

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 Their Fixation to Aromatic compounds*: We recently found that aromatic hydrocarbons are efficiently carboxylated with CO₂ in the presence of AlX₃ and R₃SiCl. The reaction mechanism has been proposed based on the observation of reaction intermediates. Furthermore, this method has been successfully applied to hetero-aromatic compounds.

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-phenylethylamides by the dielectric property of solvent.

3. *Development of Thiacalixarene- and Sulfur-Bridged Oligophenol-Based Functional Molecules*: To acquire novel functions of thiacalix[4]arene-based molecular hosts, we have studied on the transformation of the hydroxy groups into amino functions and developed a practical method for the preparation of 1,3-diamino thiacalixarene. We have also succeeded in the precise separation of alcohol mixtures and efficient synthesis of dinuclear metal complexes by using thiacalixarene and its derivatives. 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、反応条件の検討及び生成物の詳細な同定を行なうことで、本反応のメカニズムを提唱するに至った(日本化学会春季年会3H5-26)。また、基質適用性を検討し、インドールなどのヘテロ芳香族類のカルボキシル化を達成した(化学系学協会東北大会, 2P065)。

2. 誘電率による反応選択性の制御

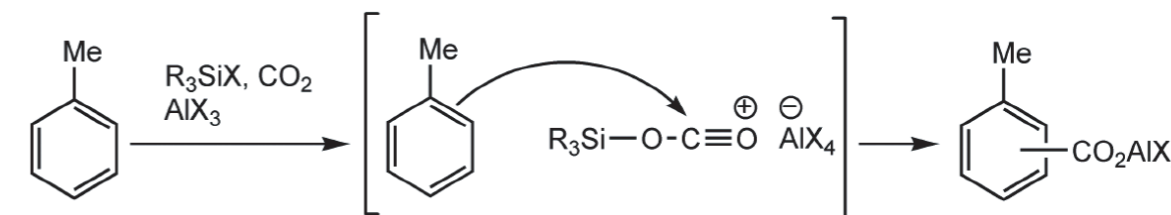
単純な物理的因子により化学反応の選択性等を制御可能にする方法論の確立は、物質生産の高効率化に直結する課題である。そのような中、我々は反応を行なう溶媒の誘電率に着目し、それを利用した選択性制御に取り組んでいる。本年は溶媒の誘電率が酵素反応の選択性に与える影響を明らかにした(モレキュラー・キラリティー 2008 PP-51)。一方、溶媒系の誘電率を制御することで一種の分割剤から双方のエナンチオマーを優先的に晶出させるDCR(誘電率制御光学分割)法が注目されているが、我々は1,1'-ビナフチル2,2'-ジカルボン酸のジアステレオマーアミドを経る光学分割において本法が適用できることを見出した(モレキュラー・キラリティー 2008 PP-52, 化学系学協会東北大会2P067)。

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

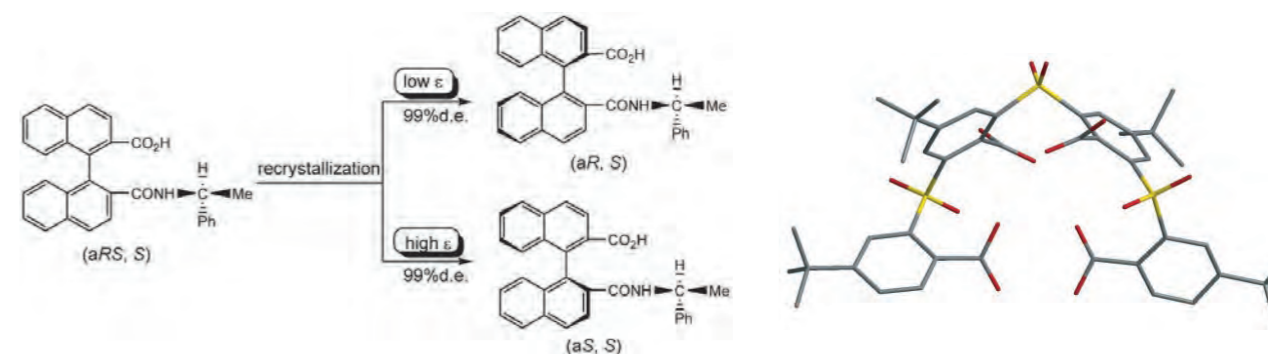
n個のフェノールのオルト位を架橋基で環状に連結したカリックス[n]アレーンは、生体機能模倣物質や機能材料への応用とともに、環境中の有害な重金属・有機分子な



助教
諸橋 直弥
Assistant Professor
Naoya Morohashi



Feasible reaction mechanism of the carboxylation of toluene by the CO₂-AlX₃-R₃SiX system.



Control of the optical resolution of 1,1'-binaphthalene-2,2'-dicarboxylic acid by the dielectric constant (ϵ) of solvent

X-Ray structure of an oligo(benzoic acid), which has high extraction ability toward lanthanide ions

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。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、機能性の獲得として、水酸基の位置選択的アミノ化や二量化法の確立(3rd International Conference on Advanced Organic Synthesis Directed toward the Ultimate Efficiency and Practicability PS-52, 有機合成シンポジウム O-25)、機能開発として、アルコール類の精密分子認識(化学系学協会東北大会3C06)、二核錯体を効率的に与える配位子への応用¹、チタン錯体触媒の配位子への応用(化学系学協会東北大会2P066)、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

から新規な多座配位子の設計に成功した^{2,3}。例えば、安息香酸オリゴマーの分子構造を明らかにし、さらにそれが高効率な金属イオン抽出剤として機能することを見出した(化学系学協会東北大会2P064, 有機典型元素化学討論会26B)。

- Morohashi, N.; Kitahara, T.; Arima, T.; Tanaka, S.; Ohba, Y.; Hattori, T. *Org. Lett.* 2008, 10, 2845.
- Morohashi, N.; Akahira, Y.; Tanaka, S.; Nishiyama, K.; Hattori, T. *Chem. Lett.* 2008, 37, 418.
- Morohashi, N.; Nagata, K.; Tanaka, S.; Ohba, Y.; Hattori, T. *Chem. Lett.* 2008, 37, 1228.