物の化学」と書かれており,多くの化学の教科書にもそう書かれています。確かに有機化学は炭素化合物の化学であり,炭素原子が共有結合により互いに結合して,鎖状,環状の多種の骨格を作りうることが,現在すでに400万種を越えるといわれる有機化合物(1979年までにChemical Abstractsに登録された構造のわかった化合物の全ての数が420万ですから,有機化合物の数が如何に多いかがお分りいただけると思います)の多様性の源と

なっています。しかし、その半数以上はヘテロ原子を含む環状化合物、いわゆる複環素化合物(heterocyclic compounds)であり、また恐らく80~90%は何らかの形でヘテロ原子を含む化合物であろうと思われます。つまり、有機化合物の多様さを作り上げているのはまさにヘテロ原子であるといって良いわけです。

筆者らは、最近、これらのヘテロ原子のうちで特に 窒素、りん、硫黄などの原子の入った有機化合物 を対象に研究を進めてきています。このような方 向へ進むことになった一つきっかけは、大学院時 代に行った1のような新しい型の過酸化物の研究 の途上で、次式に示すようなユニークな分解形式 に遭遇したことにありました。過酸化物は、普通、 C. H. Oのみから作られるものがほとんどなの

$$R - N \xrightarrow{H} 0 C - R \longrightarrow R - \ddot{N}: + CO_2 + RCO_2 H$$

$$C - O - O \qquad 2$$

$$0 \qquad 1$$

ですが、 $\mathbf{1}$ のようにN原子が入ることにより、通常の過酸化物とはかなり異なる経路で分解し、 $\mathbf{2}$ のような不安定中間体(ナイトレンと呼ばれます)が発生することが分ったわけです。ナイトレンは、カルベンと呼ばれる炭素を含む不安定中間体 R_2C :と等電子構造をもっていますが、それら第二周期の元素と同様に、第三周期元素であるりんや硫黄でもそのような不安定中間体が作れるか、また作れたとしてそれがどのような性質をもつかに興

$$\begin{array}{c} X \\ \parallel \\ R - P \quad Cl_2 \quad (X = 0, S) \end{array}$$

また,不安定中間体であるナイトレンを何とか 安定に単離できる形にできないものか(化学者, 特に有機化学者は,自分の肉眼で化合物を眺めた いという強い慾求をもっています)という希望か ら,5のような大変立体障害の高いナイトレンを

$$t-Bu$$
 $t-Bu$
 $t-Bu$
 t

今は、4に類似の化合物の研究の過程から派生した7、8などの新しい型の化合物の合成研究をしていますが、例えば、8(X=NH)はトリプトファンの基本骨格であるインドールと類似の電

以上、ここしばらくの間に筆者らの行った仕事の一部を書いてみました。勿論、これはヘテロ原子の有機化学のほんの一端ですが、そのごく限られた中で眺めてみても、ヘテロ原子が作り出す多様さには眼を見張る思いがあります。これからも

味を持ちました。そして、3とマグネシウム金属からR-P=O、R-P=S(りんは五価化合物を作りうるので、これらも不安定中間体となりえます)を、4の光分解(点線のように切断されます)でS原子を発生させてその性質を検討したところ、それらは確かに第二周期元素からできている不安定中間体と類似の性質を示すことが分りました。

作りましたが、残念ながら目的は達しませんでした。しかし、その発展として、 <u>6</u>のような化合物を合成することができ、それがいろいろと興味ある性質をもつことを明らかにすることができまし

子構造 $(10\pi$ 電子系芳香族化合物)が期待され, もしプリントファンと同じ側鎖をつけたら一体ど んな性質を示すかなど,まだ先のことではありま すが,合成完成の日を楽しみにしています。

$$X = S$$
, NH $\zeta \in S$

多様さの中に埋れないようにしながら(有機化合物は、年々約30万ずつ増えつゞけているといわれていますから"うずもれる"という語感がお分りいただけるでしょう)、ヘテロ原子の魅力を引き出してゆきたいと思っています。