5th Winter Conference on Fluorine Chemistryに出席して

中 井 武*

Report on the 5th Winter Conference on Fluorine Chemistry.

Takeshi NAKAI*

The 5th Winter Fluorine Conference was held at Daytona Beach, Florida, on February 1-6, 1981, under the sponsorship of Division of Fluorine Chemistry, American Chemical Society. This article not only surveys organic chemistry papers presented at the Conference but also describes how the author attending the Conference felt and what he was impressed with.

Winter Conference on Fluorine Chemistry は、2 年毎に、アメリカ化学会 (ACS) フッ素化学部会 (Division of Fluorine Chemistry) 主催で開かれる informal meeting である。本年はその第 5 回ということで、2 月 1 日から 6 日までフロリダ州ディトナビーチ市において division chairman である B.E. Smart 博士 (Du Pont 中研) と J. M. Shreeve 教授 (Univ. of Idaho) を co-chairman として開催された。本会議の性格を一口でいえば、Gordon Conference のフッ素化学版といえるであろう。150 名位の人達が同じホテル (今回は Holiday Inn Surfside) に宿泊して、招待講演、一般講演をおりませ、討論に参加するとともに、個人的な意見交換、討論も可能なように組織されている。今回は、特別なテーマもなく、有機・無機を含めた広範囲なフッ素化学に関して、58 件の講演が行われた。この間、恒例に従って、ACS の Fluorine Division Award for Creative Work in Fluorine Chem. の授与式があり、今回の受賞者である R. J. Gillespie 教授 (カナダ McMaster Univ.) による受賞講演が行われた。また、この会議期間中に 75 才の誕生日をむかえられた無機フッ素化学の大御所 G. H. Cady (Univ. of Washington) のお祝いがあり、H. J. Emeleus 教授 (英国, Univ. Cambridge) による「George Cady, A Biographical Sketch」と題する講演があった。Cady 教授は、本会議において招待講演をなさるとともに、朝から晩までほとんどの講演に出席され、たびたび質問されるなど、その熱心さと情熱には本当に感心させられた。

本会議は ACS 主催ではあるが、その実体はかなり国際的なもので、カナダからはもちろん英国、西独、フランスをはじめとするヨーロッパ各国や日本からもかなりの参加者があった。日本からは招待講演者の小林義郎教授 (東薬大) と筆者のほかには会社関係から 4 名 (留学中に参加した方も含めて) が参加した。出席者リストをみると、約 70% が会社研究所の方々であり、会社関係からの発表も多数あり、フッ素化学が、企業における活発な研究と大きな関心によってささえられていることがうかがわれる。

そもそもフッ素化学が専門でもない筆者がこの会議に参加することになったのは、昨年の冬、Smart 博士からの招待状がきたからである。筆者はすでに 1979 年のハワイでの ACS/CSJ chemical congress の fluorine division において plenary lecture をしており、それ以後それ程の発展もないので、最初は少々気がすまなかったが、石川延男教授 (東工大工) のすすめとひさしぶりのアメリカをみてみたいという筆者の希望から、忙しい卒業時期にもかかわらず出かけることにした。せっかくの機会ということで、この会議の前後にアメリカ各地の大学を訪問する計画を立て、1 月 29 日に成田を立ち、帰国したのは 2 月 19 日であった。今回訪問した大学は Univ. of Houston, Univ. of Minnesota, Columbia Univ., Caltech, Univ. of Calif. Irvine の 5 校で Irvine 以外では「シグマトロピー転位を用いる有機合成」について筆者らの最近の成果を講演してきた。どこの大学でもフッ素化学と一般有機合成との関連性が話題となり、お会いした有機合成の教授の数人は有機フッ素化学そのものにかかなりの関心をお持ちであったのは筆者の小さな

* 東京工業大学工学部 ()

* Tokyo Institute of Technology, Faculty of Engineering ()

おどろきであった。

雑談はこの位にして、本会議での“化学”の話に移ろう。本会議の全プログラムは、ACS 発行の C & EN 誌 1980 年 Nov. 17 号の p. 67~68 に記載されているので省略し、ここでは筆者が興味をもった有機化学関係の講演のいくつかを紹介してみたい。筆者自身、全講演に出席したわけでもないし（個人的に excursion をしたため）、その選択もかなり個人的興味によるものであることをまづお断りしておきたい。

有機フッ素化学研究は、その研究目的（意図）によって、次の3つのタイプに大別できよう。①フッ素を含まない化合物へのフッ素の導入、いわゆる広い意味でのフッ素化の研究、②フッ素化合物から他の有用な（化学的にも物性的にも）フッ素化合物への変換、すなわちフッ素化合物の合成と反応に関する研究、③一般の有機化学上の問題（反応機構、反応中間体、不安定分子の単離など）の解明に対して、フッ素置換基あるいはペルフルオロアルキル (R_f) 基を広い意味での tool (probe) として用いる研究。もちろん、有機フッ素化合物を研究対象とする以上、その研究にはいつも、これらの3つの内容を含んでいるわけであるが、ここでは一応この3つのタイプにわけて紹介していきたい。フッ素化合物の応用・用途開発を中心課題とする会社での研究は、おのずと①および②タイプの研究が主となり、基礎研究を中心とした大学での研究は、②と③タイプの研究が主となる。事実、本会議での講演の色わけも、このような傾向にあり、当然のことながら、②タイプの研究が最も多かった。

まず、①のフッ素化研究では、炭化水素系化合物のペルフルオロ化を含む多フッ素化と有機分子の特定の位置に選択的にフッ素を導入する部分的フッ素化が主たるテーマとなる。R. J. Lagow 教授ら (Univ. of Texas) は、彼らが独自に開発した F_2/He 系による直接フッ素化法を用いて、下の一般式で示されるように、一連のペルフルオロアルキル金属化合物の合成を報告した。Lagow 教授は、本年一月に来日され、筆者は東工大にこられた時

お会いしたが、まだ 35 才の若い教授で、彼のフッ素化にける自信と熱意は相当なものである。もう一つ F_2 を用いる直接フッ素化法として、Allied Chem. の Nychka らは、彼らが独自に開発した linear flow porous tube reactor を用いる方法を報告した。講演では、直鎖アルカン、エーテル、アミンのペルフルオロ化の結果が示された。

一方、部分的フッ素化については、Middleton 博士 (Du Pont 中研) による「Reagents for the Selective Introduction of Fluorine into Organic Compounds」と題する招待講演が圧巻であった。彼は次の A~C の3つのフッ素試薬を用いる広範囲な化合物のモノフルオロ化を報告した。そのいくつかを下式に示す。

CF_3OF ……ケトン、エステルの α -フルオロ化試薬

A less toxic, easily handleable

R_2N-SF_3 ……DAST の略称で市販もされている試薬

B (Org. Synth. Vol. 57). Me_2N-SiF_3 が安定で便利 (bp 130 °C/760 mmHg)

$(R_2N)_3S^+ SiMe_3 F_2^- \rightleftharpoons (R_3N)_3S^+ F^- + FSiMe_3$

C ……本試薬は $R_2N-SiMe_3$ と SF_4 より調製するジフルオロシリケート。この試薬に含まれる F^- は naked F^- で異常に高い反応性を示す。

ケトン、アルデヒド

この他、部分的フッ素化に関する報告としては、R. F. O'Malley ら (Boston College) による AgF/I_2 存在下の電解酸化による多環芳香族のフルオロ化、A. F. Janzen ら (カナダ Manitoba Univ.) によるメチオニンの XeF_2 によるモノフルオロ化および C. J. Schack ら (Rockwell Int.) による無水 HF 中、 NF_4BF_4 を用いる芳香族化合物の核フッ素化の報告があった。

次に、②のタイプのフッ素化合物の合成と反応に関する講演数が最も多く、きわめて多様な含フッ素ならではの興味ある化合物の合成と反応が報告された。筆者にとって少々意外であったのは、従来この種の研究で主流であったペルフルオロオレフィン類の反応研究が少なく、求核剤との反応にいたっては一件の発表もなかったことである。

数少ないペルフルオロオレフィンの反応研究としては C. G. Krespan ら (Du Pont 中研) によるヘキサフルオロプロペン (HFP) と SO_3 との付加反応および R. D. Chambers ら (英国 Durham Univ.) によるやや review 的なラジカル付加反応の招待講演があった。前者では、次の2つの興味ある化合物が反応条件によってつくり分けられることが示された。

今回の会議でみられた一つの傾向は、面白い反応性を示す含フッ素硫黄化合物、含フッ素リン化合物に関する報告が多かった点である。たとえば、Shreeve 教授ら (前掲) による $\text{CH}_3\text{CON}=\text{SF}_2$ とスルホキシド類との反応による含フッ素環状スルフランの合成 (本研究の共同研究者は東工大出身で現在成蹊大にいる田中 潔博士)、R. Mews ら (西独 Göttingen Univ.) による $\text{R}_f\text{N}=\text{SF}_2$ のアルキル化の研究、K. Seppelt ら (西独 Frei Univ. Berlin) による $\text{CH}_2=\text{SF}_4$ や強酸 $\text{HC}(\text{SO}_3\text{F})_3$ の化学および Behr ら (3M) によるペルフルオロスルホン酸無水物とその誘導体 (下式) の化学などがあつた。これらの化学から生まれる数多くの新規な化合物は、いずれも構

造化学的にも物性的にも興味があり、今後の応用・用途開発が期待される。

一方、含フッ素リン化合物の研究も盛んで、有機化学関係では、たとえば加藤正雄ら (旭硝子) は、反応性に興味をもたれるペルフルオロホスホナート ($\text{R}_f\text{PO}(\text{OEt})_2$) のすぐれた一般的合成法を報告した。また、R. M. Flynn (NIH) と D. J. Burton (Univ. Iowa) らは、ジフルオロメチレン化反応によく用いられるホスホニウム塩の加水分解 (下式) を詳細に検討し、ジフルオロカルベン (intermediacy) を証明した。

いずれにしても、有機フッ素化学は、フルオロカーボン化合物の化学から、より複雑なフルオロ-ヘテロ化合物の化学へと移っている感じがした。

今回の会議でみられたもう一つの大きな傾向としては、ペルフルオロアルキル金属化合物に関する報告が多かった点であろう。この種の研究は、単に有機金属化学的な興味のために、有機フッ素化学における大きな課題の一つであるペルフルオロアルキル基の導入という問題とも大きくかわり、今後の発展が期待される分野である。前述した Lagow らの研究はその一つであり、このほかに、J. A. Morrison ら (Univ. Illinois) による $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}\cdot\text{glyme}$ の単離とこれを用いる $(\text{CF}_3)_2\text{M}$ ($\text{M}=\text{Ge}, \text{Si}$), $(\text{CF}_3)_3\text{P}$, $(\text{CF}_3)_2\text{PtCl}_2$ の合成、小林義郎 (東薬大) による CF_3Cu を用いる芳香環 (ヘテロ環を含む) への簡便な CF_3 基の導入法、M. Hudlicky (Virginia Polytech. Inst.) による R_fCu を用いる α -ジケトン (R_fCOCOR) の合成および宗像ら (旭硝子) による有機亜鉛化合物を経由するペルフルオロビニルエーテル類 (下式) の合成などの報告があつた。

最後に、③のタイプの研究を紹介しよう。前述したように、この種の研究の究極の目的は、フッ素化学の framework の中にあるのではなく、むしろ一般有機化学のその中にあり、したがって、その多くはいわゆる“非フッ素化学者”によってなされるのが特徴である。フッ素化学が、わが国以上に広く深く“認知”されているアメリカではこの種の研究は盛んで、今回の会議にも、多数の“非フッ素有機化学者”の参加があつたのは、“非フッ素化学者”である筆者にはうれしかったし、うらやましい感じがした。

この種の研究の典型として、カルボアニオン化学と密

接に関係する R. Filler (Illinois Inst. Tech.) による炭素酸の Acidity (pK_a) に及ぼす R_f 基, ペルフルオロフェニル基の効果に関する研究があげられる。また, 非ベンゼン系芳香族化学と関連するものとしては, D. M. Lemal ら (Dartmouth College) による 4 つの CF_3 をもつ Dewar 型チオフェンとそのスルホキシドの面白い化学や小林教授 (前掲) による CF_3 基によって安定化された Dewar 型ベンゼンとそのヘテロ環アナログの報告があった。この小林教授の招待講演は, 「Synthesis and Reactions of Tri-fluoromethylated Compounds」と題し, これまでの小林グループのフッ素化学の集大成ともいえるべき内容豊富な講演であった。その内容の大部分は「化学総説」No. 27, p. 183~205 (1980) や *Acc. Chem. Res.*, **14**, 76~82 (1981) に記載されているので参照されたい。

以上の他に, W. R. Dolbier ら (Univ. of Florida) は, 彼らが長年にわたって研究しているスピロペンタンの熱的異性化反応を含フッ素スピロペンタン系 (下式) で行った結果を報告した。このとき, 下式で示すような高い位置選択性と cycloelimination による CF_2 : の生成がその議論の中心であった。一方, D. J. Burton ら (前掲)

は, ヘキサフルオロチオアセトンのエン反応とその生成物の光化学的転位反応 (下式) を報告している (本研究の共同研究者は東工大出身で現在東海大にいる井上義雄博士である)。この転位は, B. B. Snider (Princeton Univ.) によって報告 [*J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7115 (1976)] とされているカルボアニオン型 [2,3] シグマトロピー転位 (下式) と比較して興味深い。

筆者は, 3 日目の朝, Middleton 博士を chairman として, 「New Applications of Organofluorine Reagents in General Organic Synthesis」と題する招待講演を行った。この講演では, 筆者の持論である「有機フッ素化合物はその特異な反応性ゆえに, フッ素を含まない (fluorine-free) 化合物の合成試薬としても用いることができる (できるべきである)」ということとその strategy と筆者らの研究室で開発した新反応の実例を示しながら説明した。本講演の内容の大部分は, すでに「化学総説」No. 27, p. 209~228 (1980) に掲載されているので, ここではその数例を下に示しておく。いずれも有機フッ素化合物の炭素-炭素結合反応と脱フッ素化反応による官能基合成反応が組み合わされているのが特徴である。

有機硫黄化学や有機ケイ素化学ではあたりまえのこの考え方も, 有機フッ素化学ではまだそれ程定着しておらず, 今回の筆者の講演も, つたない英語と制限時間オーバーのハプニングにもかかわらず, 講演のあと, 多くの方々, とくに「非フッ素化学者」から「面白かった」という感想をいただき, 少々気をよくした次第であった。今回会社から参加した有機合成研究室出身の若い Ph. D. の中には, 筆者のような考え方で今後フッ素化学をやってきたいという 2, 3 人がいたのは, 筆者にはうれしか

った。

以上で講演内容の紹介はおわるが、今回 ACS のフッ素化学の集りに参加して最も印象的であったのは、アメリカではフッ素化学が広く「認知」されていて、たえず周辺の化学者との交流が行われている点であった。したがって、そのフッ素化学には幅の広さと深さがあり、それゆえに、こうした極めてアカデミックな集りにも、会社から多くの参加者が得られるのであろう。この会議には、多様なバックグラウンドをもって最近フッ素化学をはじめた多くの若い Ph.D. がいた。この人達の熱意をみていると、数年の間に、有機フッ素化学も大きく変っ

ていくのではないかというのが筆者の予想である。是非、読者諸兄におかれましても、わが国には厳然と存在するフッ素化学と有機化学との深い溝をのりこえて、自分の化学をたずさえて、フッ素化学に参入されることを望みたい。

最後に、この conference に参加するにあたってご援助いただいた実吉奨学会と ACS の Fluorine Division および co-chairman としていろいろ心遣いいただいた Smart 博士と Shreeve 教授に心から感謝致します。

(昭和56年6月8日受理)

協会誌バックナンバー在庫表

下記バックナンバーが在庫致しておりますので、ご希望の方は代金・送料(現金書留)を添えてお申し込み下さい。第28巻以前のバックナンバーも多少在庫しておりますのでご照会下さい。

(昭和56年8月現在)

巻 数	年 号	在 庫 月 号	定 価	送 料
第29巻	昭和46年 '71	1 2 — 4 5 6 7 8 9 — 11 12	400円/冊	60円/冊
30	47 '72	1 2 — 4 5 6 7 8 9 10 11 12 記	500 "	"
31	48 '73	(全号欠本です)	—	—
32	49 '74	1 — 3 — — — — 8 9 — 11 12	700 "	(送料共)
33	50 '75	— — 3 — — — 7 8 9 — — —	"	"
34	51 '76	— 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12	800 "	"
35	52 '77	1 2 3 4 — 6 7 8 9 10 11 12	"	"
36	53 '78	— 2 3 — 5 — — — — 11 12	900 "	"
37	54 '79	1 2 3 4 5 — 7 8 9 10 11 12	"	"
38	55 '80	— — — — 5 6 — — — — 11 12	"	"
39	56 '81	1 2 — — — 6 7 8	1,200 "	"

特 集 号	記	「30周年特別記念号」(別冊)	1,000円/冊	70円/冊
	34—5	「有機合成における炭酸ガスの利用」	1,500	(送料共)
	11	「有機合成における金属酵素」	"	"
	35—12	「最近の炭素骨格変換法」	"	"
	36—11	「有機合成のための反応の場」	2,000	"
	37—12	「有機合成に用いられる金属化合物の合成と性質」	"	"
	38—6	「新製品・新プロセス開発の背景」	"	"
	11	「医薬品開発をめぐる生理活性物質の合成」	"	"
	39—6	「80年代有機合成化学工業における技術革新」	2,500	"