

## 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 CO<sub>2</sub> and Its Fixation to Aromatic compounds: Recently, we have reported that aromatic hydrocarbons are efficiently carboxylated with CO<sub>2</sub> by the combined use of AlX<sub>3</sub> and R<sub>3</sub>SiX. We have examined the reaction mechanism and found that CO<sub>2</sub> is activated by R<sub>3</sub>Si<sup>+</sup>.
2. Molecular Mechanisms of the Dielectrically Controlled Optical Resolution (DCR): We have succeeded in switching the diastereomer preferentially deposited in the crystallization of a 1:1 diastereomeric mixture of (S)-1-phenylethylamides of (aRS)-1,1'-binaphthalene-2,2'-dicarboxylic acid by the dielectric property of solvent and proposed the feasible molecular mechanisms of DCR with the intention of widening its applicability.
3. Development of Calixarene-Based Functional Molecules: To acquire novel functions of calix[4]arene-based molecular hosts, we have developed the first practical method for preparing monoamino- and 1,3-diaminocalix[4]arenes via an Ullmann-type condensation.

## 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. シリルカチオンによるCO<sub>2</sub>の活性化と芳香族化合物への固定化

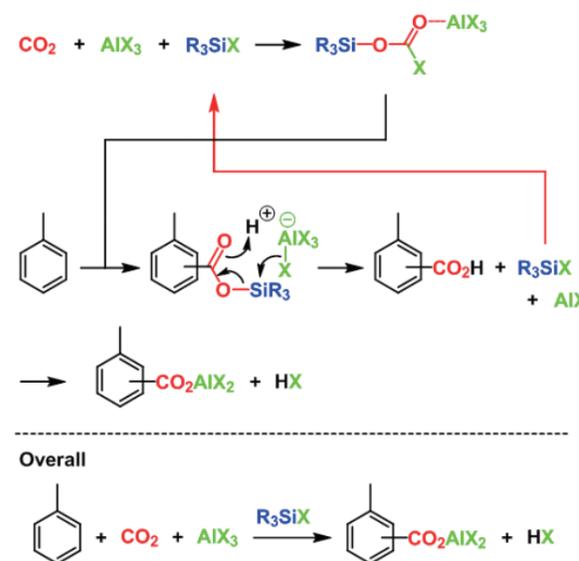
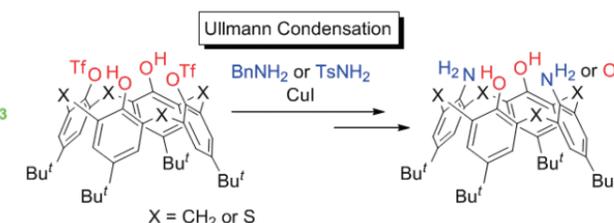
CO<sub>2</sub>は、安価かつ豊富にあり、毒性がないうえ、再生可能な資源であることから、化石資源の枯渇と地球環境の変化に対する危機感が強まるなかで、化学原料としての有効な利用法の開発が期待される。我々は、AlX<sub>3</sub>/R<sub>3</sub>SiXを用いてCO<sub>2</sub>と種々の芳香族炭化水素を反応させると、良好な収率でカルボン酸を合成できることを見出している。本反応の反応機構を検討し、シリルカチオンを用いてCO<sub>2</sub>を活性化できるという全く新しい知見を得た (J. Org. Chem. 2010, 75, 7855)。この知見を利用すれば、オレフィン類へのCO<sub>2</sub>の固定化反応の開発が期待できる。

## 2. 誘電率制御分割現象の機構説明

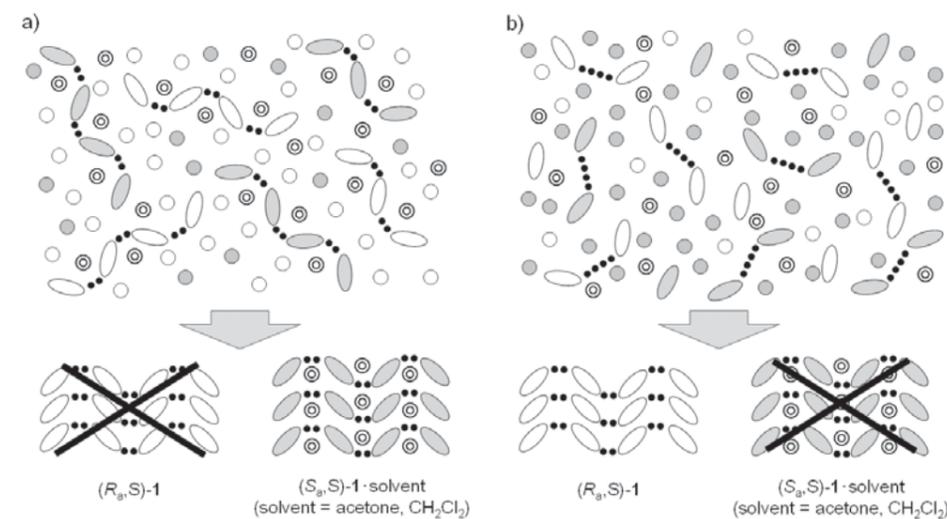
ラセミ体の酸や塩基に光学分割剤を作用させて一対のジアステレオマー塩へと導き、溶解度の差を利用して一方の塩を選択的に晶析させるジアステレオマー塩形成法は、工業的に鏡像異性体（光学活性体）を生産する最も重要な方法である。誘電率制御光学分割 (DCR) 法は、ジアステレオマー塩形成法において、結晶化に用いる溶媒の誘電率を制御することで一つの分割剤を用いて一対の鏡像異性体をそれぞれ選択的に晶析させる方法であり、ジアステレオマー塩形成法の効率と適用性の向上が期待できる。我々は、共有結合性ジアステレオマーによるDCR発現系の構築に成功し、溶媒中でのジアステレオマー分子の会合状態と溶媒分子の結晶への取り込みに基づく合理的な分子機構を提案した (月刊 化学工業、2010, 61, 840)。これにより、DCR発現系の設計が可能になる。

## 3. 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個のフェノールを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の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開発は未開拓の分野であり、その達成により機能開発の幅が飛躍的に広がると期待される。我々はカリックス[4]アレーン類のモノアミノ体および1,3-ジアミノ体を実用的合成に初めて成功した (J. Org. Chem. 2011, 76, in press)。

准教授  
諸橋 直弥  
Associate Professor  
Naoya MorohashiFeasible reaction mechanisms of AlX<sub>3</sub>/R<sub>3</sub>SiX-mediated carboxylation

Synthesis of mono- and 1,3-diaminocalix[4]arenes via Ullmann condensation



Assembly of diastereomers: a) In a solvent with a low dielectric constant, b) in a solvent with a high dielectric constant. (S<sub>s</sub>,S)-molecule (compound 1), (R<sub>s</sub>,S)-molecule, ○ solvent molecule with a low dielectric constant, ● solvent molecule with a high dielectric constant, ⊙ acetone or dichloromethane, ●●● hydrogen bond.