

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 Heterocumulenes by Lewis Acids and Their Fixation to Aromatic Hydrocarbons* : We recently found that aromatic hydrocarbons are efficiently carboxylated with CO₂ in the presence of AlX₃ and an excess of TMSiCl. The efficiency has been improved by optimizing the silylating agent.
2. *Development of Solvent-Free CIAT* : The method to obtain an optically active compound from a racemic or diastereomeric mixture by selective crystallization of one isomer and simultaneous isomerization of the other is called Crystallization-Induced Asymmetric Transformation (CIAT). We have succeeded in extending the method to solvent-free conditions.
3. *Development of Thiocalixarene- and Sulfur-Bridged Oligophenol-Based Functional Molecules* : To acquire novel functions of thiocalix[4]arene-based molecular hosts, as well as to gain insight into the molecular mechanisms for realizing the functions, we have studied on the conformational behaviors of its oxidized derivatives, transformation of the hydroxy groups into amino and iodo-functions, and so on. Functions of novel sulfur-bridged oligophenol-based molecules have also been investigated.

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. ルイス酸によるヘテロクムレン類の活性化と芳香族炭化水素への固定化

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、過剰のクロロトリメチル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、反応条件について詳細に検討し、シリル化剤を最適化することにより、反応の効率を向上させることに成功した（化学系学協会東北大会3P047）。また、同じヘテロクムレン類である二硫化炭素の反応との差異を明確にした（特定領域「炭素資源の高度分子変換」

第3回公開シンポジウム）。

2. 無溶媒CIAT法の開発

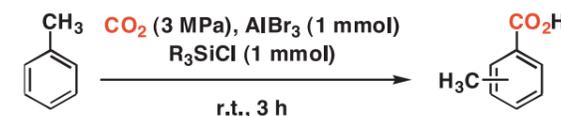
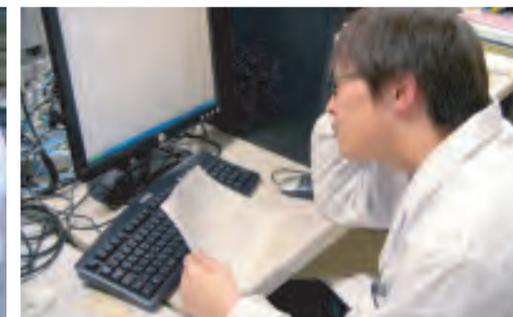
有機合成化学のグリーン化のための重要な課題の一つは、揮発性有機溶媒の使用量の削減であり、代替溶媒の開発と共に、無溶媒反応に期待がもたれている。ラセミ体あるいはジアステレオマーの2種混合物を溶液中で異性化させ、その結晶生成速度の違いを利用して、光学活性化合物を得る方法は、Crystallization-Induced Asymmetric Transformationとして知られている。我々は、この方法をジアステレオマー固体間の無溶媒反応に展開して、無溶媒CIAT法の開発に成功した [モレキュラ・キラリティー2007, PP-21, ポスター賞優秀賞]

3. チアカリックス[4]アレーン、硫黄架橋オリゴフェノール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。



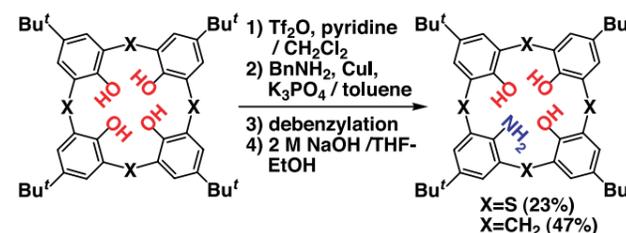
助教 諸橋 直弥
Assistant Professor
Naoya Morohashi



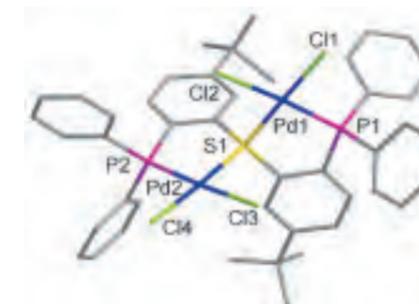
Addition effect of R₃SiCl in the Lewis acid-mediated carboxylation of aromatic hydrocarbons with CO₂

Entry	R ₃ SiCl	Yield / % ^a
1	none	10
2	Me ₃ SiCl	21
3	^t BuMe ₂ SiCl	30
4	ⁱ Pr ₃ SiCl	40
5	PhMe ₂ SiCl	48
6	Ph ₂ MeSiCl	64

^aToluene was used as a solvent. Yield is based on the quantity of AlBr₃.



Facile synthesis of monoaminocalix[4]arenes via the Ullmann coupling reaction



X-Ray structure of the dinuclear dichloro-palladium complex of a sulfur-bridged diphosphine

我々は、硫黄架橋基をもつチアカリックス[4]アレーンをベースとする新規機能性分子を開発している (Chem. Rev. 2006, 106, 5291)。本年は、機能性の獲得や機能発現の分子メカニズムの解明のために、チアカリックス[4]アレーン酸化体の溶液中での配座挙動や化学修飾による分子不斉骨格の形成^{1,2}、水酸基のアミノ基やヨウ素への官能基変換 (2nd International Conference on Advanced Organic Synthesis Directed toward the Ultimate Efficiency and Practicability, PS-21)^{3,4}、アルコール類の精密分子認識 (化学系学協会東北大会1B06) などに関する研究を行った。また、直鎖構造をもつ硫黄架橋オリゴフェノールから新規な安息香酸オリゴマーやオリゴホスフィン類

を合成し、分子骨格と官能基の特性に由来する興味深い金属イオン認識能、錯形成能を見出した (日本化学会第87春季年会, 4E4-29; 化学系学協会東北大会1B05, 3P070)。

1. Katagiri, H.; Hattori, T.; Morohashi, N.; Iki, N.; Miyano, S. J. Org. Chem. 2007, 72, 8327.
2. Serizawa, R.; Tanaka, S.; Morohashi, N.; Narumi, F.; Hattori, T. Tetrahedron Lett. 2007, 48, 6281.
3. Tanaka, S.; Serizawa, R.; Morohashi, N.; Hattori, T. Tetrahedron Lett. 2007, 48, 7660.
4. Tanaka, S.; Katagiri, H.; Morohashi, N.; Hattori, T.; Miyano, S. Tetrahedron Lett. 2007, 48, 5293.