

高周期典型元素を含む不飽和結合の特性に 立脚した新反応・新物質創製

Development of New Reactions and Materials Based on the Characteristics
of Unsaturated Bonds Containing Heavier Main Group Elements



元素周期表第三周期以降に位置する元素に潜在する特性を、最大限に開花させて、新たな分子化学の世界を構築することは、化学者の重要な使命の1つである。その中で、村井利昭氏は、C=S, C=Se, C=Te 基, P=S, P=Se 基を有する化合物群を対象として研究を展開し、これらを含む新規な誘導体を合成する新しい反応系を確立するとともに、第三周期以降の原子を含む共役系における電子の非局在化に関する新たな概念を創出した。さらに高周期典型元素を含む不飽和結合だからこそ進行し得る新たな分子変換反応を発見した。以下に同氏の主な業績を紹介する。

1. C=Se 基, C=Te 基を含むカルボン酸同族体の創製

カルボン酸やその誘導体であるエステル、アミドは自然界のあらゆる場所に存在する汎用有機化合物である。これらの化合物の基本骨格はC=O基を有している。このC=O基をC=S基に置き換えた誘導体は古くから広く知られていた。一方で、周期表の硫黄の下に位置する元素を含むC=Se基やC=Te基に置き換えた誘導体はほとんど未開拓な化合物群であった。それらに対してカルボン酸塩の2つの酸素原子を、硫黄原子とセレン原子、あるいは2つのセレン原子に置き換えた同族体を導くことに初めて成功した。次いで、アミドのテルル同族体であるテルロアミドのメチル化によりテルロイミニウム塩を導いた。これらいずれもNMRやX線構造解析によって、溶液中および固体状態での構造を確定し、分子軌道計算も行うことによって、セレン原子やテルル原子を含む不飽和結合が関与する電子の非局在化に関する知見を得た。

2. C=S 基が鍵となる連続反応の開発：多成分連結反応

村井氏は、アミドやエステルの硫黄同族体であるC=S基を有するチオアミドやチオエステルが、アミドやエステルでは観測されない独自の求核性および求電子性を示すことを発見し、この性質を駆使した前例のない炭素-炭素結合形成反応を確立した。チオホルムアミドに対して異なる2つの炭素求核剤を加えると、これらがC=S基の炭素上に連続的に組み込まれるとともに硫黄が脱離し、三級アミンを選択的に与えた。さらに、チオギ酸エステルの場合にはC=S基の炭素上および硫黄上に求核剤が導入され、系中でカルバニオン種が発生した。これに対する求電子剤の付加も進行し、チオギ酸エステルからの四成分連結反応の開発にも成功した。第二級チオアミドと*n*-BuLiとの反応では、窒素原子に隣接するカルバニオンが発生し、ハロゲン化アルキル、カルボニル化合物、オキシランをはじ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ることも見いだした。

3. 5-アミノチアゾールの開発：蛍光発光材料への展開

村井氏は、上記2項に示したC=S基が鍵となる新反応を駆使し、

新しい蛍光発光化合物を創製し、様々な機能性を発現させた。すなわち窒素に隣接するカルバニオンとチオホルムアミドとの反応から5-*N*-アリールアミノチアゾールを合成することに成功した。5-*N*-アリールアミノ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をとっているにも関わらず青色蛍光発光を示した。さらに、チアゾール環に組み込むアリール基やアリールアミノ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を発現させ、発光色変化を活用した系も確立した。ハロゲン系溶媒の蒸気によって色が変化するペイポクロミズム、酸の添加や応力によって発光色が変化するハロクロミズム、メカノクロミズムの発現を見いだした。これによって固体状態と溶液中での白色発光も実現した。

4. P=S 基, P=Se 基が鍵となる新反応開発

ビナフチル基を有するリン酸を不斉Brønsted酸触媒として利用する莫大な数の報告例に対して村井氏は、リン酸の酸素原子を硫黄あるいはセレン原子に置き換えた化合物群に着目し、類例のないセレン同族体の発見とそれを基軸とした新合成反応を創出した。すなわちリン酸の酸素原子の1つをセレン原子で置換えた酸の合成研究の遂行中、リン原子にビナフチルオキシ基を組み込んだセレノリン酸塩化合物を高効率で合成できることを発見した。この新規で安定な塩化物は塩基性条件下では、酸素、窒素、炭素求核剤と容易に反応し、リン原子上での選択的置換反応が進行した。さらにセレノリン酸塩化合物はアルコールの速度論分割やメソ体アルコールの非対称化反応へも活用できた。セレノリン酸塩化合物から得られた前例のない化合物群もまた、炭素やヘテロ原子求核剤と反応し、新規反応の開発とともにリン酸誘導体の合成に成功した。中でもビナフチル基の軸性キラリティーがリンの中心性キラリティーへ転写する初めての反応を発見した。このキラリティー転写反応によって得られた生成物のリン原子上の置換反応も高選択的に進行し、医薬品候補化合物をはじめとする多くの*P*-キラリ光学活性体を導く新反応系も提供した。

以上のように、村井氏は高周期典型元素を含む不飽和結合を独自に開発した方法で活用し、斬新な分子設計と巧みな合成手法により、未知であった新規反応とそれにより得られる新物質創製に成功した。高周期典型元素の化学は、これまでの有機化学、無機化学の枠を超えて、新材料創出に向けて新たな機能・物性を生み出す新規化合物の宝庫とも言える分野であり、村井氏の研究業績は関連分野の研究進展を図る上で重要な化学的知見を提供したのものとして意義深い。よって、同氏の業績は日本化学会賞に値するものと認められた。