

新規合成反応と機能性分子の開発

Development of Novel Synthetic Reactions and Functional Molecules

教授 服部 徹太郎

Professor
Tetsutaro Hattori



Fine synthetic organic chemistry must be adapted to environment. For this purpose, we have been engaged in the development of synthetic processes based on new reactions and/or methodologies, besides the improvement of existing synthetic methods. Design and synthesis of high-performance functional molecules have also been studied.

- 1. Activation of CO₂ by Lewis Acids and Its Fixation to Aromatic Compounds** : We proposed two feasible reaction mechanisms for the carboxylation of aromatic compounds with CO₂ in the presence of Lewis acids : (1) via the activation of CO₂ by R₃SiX in cooperation with AlX₃ to give an active CO₂ species and (2) via the in situ alumination of substrates with R₂AlX.
- 2. Control of Chiral Discrimination by the Dielectric Property of Solvent** : We have succeeded in controlling the diastereoselectivity in the optical resolution of 1,1'-binaphthalene-2,2'-dicarboxylic acid via 1-phenylethyl-amides by the dielectric property of solvent.
- 3. Racemization and Deracemization of 1,1'-Biphenanthrene Derivatives** : In order to reveal the mechanism of photoracemization of 1,1'-biphenanthrene derivatives such as blestriarene C, the effects of reaction conditions and additives on the racemization rate were investigated in detail.
- 4. Development of Calixarene-Based Functional Molecules** : To acquire novel functions of calix[4]arene-based molecular hosts, we have developed a practical method for the preparation of 1,3-diamino- and 1,3-(diphenylphosphino)calix[4]arenes via the direct replacement of phenolic OH groups and investigated their functions.

研究の概要

本分野では、環境に負荷をかけずに欲しいものだけを効率的に作るための新しい有機合成化学的方法論や新規合成反応の開拓、環境に適した機能性分子素子の創製とその機能開発を行っている。

研究成果

1. ルイス酸による二酸化炭素の活性化と芳香族化合物への固定化

二酸化炭素は炭素原子を共有したジカルボニル化合物とみなせるが、これをルイス酸で活性化し、有機化合物に固定化する反応は十分に検討されていない。我々は、ハロゲン化アルミニウムをルイス酸として用い、クロロシランを添加することで、種々の芳香族炭化水素を良好な収率でカルボキシル化できることを見出している。本年は基質適用性を検討し、多環芳香族化合物や含窒素芳香族化合物の効率的なカルボキシル化を達成した。さらに、各種スペクトル測定により、本反応のメカニズムとして、ハロゲン化アルミニウムとクロロシランが協同的に二酸化炭素を活性化

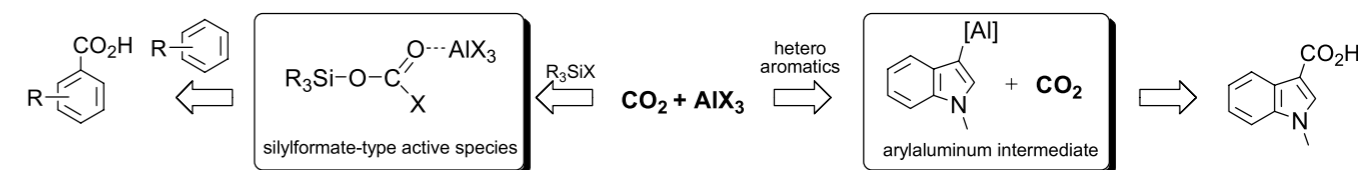
する系とアルキルアルミニウムによりメタル化を経る系の二種を提唱するに至った(日本化学会第89春季年会 4F4-32, The 50th Anniversary Meeting of the American Society of Pharmacognosy (ASP) P-522, 第96回有機合成シンポジウム O-9, The 6th International Forum on Chemistry of Functional Organic Chemicals (IFOC-6) P-17, The 4th International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia (ICCEOCA-4) PB-08)。

2. 誘電率による反応選択性の制御

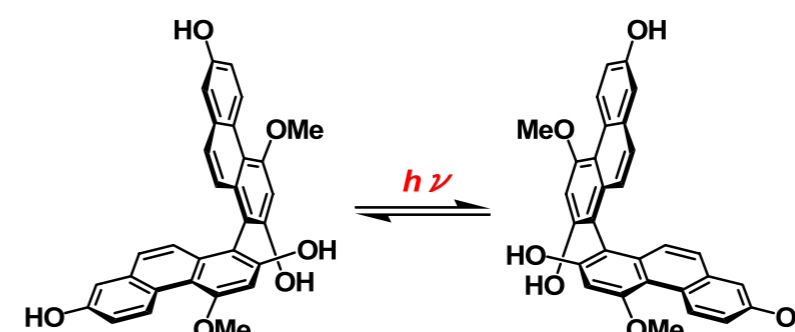
単純な物理的因子により化学反応の選択性を制御する方法論の確立は、物質生産の高効率化に直結する。我々は反応溶媒の誘電率に着目し、それを利用した選択性制御に取り組んでいる。すでに、溶媒系の誘電率を制御することで一種の分割剤を用いて2つのエナンチオマーをそれぞれ優先的に晶析させる誘電率制御光学分割(DCR)法の、1,1'-ビナフチル-2,2'-ジカルボン酸のジアステレオマーアミドへの適用に成功しているが、本年は各種スペクトル測定やX線結晶構造解析により、分子内及び分子間水素結合と分割機構の関連性を明らかにした(モレキュラー・キラリティー 2009 OP-09, 第96回有機合成シンポジウム P-10)。



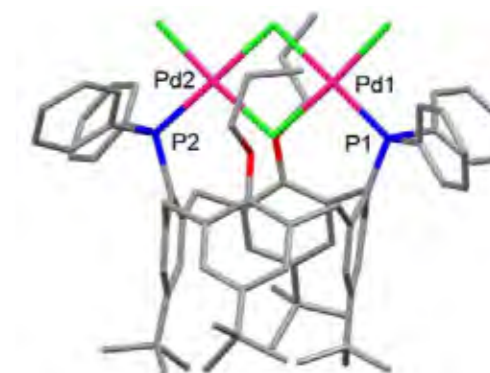
准教授
諸橋 直弥
Associate Professor
Naoya Morohashi



Two feasible reaction mechanisms for the carboxylation of aromatic compounds with CO₂ in the presence of Lewis acid



Photoracemization of Blestriarene C



X-Ray structure of dinuclear palladium complex of 1,3-(diphenylphosphino)-calix[4]arene derivative

3. 1,1'-ビフェナンスレン誘導体の光ラセミ化

我々は、1,1'-ビフェナンスレン骨格をもつ天然物 Blestriarene C 及びその誘導体が自然光により容易にラセミ化することを見出しており、これを利用した新しい分子デバイスの構築に取り組んでいる。本年は、機構解明のため、反応条件や共存化合物のラセミ化速度に与える影響を精査した(化学系学協会東北大会 2C025, 高次π空間の創発と機能開発若手研究会 P-20)。また、キラル化合物共存下における脱ラセミ化にも取り組んでいる。

4. カリックス[4]アレーンをベースとする機能性分子の開発

n個のフェノールのオルト位を架橋基で環状に連結したカ

リックス[n]アレーン(CA)は、生体機能模倣物質や機能材料への応用とともに、環境中の有害な重金属・有機分子などを選択的に捕捉する人工ホスト分子としても期待がもたれる。CA研究においてフェノール性水酸基の直接的な官能基変換法の確立は挑戦的な課題であり、これが達成されれば機能開発の幅は飛躍的に広がるも期待されている。そのような中、我々は銅塩を用いる Ullmann 型反応の CA 誘導体への適用に成功し、水酸基を直接置換した、1,3-ジアミノ体及び1,3-ホスフィノ体の合成を達成した(日本化学会第89春季年会 1E2-30, 化学系学協会東北大会 3C014, IFOC-6 P-18)。さらに、1,3-ホスフィノ体のパラジウム錯体の合成と構造解析に成功し、本化合物が特異的な配位場を提供できることを明らかにした。