

岐阜大学工学部・教授 村井 利昭 氏

Toshiaki Murai

（業績）「典型元素不飽和結合を軸とする反応開発と機能性分子創出への展開」



村井 利昭氏は、有機化合物に含まれる元素を同族の重い元素で置換えることによって得られる分子には置換え前の化合物とは異なる新たな特性や機能を付与することができるという考えに基づき、リン原子、硫黄原子、セレン原子を含む不飽和結合すなわちC=S基あるいはP=S, P=Se基に着目した合成化学を展開し、新反応や機能性分子の開発を推進してきた。それによってC=O基を有する化合物では達成し得ない反応や、発見した新反応を基軸とする発光化合物の創出、さらにはP=S, P=Se基を有する新たなキラル分子ツールを提供してきた。以下にその代表的な研究業績を述べる。

1. C=S基を有する化合物

i) C=S基への連続付加を経由する合成反応

同氏はアミドの硫黄同族体であるチオアミドへのリチウム反応剤、Grignard反応剤の連続付加反応がC=S基の炭素上で選択的に進行し、高効率で三級アミンを与えることを発見している。一方C=S基を有するチオギ酸エステルを用いた反応ではC=S基の炭素上および硫黄上に炭素求核剤が導入され、さらに系中で発生するカルバニオンに対する求電子剤の付加も進行することから、チオギ酸エステルからの四成分連結反応を達成している。

ii) 窒素に隣接するカルバニオンを用いた合成反応

窒素に隣接するカルバニオンを発生させるためには多くの場合、強塩基を用いて低温でジアミンを配位子として加える必要がある。それに対して第二級チオアミドと*n*-BuLiとの組合せでは、添加剤を使うことなく温和な条件、短時間で反応が完結することを発見した。さらに発生したカルバニオンは高い求核性を有し、ハロゲン化アルキル、カルボニル化合物を始めとする様々な求電子剤が、カルバニオン中心に選択的に組み込まれた生成物を導いている。

iii) 蛍光発光 5-*N*-ジアリールアミノチアゾールの合成反応

上記カルバニオンとチオホルムアミドとの組合せによって5-*N*-ジアリールアミノチアゾールの合成に初めて成功した。この新規なチアゾールは、チアゾール環と5位アリールアミノ基が大きくねじれた構造であるものの、青色蛍光発光を示した。またチアゾール環の2, 4位と5位のアミノ基上にあるアリール基の組合せを選択することによって、青色から赤色領域ま

での多彩な発光色や、酸の添加や応力によって発光色に変化するクロミズムを発現させることにも成功している。

2. P=S, P=Se基を有する化合物

i) セレノリン酸クロリドを用いた合成反応

ビナフチルリン酸塩化物のセレン同族体であるセレノリン酸クロリドの合成に世界で初めて成功している。このクロリドは中性条件下では安定である一方、塩基性条件下では酸素、窒素、炭素求核剤と容易に反応する。例えばクロリドとGrignard反応剤との反応は、一当量のGrignard反応剤が組み込まれた生成物を選択的かつ高効率で与える。この類似の反応を通常のリン酸クロリドで行うと、リン原子上に二当量のGrignard反応剤が組み込まれ、硫黄同族体では全く反応が進行しないことから、これはセレノリン酸クロリドに特異的な反応である。

ii) キラリティー転写を経由する合成反応

ビナフチルホスホン酸エステルやその硫黄同族体と、炭素あるいは酸素求核剤との反応は、エステルが有する二つのP-O結合のうち一方のみの切断に伴って進行することを発見した。さらにこの反応は、エステルに組み込まれたビナフチル基の軸性キラリティーが生成物のリン原子の中心性キラリティーに転写するという前例のない反応様式を含んでいた。ついで得られた化合物に炭素あるいは酸素求核剤を作用させると、リン原子上での置換反応が再び高効率、高選択的に進行し、リン原子がキラル中心である*P*-キラル光学活性ホスフィンオキシド、ホスフィン酸エステル、ホスホン酸エステル、リン酸エステルやその硫黄同族体を導くこともできる。

村井利昭氏は、C=S基、P=S基、P=Se基を組み込んだ有機化合物に特異的で斬新な反応を発見し展開してきた。いずれも汎用化合物の組合せによって達成されており、広く活用される可能性も高く、前人未到の有機合成化学の分野開拓に貢献していることから、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 大阪大学大学院工学研究科
石油化学専攻 博士後期課程退学
(昭和61年工学博士取得)
現在 岐阜大学工学部 教授