

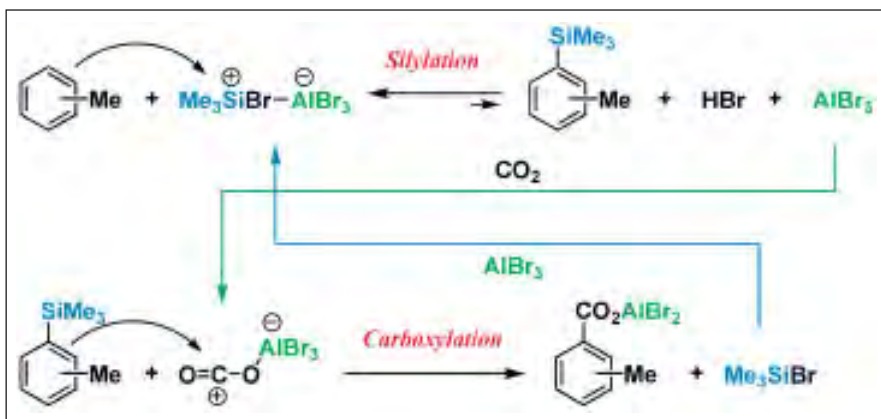
環境分子化学分野

環境に優しい有機合成化学

教授
服部 徹太郎



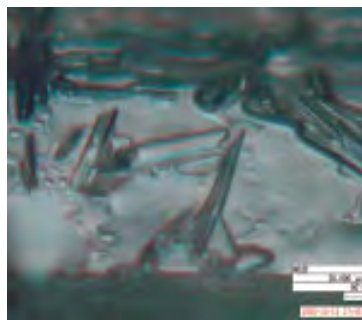
助手
諸橋 直弥



トルエンのカルボキシル化



α -アミノニトリルの固相異性化 (左) と (R)-体の結晶表面に (S)-体の結晶が成長する様子 (右)



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および新規合成反応の開拓、環境に適合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有機分子への固定化

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、反応性の低い基質に固定化する親電子的反応の概念は確立されていない。我々は、アリアルシランが、ルイス酸の存在下に、二酸化炭素でカルボキシル化できることを見出している。この反応を展開して、ハロトリメチルシランの添加により、反応性の低い芳香族炭化水素を直接カルボキシル化することに成功した [PACIFICHEM 2005, 1802 (Dec. 15-20, 2005, Hawaii)]。

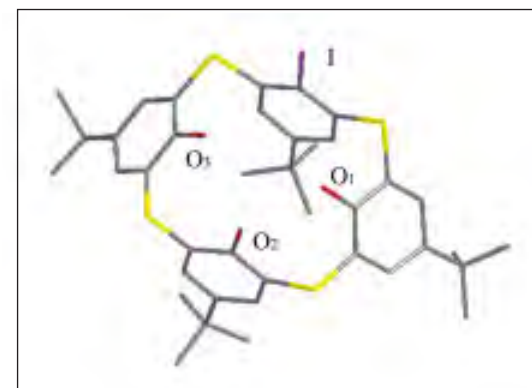
2. 固相異性化反応による光学活性化合物の合成

有機合成化学のグリーン化のための重要な課題の一つは、揮発性有機溶媒の使用量の削減であり、代替溶媒の開

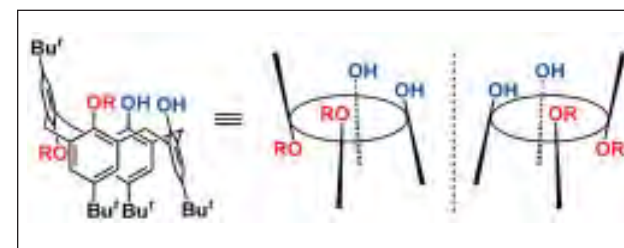
発と共に、無溶媒反応に期待が持たれている。我々は、アミノ酸の合成中間体として期待される α -アミノニトリルの1対のジアステレオ異性体 [N-(R)-および(S)-シアノ(フェニル)メチル-(1S,2R)-1-アミノ-2-インダノール]の混合物を固体のまま加熱すると異性化し、一方の異性体が純粋に得られるという興味ある現象を見出している [PACIFICHEM 2005, 1775 (Dec. 15-20, 2005, Hawaii)]。本反応は、二つの異性体結晶間の平衡反応であるが、詳細な検討の結果、結晶界面に生じた融解相で反応が進行していることを見出した。融解相では触媒を用いることができるため、新たな触媒反応への展開が期待できる。

3. 抗体-金属錯体複合体触媒の開発

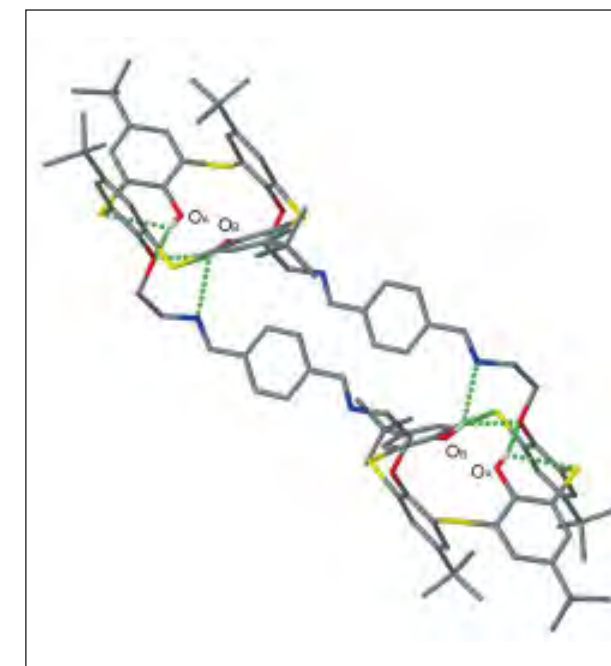
反応の遷移状態の構造に類似した安定な化合物(ハプテン)を生体に投与し、免疫応答を利用してこの構造を安定化させる抗体(遷移状態の鑄型)を調製し、触媒として用いる触媒抗体反応は、酵素反応とは異なり、生体がない反応に対してもハプテンを設計すれば触媒を調製できるという利点がある。しかし、ハプテンの設計には限界があること、触媒活性が一般に低いことなど問題点も多い。本研究では、抗体の活性中心に不斉要素を持たない金



モノヨードチアカリックスアレーンのX線構造



分子不斉をもつカリックスアレーン



ビスチアカリックスアレーンのX線構造

属錯体を共有結合させた複合体を調製し、抗体のもつ高度な不斉環境と金属錯体のもつ触媒作用を利用して不斉反応を行う方法論を開発することを目的として、触媒抗体38C2の活性中心にあるリシンのアミノブチル基と選択的に結合するリンカーを探索し、スクシンイミドエステルが有効であることを見出した(日本化学会第85春季年会、1PB-133)。

4. チアカリックス[4]アレーンをベースとした分子素子の合成と機能開発

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]アレーンは、代表的な人工ホストの一つであり、その分子認識化学は、生体関連化学・機能物質化学の最先端分野となっている。我々は、硫黄架橋基をもつチアカリックス[4]アレーンの化学修飾による新規分子素子の合成とその機能開発を行っている。特に、独自に開発したキレーション制御 S_NAr 反応を鍵として水酸基をアミノ基に変換する方法を確立し、アニリン単位のみからなるアミノカリックスアレーンを世界で初めて合成している。本年は、アミノ基の官能基変換により汎用な合成中間体であるヨードカリックスアレーン類の合成に成功した(日本化学会第

85春季年会, 2B1-26)。また、二つのチアカリックスアレーンをエーテル結合を介して連結したビスチアカリックスアレーン類を合成し、これらが、高い銀イオン捕捉能を有することを見出した(Tetrahedron Lett. 2005, 46, 121)。また、不斉識別素子としての利用が期待される分子不斉カリックスアレーン類を合成し、その絶対配置を決定した[Calix 2005, P86 (Jul. 25-29, 2005, Prague); Tetrahedron: Asymmetry, 2005, 16, 793]。