


平成 18 年 12 月 22 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 17 年度リサーチ・アシスタント報告書

ふりがな氏名	こたま こういち 小玉 康一	生 年 月 日
所属機関名	東京大学工学系研究科化学生命工学専攻西郷研究室	
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2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	
指導教員の所属・氏名	東京大学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)

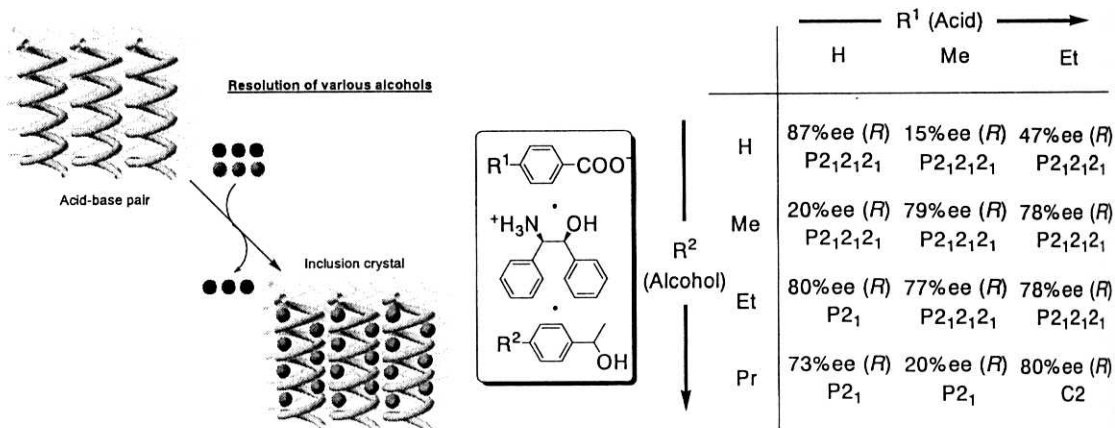
現在、医薬品や合成中間体としての光学活性物質の需要が高まっている。光学活性化合物を得るための方法の一つとして、結晶化を経るラセミ体の光学分割法が知られている。光学分割法の歴史は古く、現在でも工業的に有用な方法として実用化されている。しかしながら、そのキラル識別におけるメカニズム、および適切な光学分割剤の選択指針はいまだ完全に理解されているわけではない。本研究は、酸・塩基対から形成される新規なキラル識別場を構築し、キラル識別機構の解明に寄与すること、および現在多くの分野において精力的に研究が進んでいる超分子化学における分子配列制御への方法論を確立することを目的としている。

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。これを利用し、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、三つの分子種から構成される共晶を形成することを見いだした。さらに、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、最大98%eeという高い立体選択性を示すことがわかった(左下図)。

次に、包接されたアルコールのキラル識別機構を調べるため、X線結晶構造解析によって、得られた三成分結晶の構造を明らかにした。その結果、結晶中において酸・塩基分子は普遍的にらせん状構造体を形成しており、このらせんキラリティーによってアルコールの不斉認識が行われていることがわかった。

また、結晶中でのらせん構造体の配列方向には平行型と反平行型があり、この配列方向がアルコールの不斉認識能に大きな影響を与えるという仮説に基づき、安息香酸の分子長とアルコールの分子長を変化させその相関を調べた。その結果、カルボン酸とアルコールの分子長の差が大きくなるにつれ、らせん配列が反平行型から平行型へと変化することがわかった(右下図)。この結果は、結晶中における分子配列制御に関する新たな知見である。

以上述べたように、適切なカルボン酸を用いることによって、容易にキラル空間の大きさを調節することが可能であり、単純な酸・塩基対のみを利用し、従来のホストにはない魅力的な特徴を有する新規なキラルホスト系の開発を行った。



(左図) 酸・塩基化合物によるアルコールの不斉認識の概念図

(右図) アルコールの不斉認識能および包接結晶の空間群と各分子長の相関

氏 名 小 玉 律 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)

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・アミン塩を利用した三次元空間の設計と応用」
東京大学 COE (化学・材料系) 第2回 合同シンポジウム
東京大学 弥生講堂
2005年6月3日・4日

小玉 康一・小林 由佳・西郷 和彦
「カルボン酸・アミン複合体を用いたアルコール類の不斉認識機構」
シンポジウム モレキュラー・キラリティー2005
千里ライフサイエンスセンター (大阪)
2005年6月7日・8日

Koichi Kodama, Yuka Kobayashi and Kazuhiko Saigo
Chiral Recognition of Alcohols by Complexes Consisting of Carboxylic Acids and Amines
COE 3rd International Symposium - Frontier of Nanochemistry and Nanomaterials-
Takeda Hall, The University of Tokyo
October 3 - 4, 2005