



フッ素資源循環を先導する分子変換技術の構築

Establishment of Molecular Transformation Technologies that Lead Fluorine Resource Circularity

フッ素は、医薬品、農薬、電子材料、さらにはフルオロプラスチックなどの樹脂に至るまで、現代社会を根幹から支える不可欠な元素である。その電気陰性度と熱力学的安定性の高さ由来する炭素-フッ素 (C-F) 結合の強靱さは、機能性材料の高性能化に大きく寄与してきた。一方で、こうした高い化学的安定性は分解の困難さと環境中への蓄積という新たな問題を生み、深刻な環境リスクとして顕在化している。近年、有機フッ素化合物である PFAS に対する規制強化や、地球温暖化係数の高いフロン (HFC) 類の段階的廃止に向けた国際的合意が進む中、フッ素資源を単に廃棄するのではなく、「分子変換」によって再資源化・循環利用する革新的技術の確立が喫緊の課題となっている。

柴田哲男氏は、有機フッ素化合物の精密合成研究を基盤としながら、その枠を大きく超え、「切断」「変換」「分解」という逆転の発想に基づく新たな研究領域を切り拓いてきた。特に、C-F 結合の本質的制御に挑み、フッ素を「機能性元素」から「循環可能な資源」へと転換するという未踏課題に取り組み、「循環型分子変換技術」という新たな学術体系を確立した。以下に、同氏の主な業績を概説する。

1. C-F 結合切断を基盤とする不斉分子変換

柴田氏は、ケイ素-フッ素 (Si-F) 結合形成を反応の駆動力とする不斉分子変換を世界に先駆けて開発した。分子内反応や Si と F との極めて強い結合形成エネルギーを活用することで、2つの強固な C(sp³)-F 結合の一方のみを、遷移金属を用いない選択的かつ高立体制御的な脱モノフッ素反応を実現した。さらに SN2' 型反応との組み合わせでは、C-F 結合切断に伴い C-CF₃ 結合を不斉構築することにも成功した。これらの成果は、フッ素を除去しながらフッ素化合物を不斉合成するという、C-F 結合切断に関する従来の概念を刷新し、不斉合成化学に新たな設計指針を提示した。

2. ジフルオロメチレン (CF₂) 部位の選択的活性化と分岐的分子変換

従来「不活性」と見なされてきた CF₂ 部位に対し、柴田氏は有機ホウ素化合物 B(C₆F₅)₃ やアルミニウム系Lewis酸と溶媒効果を精密に組み合わせ、モノあるいはジフッ素脱離とカルボカチオン生成を高度に制御した。これにより、単一基質から環化、脱フッ素、官能基化へと自在に分岐可能な反応系を構築し、フッ素化合物の骨格編集という新たな分子設計概念を確立した。

3. R₃SiBpin とカリウム塩基の協働による C-F 結合活性化

R₃SiBpin とカリウム塩基の協奏的作用系を見だし、芳香族および脂肪族 C-F 結合を室温・金属フリー条件で切断する画期的手法を創出した。本反応は、シリルアニオン経路とラジカル経路が協奏的に進行する「Frustrated Ion Pair/Radical Pair」機構に基づいており、C-Si

結合形成にとどまらず、C-C、C-O、C-N 結合形成へと発展した。切断遊離したフッ素は KF として定量的に捕捉可能であり、反応設計と資源回収を結びつけた点に独創性がある。反応機構は DFT 計算により詳細に示された。

4. PFAS およびフルオロプラスチックの分解と再資源化

上述の基礎研究を基盤として、柴田氏は PFAS およびフルオロプラスチック (高分子 PFAS) の分解と再資源化という極めて困難な課題に挑戦した。高分子 PFAS である PTFE や PVDF を機械化学的手法により常温で分解し、高収率で KF を回収するとともに、「KF ブラック」を高活性フッ素化試薬として直接有機合成に利用可能であることを示した。さらに、ナトリウム (Na) 分散体を用いた一電子移動型分解により、PTFE、PFOA、PFOS など代表的 PFAS を温和条件下で NaF へと定量的に変換し、「分解と合成を直結するアップサイクル」という新たな資源循環モデルを提示した。特筆すべき点は、分解反応開発にとどまらず、DFT 計算、分光学的手法を統合的に活用し、C-F 結合の σ* 軌道特性、結合解離過程および一電子移動挙動を分子レベルで可視化し、反応機構を理論的に裏付けた点にある。これにより、C-F 結合活性化反応は経験的設計の段階から脱却し、合理的かつ予測可能な設計指針へと発展した。

5. フロン類の高付加価値化による資源循環技術の創出

HFC-23 および HFC-125 から CF₃⁻ や C₂F₅⁻ といった反応活性種を安定的に発生・制御し、医薬品・農薬の骨格構築へと応用した研究はフロンを高付加価値化する先駆的成果である。さらに HFC-125 からテトラフルオロエチレン (TFE) を室温で定量的に生成し、これを原料とする PTFE の再合成に成功したことは、「フロン→モノマー→ポリマー」というフッ素資源の循環利用を実証した世界初の成果である。

6. 水界面電場を利用した C-F 結合活性化

マイクロドロプレット界面に自然発生する超高電場と超酸性環境を活用し、無触媒・無試薬・常温条件下で C-F 結合を選択的に開裂させる新手法を確立した。本研究は、PFAS 分解に対して「自己分解誘導」という新しい概念を提示し、自然現象と有機反応化学を融合させた新たな学術領域を切り拓いた。

以上のように、柴田哲男氏は C-F 結合の本質的理解に立脚した独創的な反応設計を通じて、有機フッ素化学を「合成中心の学問」から「循環型資源科学」へと発展させてきた。同氏の業績は、有機合成化学、環境化学、資源科学の発展に著しく寄与するとともに、持続可能な社会の実現に資するものであり、日本化学会賞に値するものと認められた。