


酸・塩基化合物による三次元空間の制御とその応用

著者	小玉 康一
雑誌名	東京大学21世紀COEプログラム 化学を基盤とするヒューマンマテリアル創成 リサーチアシスタント
巻	平成16年度報告書
発行年	2005
URL	http://hdl.handle.net/2261/3397

平成17年3月 日

氏名 小玉 康一 

21世紀COEプログラム

拠点：大学院工学系研究科
応用化学専攻、化学システム工学専攻、
化学生命工学専攻、マテリアル工学専攻

“化学を基盤とするヒューマンマテリアル創成”

平成16年度リサーチ・アシスタント報告書

ふりがな 氏名	ニ 世 三 郎 小玉 康一	生 年 月 日
所属機関名	東京大学大学院工学系研究科化学生命工学専攻	
所在地	東京都文京区本郷7-3-1	
申請時点での 学 年	博士課程1年	
研究題目	酸・塩基化合物による三次元空間の制御とその応用	
指導教官の所属・氏名	東京大学大学院工学系研究科化学生命工学専攻 西郷 和彦	

I 研究の成果 (1000字程度)

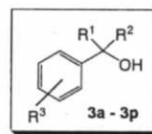
(図表も含めて分かりやすく記入のこと)

現在、医薬品や合成中間体としての光学活性物質の需要が高まってきている。光学活性化合物を得るための方法の一つとして、結晶化を経るラセミ体の光学分割法が知られている。光学分割法の歴史は古く、これまでに多くの研究が行われており、現在でも工業的に有用な方法として実用化されている。しかしながら、そのキラル識別のメカニズムはいまだ完全に理解されているわけではなく、また、適切な光学分割剤の選択指針も確立されていない。本研究は、酸・塩基対から形成される新規な光学分割剤を創製し、キラル識別機構の解明に寄与すること、および現在多くの分野において精力的に研究が進んでいる超分子化学における分子配列制御の方法論を確立することを目的としている。

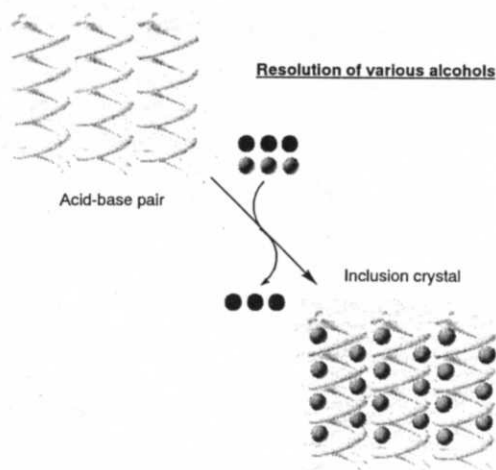
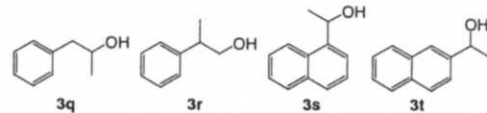
酸・塩基対は、結晶中ではらせん構造を形成することが知られている。アキラルなカルボン酸である安息香酸と光学活性なアミノアルコールである2-アミノ-1, 2-ジフェニルエタノールとの塩が、芳香族アルコールである1-フェニルエタノール類を包接することによって、三つの成分から構成される共晶を形成することを見いだした(左下図)。包接されたアルコールを単離し、その光学純度をキラルHPLCによって測定したところ、87%ee という高い立体選択性を示し、超分子らせん構造による不斉認識が達成されたことがわかった。そこで、同様の包接現象がみられた計20種のアアルコールについて

その光学純度の測定を行い、その結果を下の表にまとめた。表に示したように、多くのアルコールに関して効率的な光学分割が達成される

ことがわかった。以上のように、本研究によって、単純な酸・塩基対がアルコール類に対する有用な光学分割剤として利用できる可能性が示された。



- 3a: R¹ = Me, R² = H, R³ = H 3i: R¹ = Me, R² = H, R³ = *p*-OMe
- 3b: R¹ = Me, R² = H, R³ = *o*-Me 3j: R¹ = Me, R² = H, R³ = *p*-F
- 3c: R¹ = Me, R² = H, R³ = *m*-Me 3k: R¹ = Me, R² = H, R³ = *p*-Cl
- 3d: R¹ = Me, R² = H, R³ = *p*-Me 3l: R¹ = Me, R² = H, R³ = 2,4-Me₂
- 3e: R¹ = Me, R² = H, R³ = *p*-Et 3m: R¹ = Et, R² = H, R³ = H
- 3f: R¹ = Me, R² = H, R³ = *p*-ⁿPr 3n: R¹ = ⁿPr, R² = H, R³ = H
- 3g: R¹ = Me, R² = H, R³ = *o*-OMe 3o: R¹ = ⁿPr, R² = H, R³ = H
- 3h: R¹ = Me, R² = H, R³ = *m*-OMe 3p: R¹ = Me, R² = Et, R³ = H



entry	arylalkanols	yield (%)	e.e. (%)
1	3a	91	87
2	3b	86	72
3	3c	91	80
4	3d	85	20
5	3e	85	80
6	3f	86	73
7	3g	85	82
8	3h	91	85
9	3i	97	67
10	3j	89	32
11	3k	95	70
12	3l	87	98
13	3m	89	46
14	3n	98	60
15	3o	70	92
16	3p	67	39
17	3q	89	24
18	3r	93	32
19	3s	75	64
20	3t	65	36

氏 名 小 玉 康 一

II (1) 学術雑誌等に発表した論文A (掲載を決定されたものを含む.)

共著の場合、申請者の役割を記載すること.

(著者、題名、掲載誌名、年月、巻号、頁を記入)

• Yuka Kobayashi, Koichi Kodama, and Kazuhiko Saigo

“Supramolecular Architecture Consisting of an Enantiopure Amine and an Achiral Carboxylic Acid: Application to the Enantioseparation of Racemic Alcohols”

Organic Letters 2004, 6, 17, 2941-2944.

申請者の役割：実験および論文作成

氏 名 小玉 康一

II (2) 学会において申請者が口頭発表もしくはポスター発表した論文
(共同研究者 (全員の氏名)、題名、発表した学会名、場所、年月を記載)

小玉 康一・小林 由佳・西郷 和彦

「酸・塩基化合物によるゲスト化合物の不斉認識機構」

日本化学会第85春季年会 神奈川大学

2005年3月27日