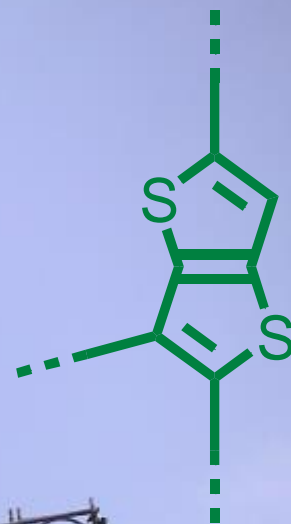
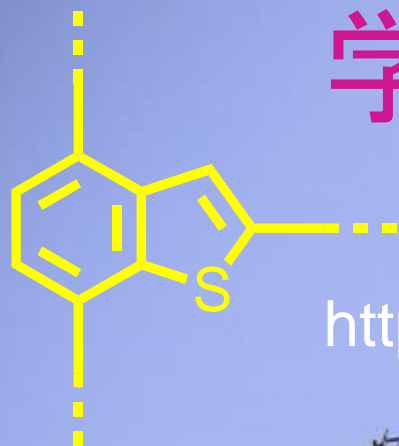


東北大学理学部化学科

学際基盤化学研究室

<http://web.tohoku.ac.jp/fundamentchem/>



研究内容紹介



連絡先:

toyota@tohoku.ac.jp

- 分子建築
- 分子足場
- 錯体・有機金属化学

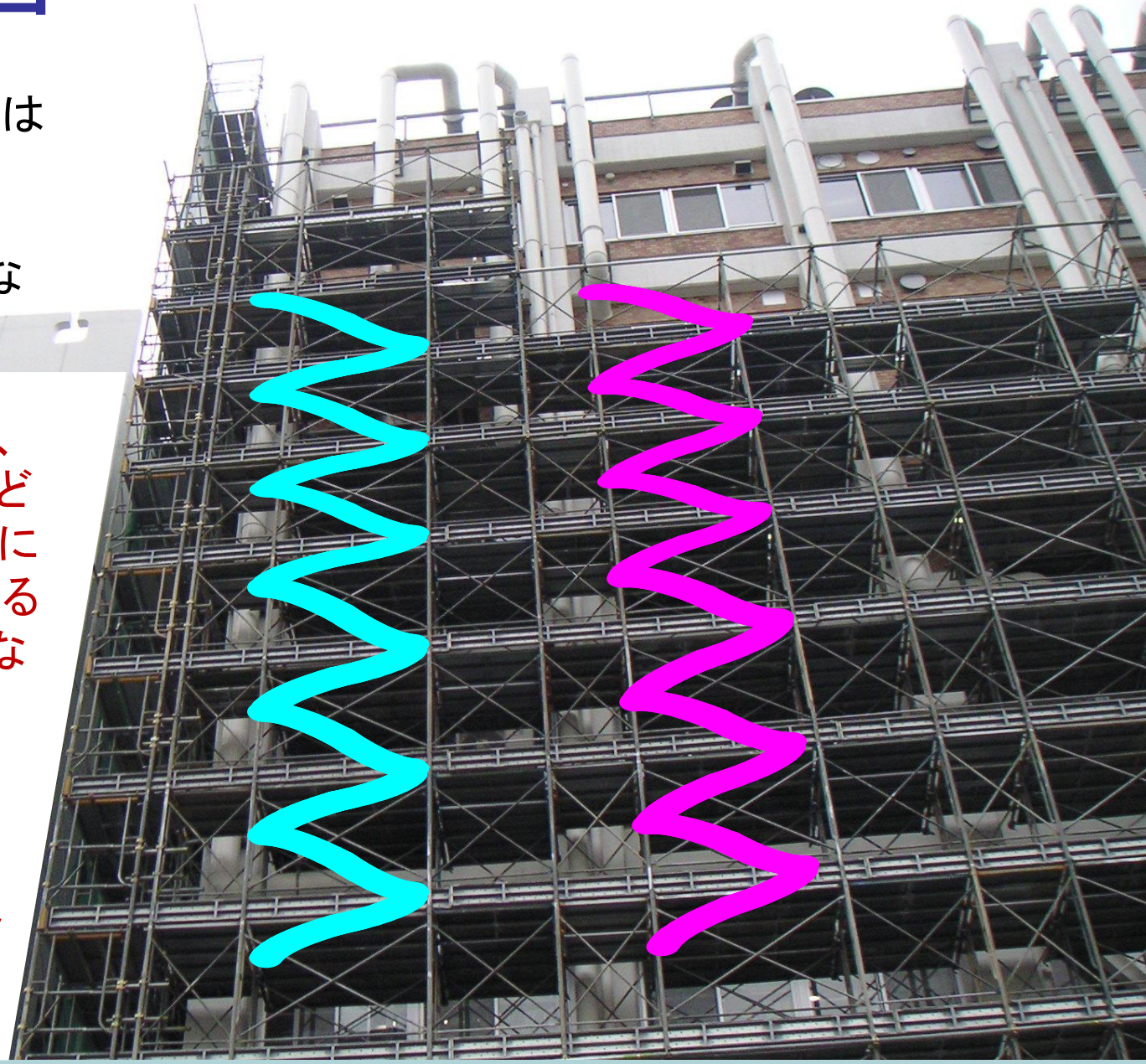
研究内容

分子建築

一般的なオフィスビルでは階ごとに役割や部署が異なっていて、それらの相互作用により総合的な機能を発揮します。

ミクロな分子レベルでも、例えば膜貫通蛋白質などの中にはその側鎖配列に基づき、階層ごとに異なる役割を持ちつつ総合的な機能を発現しているものがあります。

この場合、蛋白質における α ヘリックス骨格等が足場の役割をしているとも見なせます。



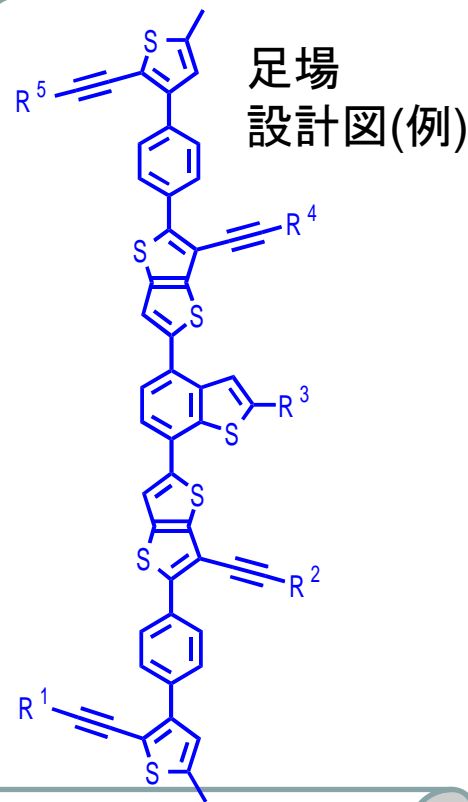
研究内容

分子足場

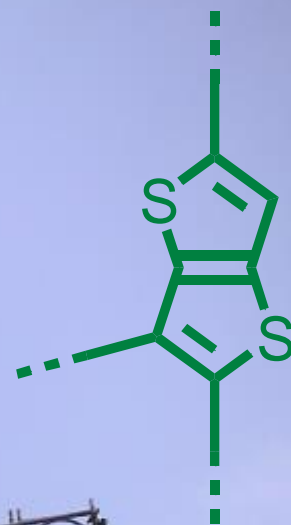
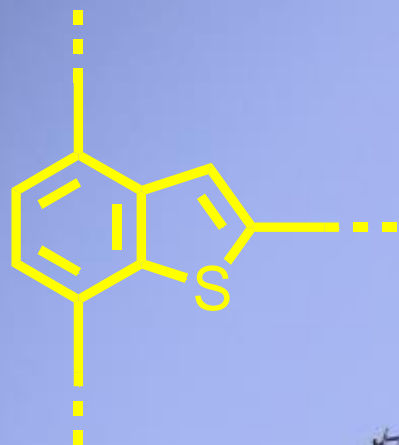
当研究室では人工の分子系として垂直方向の柱(主軸)と、横・斜め方向の側鎖を持つ足場分子の構築について研究しています。

これにより階層ごとの側鎖間相互作用の設計が容易になることを期待しています。

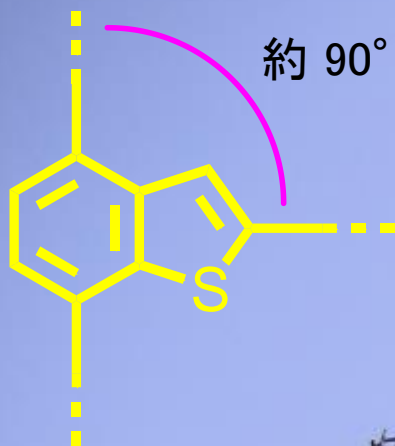
まず、側鎖の種類と順番の制御が容易な、合成用の**基本ユニットの開発から始めました。**



分子足場のための 基本ユニットの開発

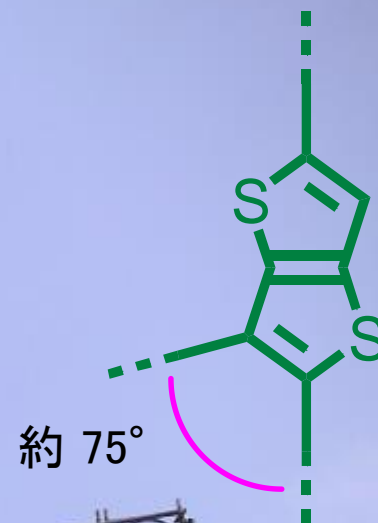


ベンゾチオフェン型



分子足場のための 基本ユニットの開発

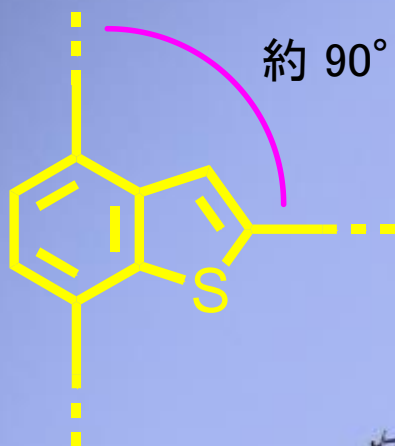
チエノチオフェン型



まず、主軸に対してほぼ直角方向に側鎖を持つベンゾチオフェン骨格と斜め方向に側鎖を持つチエノチオフェン骨格に注目しました。

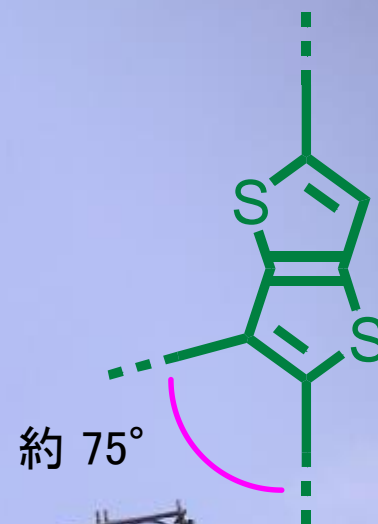
ミクロな足場で、このような構造要素を組み合わせて使うことを考えました。

ベンゾチオフェン型



分子足場のための 基本ユニットの課題

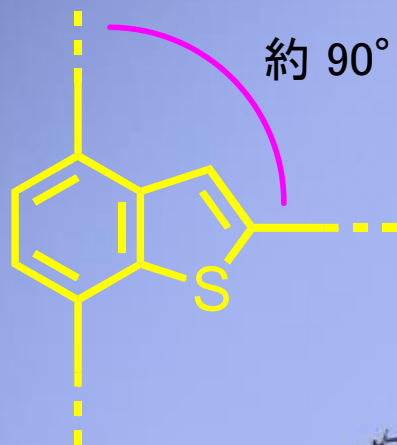
チエノチオフェン型



マクロな足場の連結は目で見ながら行うことができます。

しかし、ミクロな足場構築のためには目に見えない分子同士が適切に反応して繋がっていく必要があります。つまり反応の「**位置選択性**」が重要になります。

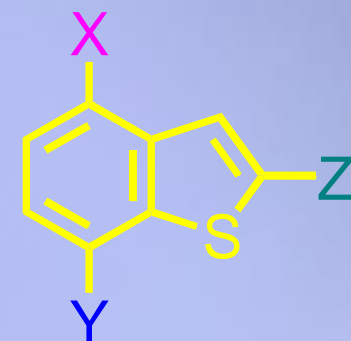
ベンゾチオフェン型



反応位置の制御 のために

異なるハロゲン原子の導入

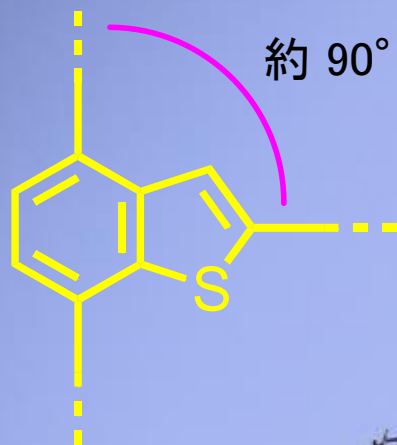
トリハロベンゾチオフェン



$X \neq Y \neq Z$

実はベンゾチオフェンの各炭素の環境は、それぞれ微妙に異なっています。しかし望みの場所だけで反応させるためには、もっと差別化する必要があります。そこで、反応させたい場所ごとに予め異なるハロゲン原子を導入しておくことにしました。

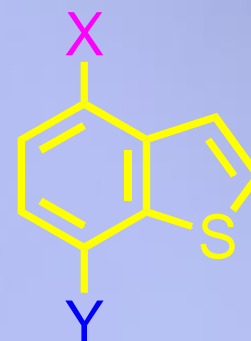
ベンゾチオフェン型



反応位置の制御 のために

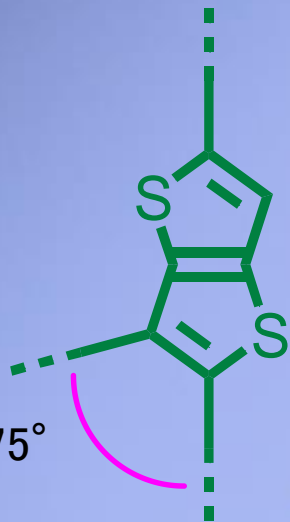
ジハロベンゾチオフェン

異なるハロゲン原子の導入



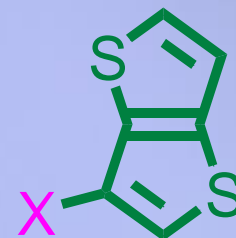
硫黄の隣の炭素上での反応性は他の炭素と大きく異なるため、ハロゲン原子2個の化合物でも反応位置の制御は可能です。

チエノチオフェン型



反応位置の制御 のために

ハロゲン原子の導入

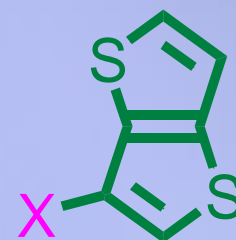
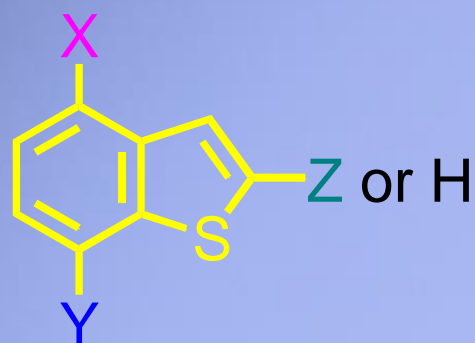


チエノチオフェンの場合は硫黄原子が2個ありますが、ハロゲン原子1個の導入により硫黄原子を差別化して、反応位置の制御は可能になると期待できます。

ベンゾチオフェン型

分子足場のための 基本ユニットの合成

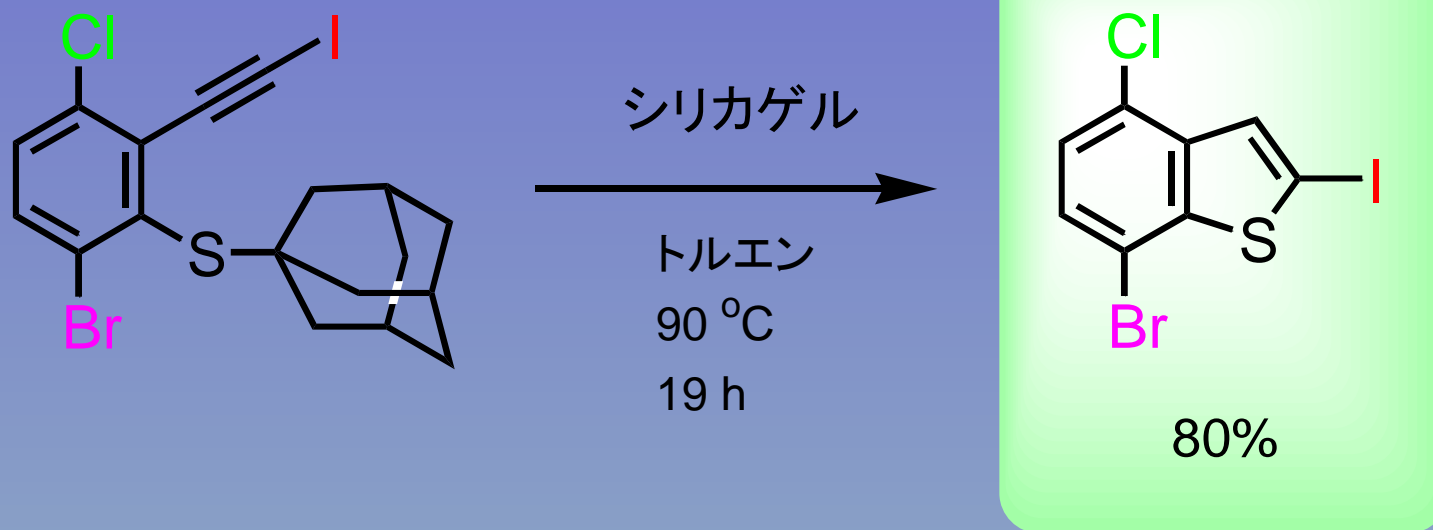
チエノチオフェン型



続いて、各基本ユニットとなる化合物を合成しました。(X,Y,Z = ハロゲン)

$X \neq Y \neq Z$

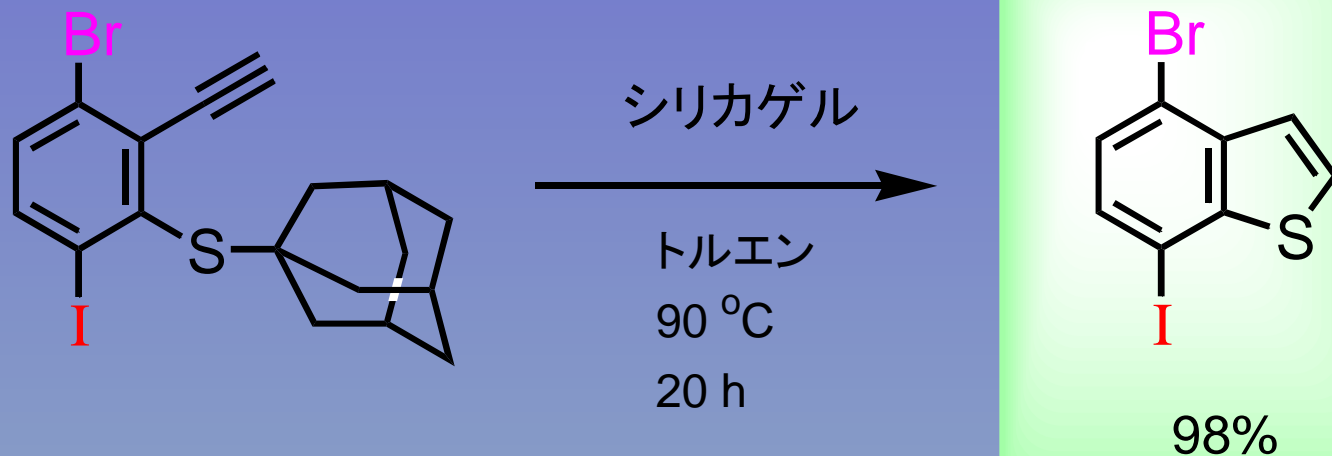
ベンゾチオフェン型ユニットの開発



反応性の異なる3つの主要な反応点を持っている

目的のハロベンゾチオフェンを合成する方法を幾つか開発することができました。
中でも図に示した、シリカゲルを用いる方法は収率・安全性ともに高い方法です。

ベンゾチオフェン型ユニットの開発

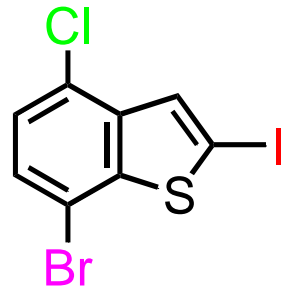
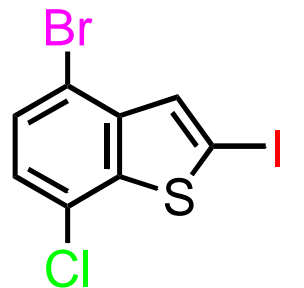
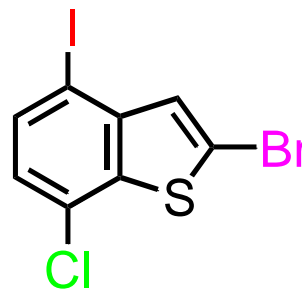
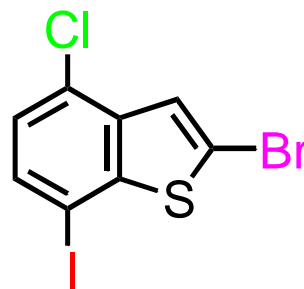
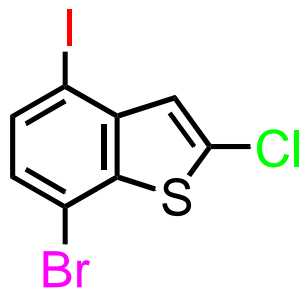
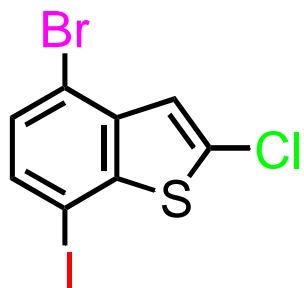


反応性の異なる3つの主要な反応点を持っている

同様の方法でハロゲン原子が2つある、ジハロベンゾチオフェンも合成しました。

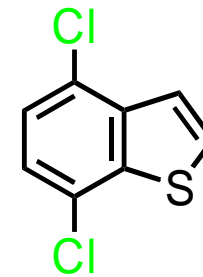
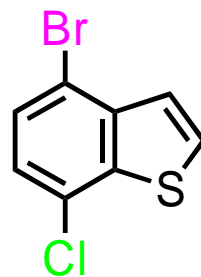
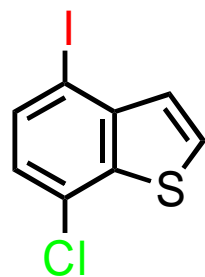
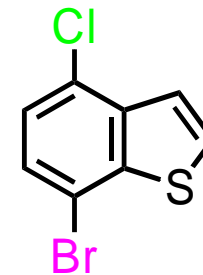
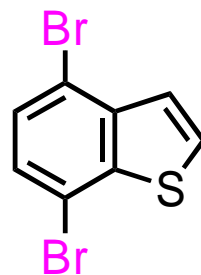
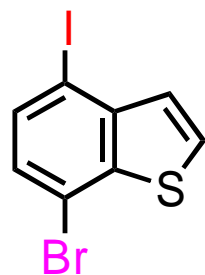
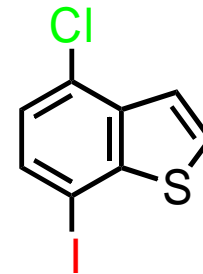
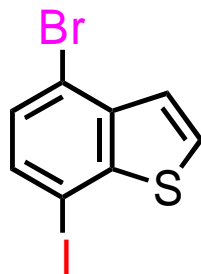
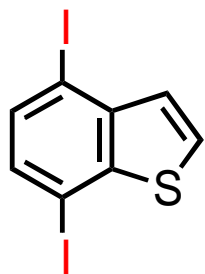
この化合物も反応性の異なる3つの主要な反応点を持っています。

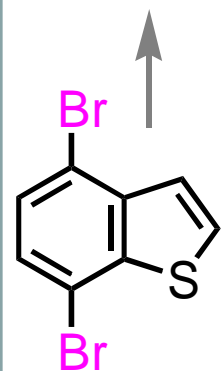
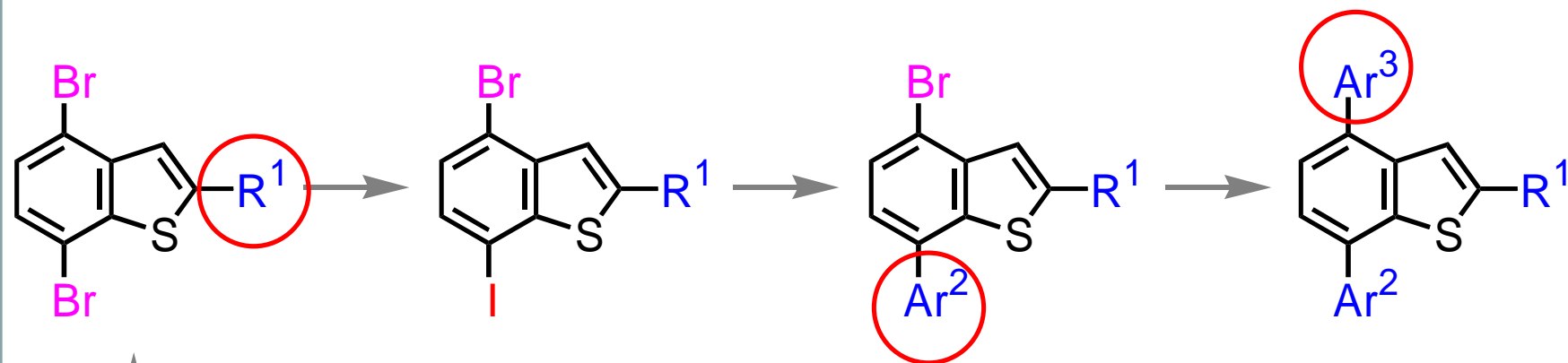
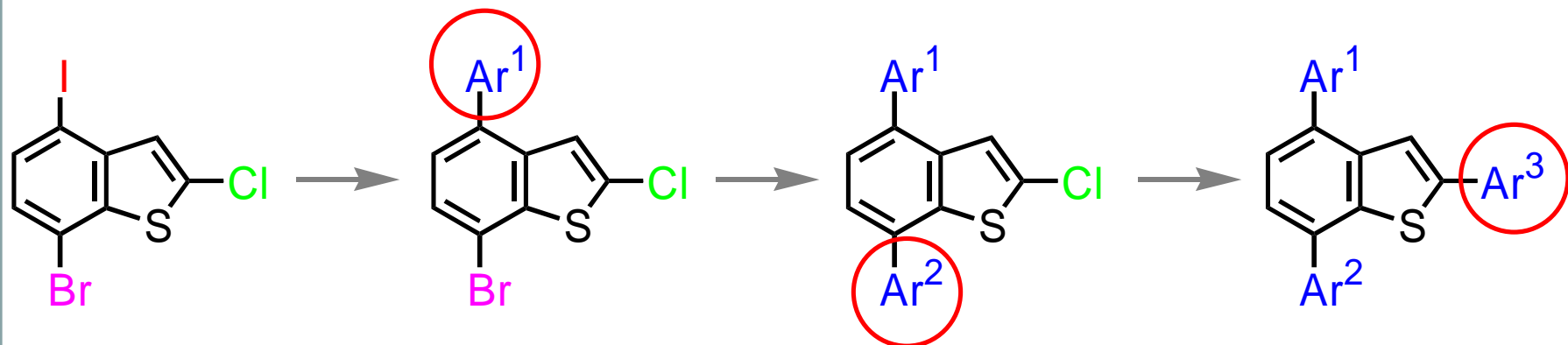
さらに シリカゲル加熱環化法によって、所定の位置に塩素、臭素、ヨウ素を1個ずつ持つ 2,4,7-トリハロベンゾチオフェン 6種全てを合成しました。これら化合物の合成報告は当研究室が初めてです。



塩素、臭素、ヨウ素 は
クロスカップリング反応にお
ける反応性が異なるため、
図の化合物は位置選択的
な置換基導入のための有
用な原料となります。

当研究室では、シリカゲル加熱法以外のベンゾチオフェン合成法も報告しています。それらの方法により、所定の位置に塩素、臭素、あるいはヨウ素を持つ 4,7-ジハロベンゾチオフェン 全9種 を合成しています。またチエノチオフェン類も合成しています。

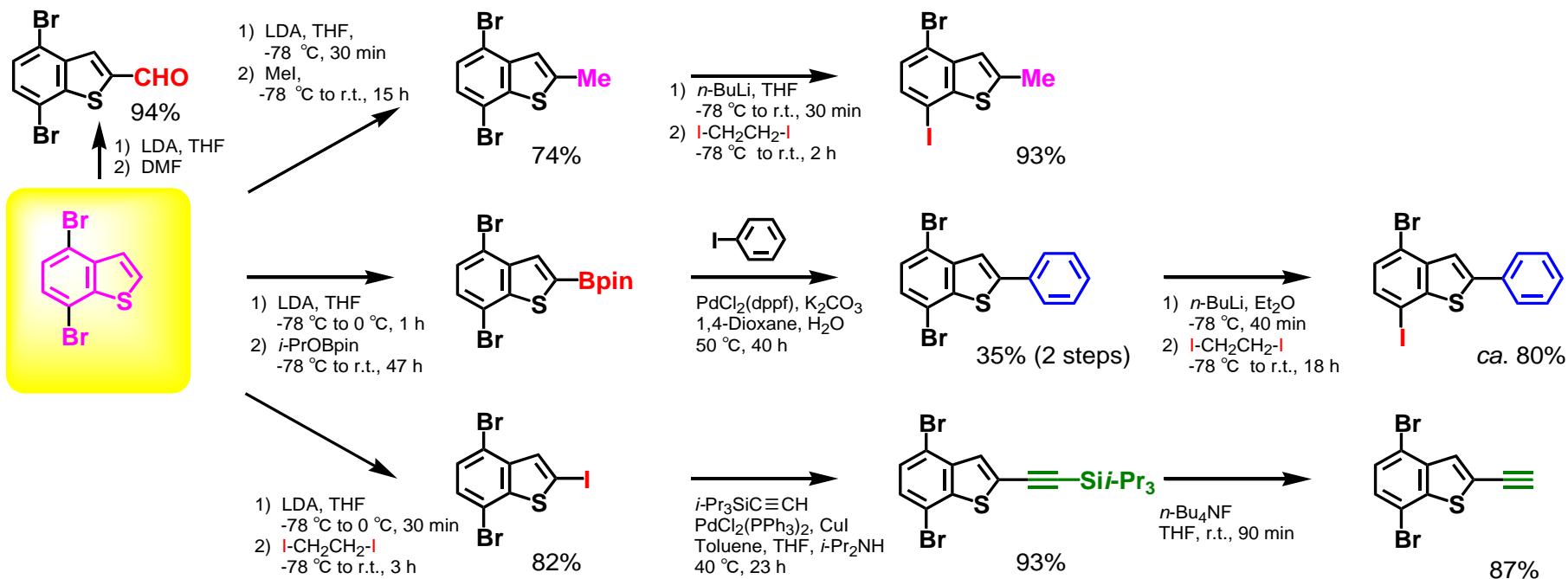




合成したベンゾチオフェン類の位置選択的反応により、実際に置換基を段階的に導入できることを確認しています。原料のハロゲン原子の種類と位置により、導入する置換基の順番と位置を選択できます。

(クロスカップリング反応では I > Br > Cl の順番)

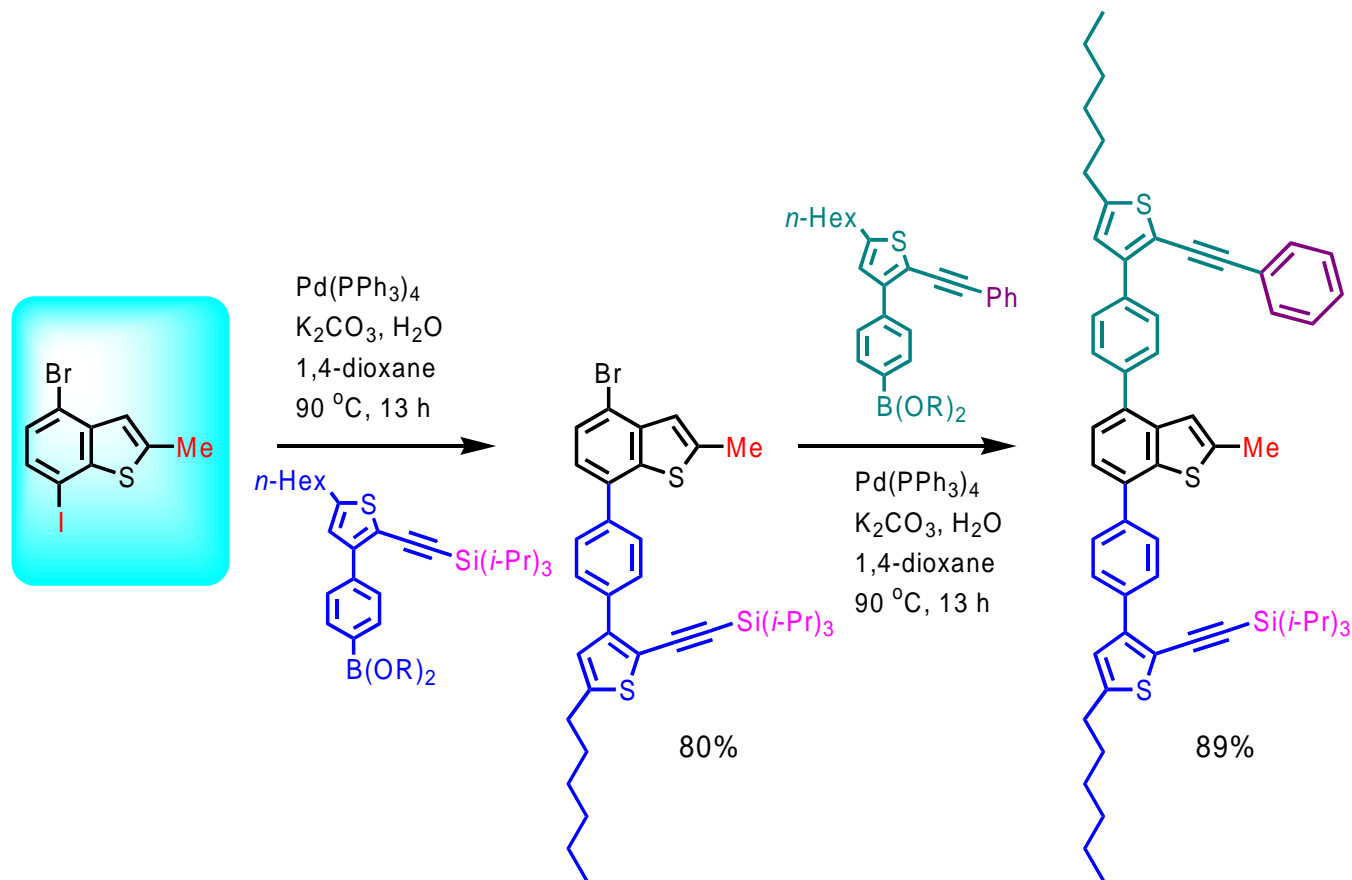
側鎖の導入例



合成したベンゾチオフェン類には 種々の側鎖を導入できます。

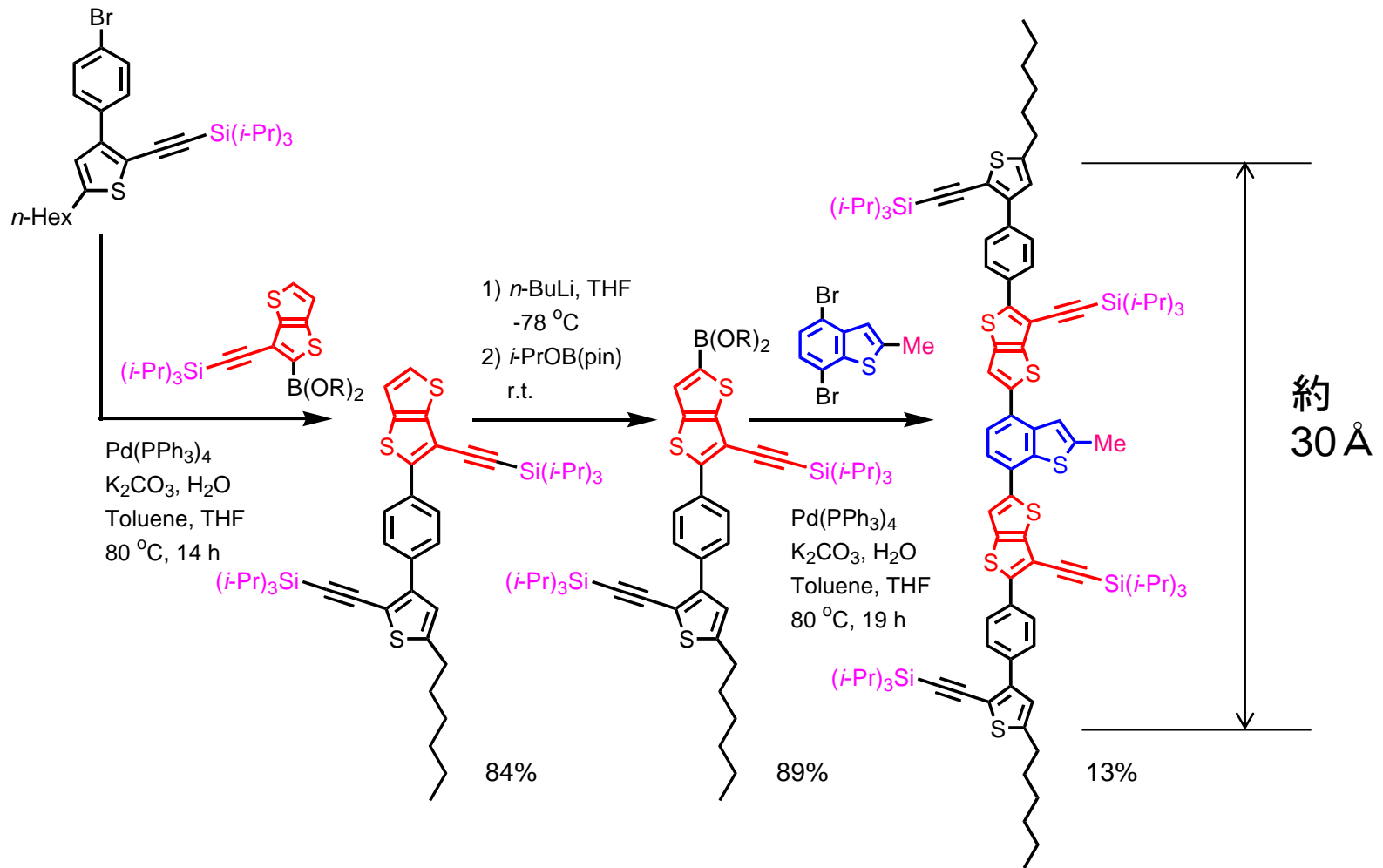
ここには一例を示しました。導入した側鎖をさらに別の形に変換することも可能です。

側鎖配列 (シーケンス) を制御した連結



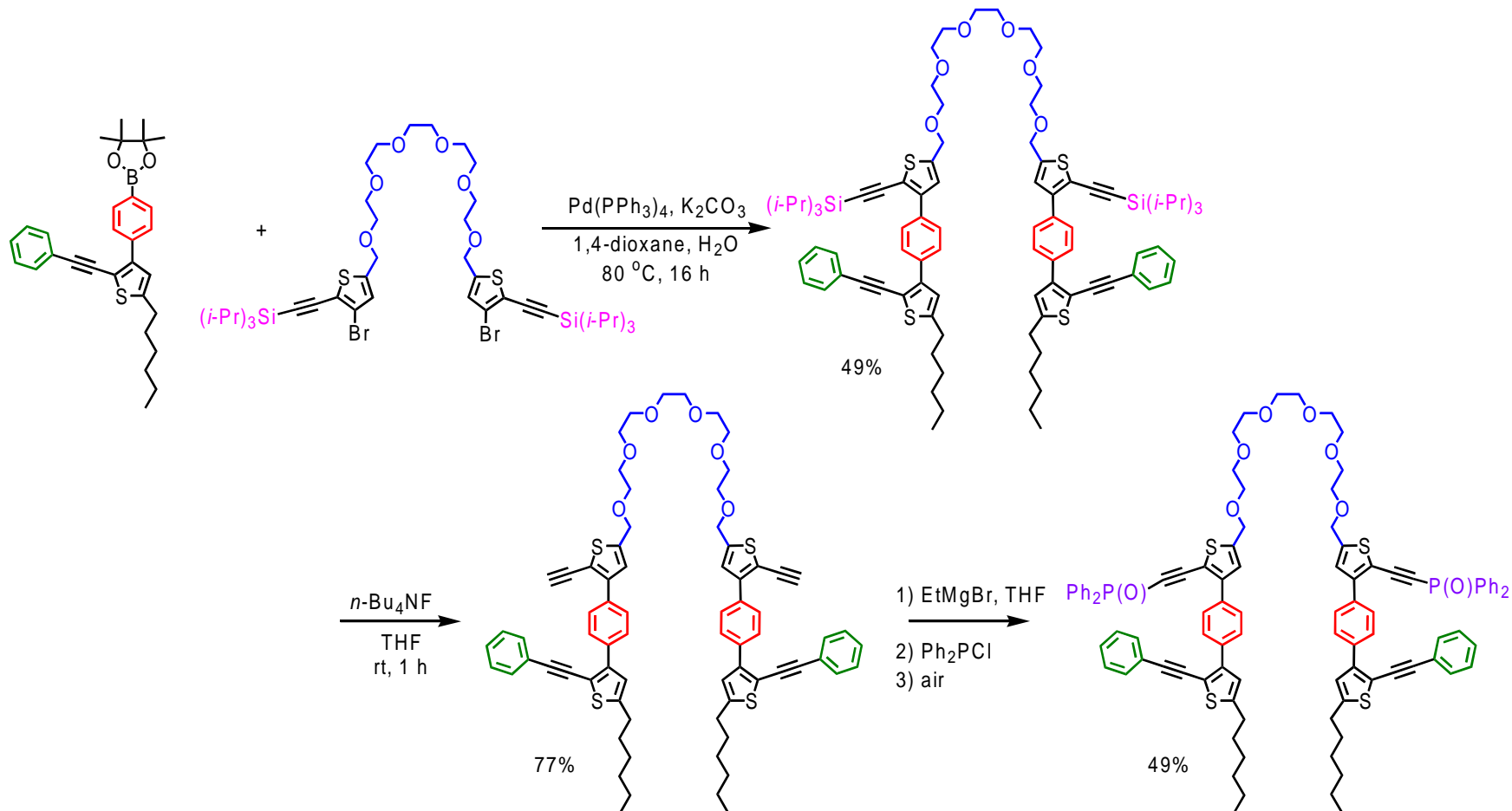
合成したベンゾチオフェンユニットのクロスカップリング反応を利用して、3つの異なる側鎖ユニットを位置選択的に連結しました。
このような方法が本研究における **側鎖配列制御連結** の基本になります。

主軸部分の延長



側鎖を追加しつつ主軸部を延長するために、チエノチオフェン型補助スペーサーを利用した例を示します。

極性部分の導入



2つの疎水性部分を極性部分で繋ぐ形のモデルです。
現在はさらに規模の大きい分子を合成しています。

まとめ

このように基本となるユニットの手作りから始めて、より大きな分子を合成しています。合成した分子の側鎖間相互作用の研究等を通じて、人工分子系の機能や性質を研究していく予定です。

