

筑波大学数理物質系・教授 市川 淳士 氏

Junji Ichikawa



（業績）「フッ素置換基の特性に基づく有機合成反応の促進と制御」

市川淳士氏は、「新たな結合形成のためにフッ素置換基の特性を活用する」という独自の発想に基づいて反応設計を展開し、有機フッ素化合物ならではの化学変換法を種々開発した。以下にその代表的な研究業績を述べる。

1. フルオロアルケン類の分子内求核置換による結合形成法

同氏は、ビニル位とアリル位のフッ素置換基がアルケン部の活性化基および脱離基の両性質を持つことに着目し、フルオロアルケン類（ジフルオロアルケンおよびトリフルオロメチルアルケン）を利用する合成法を開拓した。すなわち、分子内求核種による付加と続くフッ素の脱離を経た置換(S_NV, S_N2'型)反応によって環形成を行い、広範な含フッ素ヘテロ環化合物を効率良く合成する一般的手法を確立した。本法により、環上に F 基、CF₂基、CHF₂基、CF₃基を有する、従来法では得難い環構造が構築できる。特に、Baldwin 則で困難とされる求核的な 5-endo-trig 環化も実現でき、他のハロアルケンとは異なるフルオロアルケン類の特異な反応性を明らかにした。これらは、医薬品で必要とされる位置選択的にフッ素化したヘテロ環化合物の合成を可能にすると同時に、フッ素置換基を利用する合成反応の研究に先導的役割を果たした。同氏が開いたフルオロアルケン類の化学は、その後の多くの研究に影響を与え、現在ではジフルオロアルケンおよびトリフルオロメチルアルケンが反応基質として広く用いられている。

2. フルオロアルケン類の求電子的活性化を経る結合形成法

アルキン・アルケンでは求電子的活性化が脚光を浴びて活発に研究される中、フルオロアルケン類は取り残されてきた。市川氏は、電子不足ゆえに困難なフルオロアルケン類の求電子的活性化を、基質の設計と活性化剤の選択により達成し、反応の促進や制御が行えることを明らかにした。すなわち、従来ほとんど使われていなかった、フッ素置換基に特徴的な α -カチオン安定化効果を巧みに利用することで、フルオロアルケン類の各種 Nazarov 環化(フッ素置換シクロペンテンン合成)や分子内 Friedel-Crafts 反応(フルオロアレーン合成)が円滑に、しかも位置選択的に進行することを示した。Bronsted 酸や金属種(In,

Al, Pd, Au)により発生するカチオン性中間体をフッ素置換基で制御し、上に述べた分子内求核置換とは異なる酸性・中性条件下で、フッ素置換を経る環化を達成した。これによって、多環式縮合環骨格の構築にも成功しており、例えば有機半導体材料として近年注目される多環式芳香族炭化水素(PAH)や、未だ合成法の確立されていないそのフッ素置換体(F-PAH)に対し、位置選択的な自在合成法を提供している。ここで得られる F-PAH は、平面性を保持しながらも高い溶解性・耐酸化性を示し、新材料として期待される。

3. 遷移金属による炭素-フッ素結合の活性化を経る結合形成法

炭素-フッ素結合は、高い結合エネルギーを持つ安定な結合であり、その切断を伴う化学変換は困難とされる。近年、低原子価遷移金属による酸化的付加を利用した炭素-フッ素結合の切断が精力的に検討されているものの、こうした直接的な切断は必ずしも容易ではない。同氏は自身の研究を踏まえて、酸化的付加に依らず、より円滑に進行する遷移金属種(Pd, Ni, Ag, Rh)の σ -フッ素脱離を用いて炭素-フッ素結合を切断し、フルオロアルケン類の効率的かつ選択的な化学変換を達成した。例えば、トリフルオロメチルアルケンの炭素-フッ素結合を一本あるいは二本だけ炭素-炭素結合へと変換し、位置選択的なフッ素置換化合物の合成に成功している。これらは、規制対象となったフロン類に有効再利用の道を開くものであり、遷移金属による炭素-フッ素結合活性化の領域を牽引している。

以上のように市川淳士氏は、フッ素置換基を活用する独自の的方法論によって、新たな反応性と選択性を実現した。これらの研究は、フッ素置換基が単なる電子求引基という枠を越え、広く合成ツールとして反応そのものに多くの恩恵をもたらすことを、世界に先駆けて示した。これにより、有機合成化学・フッ素化学に新たな領域を切り開いたと言え、その先導的な研究成果は、世界的に高い評価を受けている。よって、同氏の業績は有機合成化学協会賞に相応しいものと認める。

[略歴] 昭和 58 年 東京大学大学院理学系研究科修士課程修了(昭和 61 年理学博士取得)
現在 筑波大学数理物質系 教授