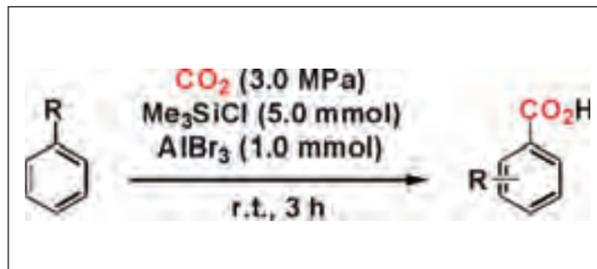


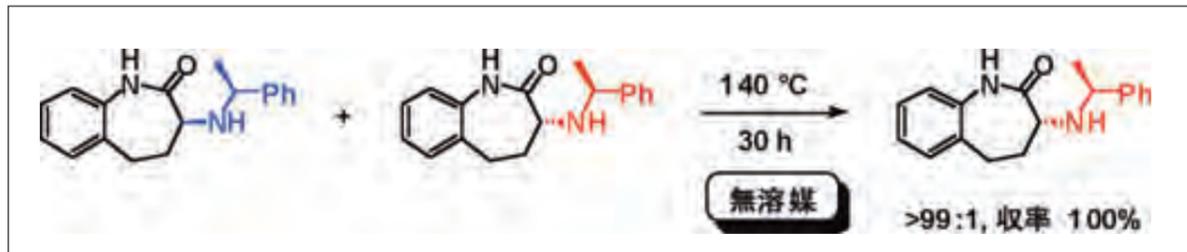
新規合成反応と機能性分子の開発

教授
服部 徹太郎助手
諸橋 直弥

二酸化炭素による芳香族炭化水素の直接カルボキシル化

Substrate	Product	Yield / %
Toluene	Methylbenzoic acid	80 ^a
<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -Xylene	Dimethylbenzoic acid	50-53 ^a
Mesitylene	Trimethylbenzoic acid	87 ^a
	Hexamethylbenzophenone	6 ^a
Naphthalene	Naphthoic acid	40 ^b

^aSubstrate was used as a solvent. Yield is based on the quantity of AlBr_3 . ^bConditions: substrate (1.0 mmol), TMSCl (3.0 mmol), AlBr_3 (3.0 mmol), benzene (2.0 mL). Yield is based on the quantity of the substrate.

無溶媒 CIAT 法による光学活性 α -アミノラクタムの合成

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

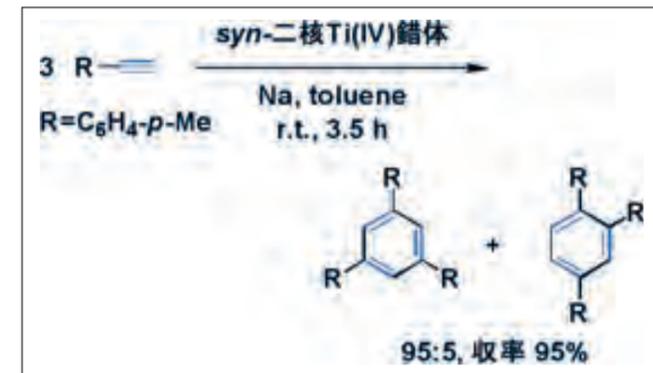
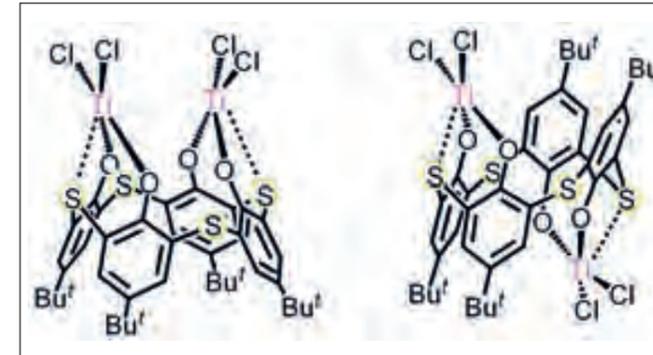
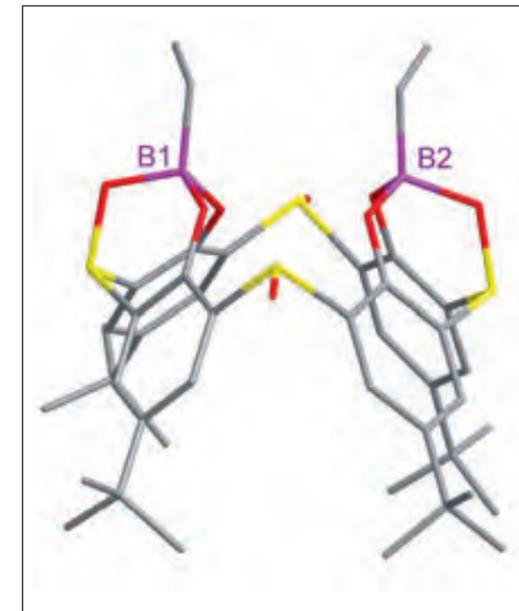
1. 二酸化炭素による芳香族炭化水素の直接カルボキシル化

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方法論は確立されていない。我々は、アルミニウムルイス酸を用い、シリル化剤を添加することで、種々の芳香族炭化水素を良好な収率でカルボキシル化することに成功した (*Chem. Lett.* 2006, 35, 820)。

2. 無溶媒 CIAT 法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。ラセミ体あるいはジアステレオマーの2種混合物を溶液中で異性化させ、その結晶生成速度の違いを利用して、光学活性化合物を得る方法は、Crystallization-Induced Asymmetric Transformationとして知られている。我々は、アミノ酸の合成中間体として期待される α -アミノニトリルのジアステレオマー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 (*Org. Lett.* 2004, 6, 2241)。本年は、熱量分析や結晶表面観察を行い、その機構を解明した [日本化学会第86春季年会, 1M2-35, 2PA-099; International Molecular Chirality Conference in Toyama, PP-75 (May 18-19, 2006, Toyama)]。また、この方法を無溶媒 CIAT 法として一般化することを目的として、医薬品中間体として有用な α -アミノラクタムの異性化反応に適用し、溶媒中で行うよりも操作性、収率の点で優れていることを見出した。

チアカリックス[4]アレーン *syn*-, *anti*- 二核アルミニウム錯体の構造 (上) とアルキンの位置選択的三量化 (下)立体選択的に合成されたチアカリックスアレーン *syn*- 二核ホウ素錯体の X線構造

3. 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。チアカリックス[4]アレーンは、塩化チタン(IV)と反応させると、カリックスアレーン環構造の同じ側 (*syn*) または反対側 (*anti*) で二つの金属イオンに配位した二種類の二核チタン錯体を与える (*Tetrahedron Lett.* 2002, 43, 7769)。これらを始めとするチタン錯体を用いるアルキンの環化三量化反応を検討したところ、特に、*anti*- 二核錯体が高収率かつ高選択的に1, 3, 5-置換ベンゼンを与えることを見出した (*Tetrahedron Lett.* 2006, 47, 1157; 第18回基礎有機化学連合討論会, A25)。また、これまで、このような *syn*-, *anti*- 二核錯体

の一方のみを選択的に合成することはできなかったが、硫黄架橋基を立体選択的に酸化したスルフィニルカリックス[4]アレーンを用いることで、スルフィニル基の向きにより、ホウ素二核錯体を立体選択的に合成することに成功した [日本化学会第86春季年会, 2PB-062; The 5th International Forum on Chemistry of Functional Organic Chemicals (IFOC-5) P-85 (November 19-20, 2006, Tokyo)]。

また、カリックスアレーン類による有機分子の包接や鏡像異性体化合物の識別に関する研究も継続的に行っている [International Molecular Chirality Conference in Toyama, PP-67 (May 18-19, 2006, Toyama); 化学系学協会東北大会, 2C12]。