

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



准教授
諸橋 直弥
Associate Professor
Naoya Morohashi



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. *Lewis Acid-Mediated Direct Carboxylation of Aromatic Compounds*: We have been developing facile methods to prepare aromatic carboxylic acids via direct carboxylation with CO₂ mediated by aluminum-based Lewis acids. We have found that thiophenes are efficiently carboxylated using EtAlCl₂.

2. *Dielectric Control of Lipase-Catalyzed Kinetic Resolution*: Enzyme-catalyzed kinetic resolution is one of the most important industrial methods to prepare enantiopure compounds. We have found that the enantioselectivities of some kinetic resolution systems are dependent on the dielectric properties of solvents employed.

3. *Development of Calixarene-Based Functional Molecules*: To acquire novel functions of calix[4]arene-based molecular hosts, we have developed practical methods to prepare 1,3-diamino-, dicarboxy-, bis(diphenylphosphanyl)-, and -diphosphono derivatives. The diphosphonic acid exhibited excellent size selectivity towards rare earth metals in solvent extraction experiments. We have also found that powdery crystals of thiacalix[4]arene selectively includes an organic compound from a mixture of compounds of similar physical properties and geometry. The crystals also captured environmentally hazardous halogenated organic compounds from their saturated water solutions.

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. アルミニウム Lewis 酸を用いる

CO₂ による芳香族化合物の直接カルボキシル化

CO₂ 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、アルミニウム Lewis 酸を用いて CO₂ により芳香族化合物を直接カルボキシル化する方法について検討しているが (ケミカルエン

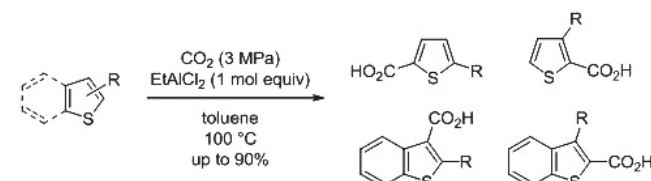


Fig. 1 EtAlCl₂-mediated carboxylation of thiophenes.

ジニアリング、印刷中)、この方法を、EtAlCl₂を用いることでチオフェン類に展開することができた (Fig. 1) (*Bull. Chem. Soc. Jpn.* 印刷中)。

2. 酵素による速度論的光学分割の誘電率制御

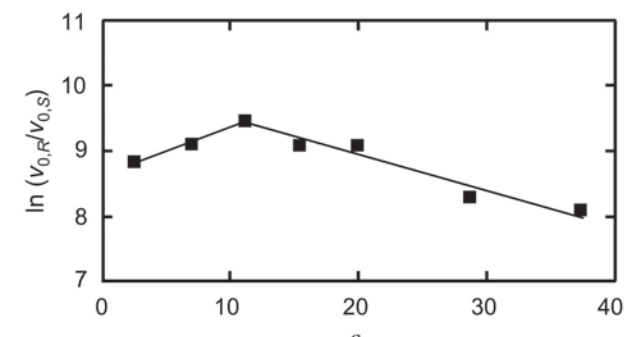
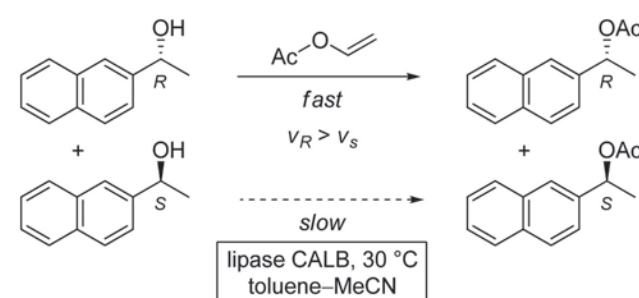


Fig. 2 Dielectric constant dependence of kinetic resolution

速度論的光学分割法は、キラルな環境下におけるエナンチオマー間の反応速度の差を利用して、ラセミ体から光学活性体を得る方法であり、酵素反応による方法が工業的に広く利用されている。我々は、溶媒の誘電率による不斉識別の制御に関する研究を行っているが、酵素による速度論的光学分割のエナンチオ選択性に誘電率依存性があることを見出した (Fig. 2) (第28回有機合成化学セミナー、化学系学協会東北大会2011)。この現象の一般性を示せば、鏡像異性体の工業規模生産の効率向上に寄与できる。

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ヒドロキシ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

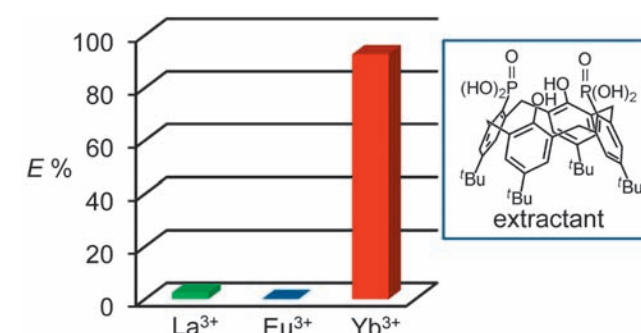


Fig.3 Extraction of lanthanoid ions by 1,3-diphosphonocalix [4] arene (pH = 1.6).

アミノ体および 1,3-ジアミノ体の実用的合成に初めて成功した (*J. Org. Chem.* 2011, 76, 2168)。また、この方法を応用して、1,3-ジカルボキシ体、1,3-ビスジフェニルホスファニル体、および 1,3-ジホスホノ体の合成にも成功した (日本化学会第92春季年会)。1,3-ジホスホノ体は、溶媒抽出実験において、希土類イオンに対して極めて高いサイズ選択性を示した (Fig. 3) (日本化学会第92春季年会)。また、チアカリックス [4]アレーン (TCA) の微結晶を用いると、メタノール/エタノール、ギ酸/酢酸など、性質や大きさの類似した有機小分子を精密に識別し、高選択的に捕捉できることを見出した (*Org. Lett.* 2011, 13, 3292)。TCA の微結晶は、水中から環境に有害な有機ハロゲン化合物を簡単に捕集できることを見出した (Fig. 4) (化学系学協会東北大会2011)。また、直鎖型 TCA 類の位置選択的官能基変換法を開発した (*Supramol. Chem.* 2011, 23, 144)。

受賞

金井大樹君 (M1) が化学系学協会東北大会にて、優秀ポスター賞を受賞しました (2011年9月)

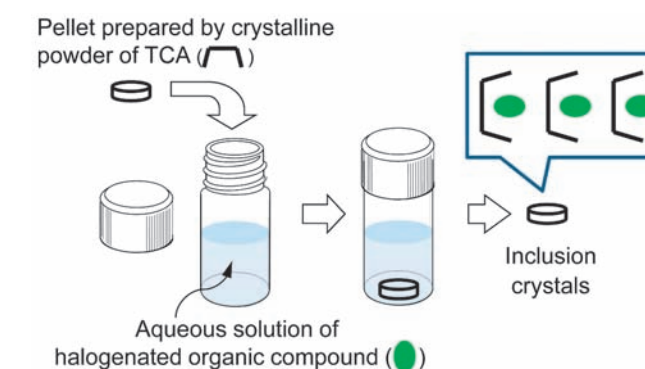


Fig.4 Collection of halogenated organic compounds from water by TCA