


平成 16 年 3 月 日

氏名 島田 宝宜 

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15年度リサーチ・アシスタント報告書

ふりがな 氏名	しまだ たかよし 島田 宝宜	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 東京大学大学院工学系研究科五号館	
申請時点での 学年	博士課程 1年	
研究題目	光学活性 2-ヒドロキシアリーールアルカン酸の創製と光学分割剤としての応用	
指導教官の所属・氏名	西郷 和彦 教授 東京大学大学院工学系研究科化学生命工学専攻	

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)

・光学活性 2-ヒドロキシアリアルカン酸の創製と光学分割剤としての応用

光学活性体の入手法の一つであるジアステレオマー塩法による光学分割では、ラセミ体に対して高い分割能を有する光学分割剤が必要とされる。しかしながら、その選択については試行錯誤に頼らざるを得ないのが現状である。そこで当研究室では、ジアステレオマー塩法でのキラル識別機構に関する系統的な情報を得ることを目的に研究を行っている。

本研究では、6-methoxy-2-naphthylglycolic acid (1) を設計した。結晶を安定化する要素を満たしており、さらに分子長の長いラセミアミンの分割が可能と期待される。1 を用いて 1-arylethylamine 類の光学分割を系統的に行なった (Table)。その結果、比較対象となる光学分割剤 2-naphthylglycolic acid (2-NGA) と同様に、パラ置換 1-phenylethylamine (entry 3, 5) 及び 2-naphthylethylamine (entry 9) に対して高い分割成績を達成した。さらに、2-NGA では分割成績の低かった 1-phenylethylamine (entry 2, 3) に対して高い分割能を示した。

2-NGA では 1-phenylethylamine (entry 1) に対して、分割剤と被分割物質の分子長に差があるにもかかわらず高分割効率を達成したが、1 では、

オルト位、メタ位、パラ位の位置にかかわらず 1-phenylethylamin にも高分割能を示したことから、分子長の異なるラセミアミンに対する分割能が更に改善された。これは、メトキシ基が分子長をのばすという働きのみならず、柔軟に回転することにより、安定にパッキングすることにも寄与していると考えられる。

次に、分割によって得られた 1-phenylethylamine と 1 の難溶性塩を用いて単結晶を調製し、X 線結晶構造解析を行なった。難溶性塩結晶中では強固なカラム状水素結合ネットワークが形成され、マンデル酸、2-NGA と同様に水酸基の酸素がカラム間をつなぐ水素結合を形成していた。さらに、CH/π相互作用について検討したところ、2-NGA と同様にアミンの芳香環とカルボン酸の持つ芳香環に対して、CH/π相互作用部位があることが明らかとなった。また、メトキシ基は水素結合ネットワークのカラムに関与しておらず、その形成を阻害しないことが明らかとなった。

Table. Optical resolution of 1-arylethylamines

entry	racemic amine	resolving agent	yield (%) ¹	e.e. (%) ²	efficiency ³
1	H	2-NGA	80	88	0.70
		1	80	>80	0.68
2	<i>o</i> -Me	2-NGA	78	7	0.05
		1	70	99	0.69
3	<i>o</i> -OMe	2-NGA		Not Crystallized.	
		1	54	80	0.48
4	<i>m</i> -Me	2-NGA	80	84	0.75
		1	75	96	0.72
5	<i>m</i> -OMe	2-NGA	80	87	0.62
		1	81	81	0.65
6	<i>p</i> -Me	2-NGA	80	94	0.65
		1	70	>90	0.69
7	<i>p</i> -OMe	2-NGA	88	87	0.62
		1	86	86	0.48
8	<i>p</i> -Cl	2-NGA	77	98	0.75
		1	77	97	0.74
9	Ar=2-Naph	2-NGA	73	>90	0.72
		1	70	>90	0.69
10	Ar=6-MeO-2-Naph	2-NGA	95	15	0.14
		1	80	>90	0.68
11	Ar=4-Biph	2-NGA	82	15	0.08
		1	77	29	0.22

1. The recrystallization was performed from EtOH/H₂O or iPrOH at 30°C.
2. Enantiomeric excess (e.e.) was determined by HPLC.
3. Efficiency is the product of yield and e.e.

氏 名 島田宝宜

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)

[1] 島田宝宜, 小林由佳, 西郷和彦

ナフタレン骨格を有する実用的な新規酸性分割剤の開発

日本化学会第 83 春季年会

早稲田大学

2003 年 3 月 18 日~21 日

[1] 島田宝宜, 小林由佳, 西郷和彦

Design of a new acidic resolving agent having a naphthalene skeleton

15th International Symposium on Chirality (ISCD-15)

静岡県コンベンションアーツセンター “グランシップ”

2003 年 10 月 20 日~23 日

氏 名 島田宝宜

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）

無し