

令和元年度有機合成化学協会賞（学術的なもの）

九州大学先導物質化学研究所・教授 友岡 克彦 氏

Katsuhiko Tomooka

（業績） 「新しい特性を有するアルケン，アルキンの創製と応用」



友岡克彦氏はアルケン，アルキンの構造をわずかに工夫することで特異な分子特性や反応性を発現させることに成功し，新しい有機合成化学の領域を開拓した。以下にその代表的な研究業績を述べる。

1. ケイ素置換基の効果

同氏はアルケン，アルキンにケイ素置換基を導入すると特殊な反応性が発現することを見出し，新しい合成法として応用展開した。

i) シリルアルキンの化学

アルキン末端にケイ素置換基を導入すると β 位炭素の求電子性が著しく向上し，ヒドロアルミニウム化反応やカルボリチオ化反応等が速やかに進行してシリルアルケンが収率良く得られることを見出した。本法はアルキンの新しい活性化法として有用である。

ii) シリルアルケンの化学

アルキンのヒドロシリル化反応はシリルアルケンの合成法として優れているが非対称アルキンの反応では位置選択性の制御が困難であった。これに対して同氏はアルキンの適切な位置にジメチルビニルシロキシ基を導入するとそれが配向基として働いてヒドロシリル化反応が位置選択的に進行することを見出し，多様なシリルアルケンの精密合成法を確立した。

一方，同氏は，シリルアルケンにオゾンを作用させると特異な付加型酸化反応が起こり α -シリルペルオキシカルボニル化合物が収率良く得られることを見出し，オゾン酸化反応の新しい可能性を示した。 α -シリルペルオキシカルボニル化合物は多様な変換が可能であることから，本法は総じてアルキン，アルケンを起点とする多酸素官能基化分子の合成法として有用である。

2. 中員環骨格の効果

同氏はアルケン，アルキンを員環骨格に組み込むことで特殊な分子特性や反応性を発現させることに成功した。

i) 含ヘテロ中員環アルキンの化学

同氏はアルキンをヘテロ中員環骨格に組み込んだ含ヘテロ中員環アルキンを設計し，二重 Nicholas 反応を鍵段階とする経路で効率的に合成することに成功した。これにより得られる含ヘテロ中員環アルキン，

特にヘテロ原子として窒素を二つ導入した 9 員環アルキン DACN は熱的に，かつ，化学的に安定であるにもかかわらず，無触媒条件下でアジドと特異的に反応して付加環化体を与えるという特性を有しており，クリック反応素子として有用である。

ii) 含ヘテロ中員環アルケンの化学

同氏は *E*-アルケンを用いたヘテロ中員環骨格に組み込んで含ヘテロ中員環アルケンとすると面不斉が発現することを見出し，面不斉中員環エーテル，アミン，スルフィド，ジアルコキシシラン，ケトン， α -シクロファンなどを創り出すことに成功した。それらの立体化学的安定性は環内のヘテロ官能基，環員数，アルケン上の置換基によって大きく変化する。同氏はそれらを適切に調整することで「ほぼ静的な面不斉分子」から「極めて動的な面不斉分子」まで望みの立体化学的安定性を有する分子を合成した。同氏は面不斉アルケン分子の光学活性体調製法についても検討し，糖由来のキラルアルコキッドを用いる不斉環化法および，分子内辻-Trost 反応による触媒的不斉合成法を開発した。同氏はまた，含ヘテロ中員環アルケンの面不斉が各種の反応によって立体特異的に炭素中心性不斉に変換できることを明らかにするとともに，それを利用していくつかの生物活性キラル分子を不斉合成した。これにより含ヘテロ中員環アルケンの不斉合成素子としての有用性を示した。さらに同氏は含ヘテロ中員環アルケンの不斉反応剤や不斉配位子としての有用性も明らかにした。

以上のように友岡克彦氏は，有機合成化学の基本分子，官能基であるアルキン，アルケンの新しい特性を開拓し，従来に無い反応や分子，キラル分子科学を開発した。それらの成果は先導的であり，有機合成化学の新領域を拓くものである。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 63 年 慶應義塾大学大学院理工学研究科
博士課程修了

現在 九州大学先導物質化学研究所 教授