

平成19年2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18年度リサーチ・アシスタント報告書

| | | |
|---------------|-----------------------------|---------|
| ふりがな 氏名 | こたま しょういち 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3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)

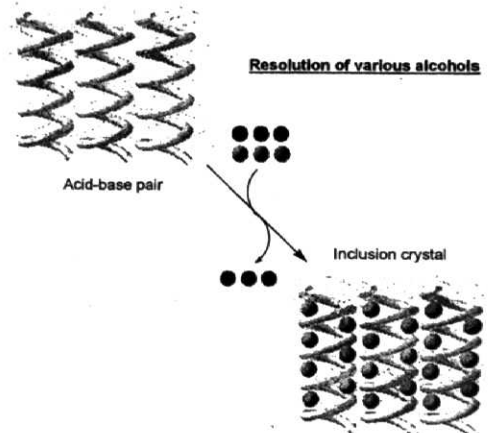
現在、医薬品や合成中間体としての光学活性物質の需要が高まっている。光学活性化合物を得るための方法の一つとして、結晶化を経るラセミ体の光学分割法が知られている。光学分割法の歴史は古く、現在でも工業的に有用な方法として実用化されている。しかしながら、そのキラル識別のメカニズム、および適切な光学分割剤の選択指針はいまだ完全に理解されているわけではない。本研究は、酸・塩基対を用いた新規なキラル識別場を構築し、キラル識別機構の解明に寄与すること、および現在精力的に研究が進んでいる超分子化学における分子配列制御への方法論を確立することを目的としている。

酸・塩基対は、結晶中では水素結合によってらせん状に配列することが知られている。この超分子らせん構造体を利用し、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キラルな1-フェニルエタノール類を包接することによって、三つの分子から構成される包接結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、その光学純度を測定したところ、最大99%ee以上という極めて高い立体選択性を示すことがわかった(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、得られた三成分包接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、らせんキラリティーによってアルコールの不斉認識が達成さ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存在し、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、カルボン酸とアルコールの分子長をそれぞれ変化させ、それらの相関を調べた。その結果、カルボン酸とアルコールの分子長の差が大きい場合には、反平行型ではらせん構造体どうしの間に隙間ができてしまい、らせん配列が平行型へと変換することがわかった。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り、高い機能性を有する材料の設計への応用が期待される。

以上述べたように、適切なカルボン酸・アミン塩を用いることによって、容易にキラルな空間を調製することが可能であり、単純な酸・塩基対を利用し、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。



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)

- Koichi Kodama, Yuka Kobayashi, and Kazuhiko Saigo

“Two-Component Supramolecular Helical Architectures: Creation of Tunable Dissymmetric Cavities for the Inclusion and Chiral Recognition of the Third Components”

Chem. Eur. J., 2007, 13, 2144-2152.

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)

- Koichi Kodama, Yuka Kobayashi and Kazuhiko Saigo
“Enantioselective inclusion of aromatic alcohols by the two-component supramolecular helical architectures”
The 18th International Symposium on Chirality
Busan, Korea
June 25-28, 2006
- Koichi Kodama, Yuka Kobayashi and Kazuhiko Saigo
“Creation of Easily Tunable Two-Component Supramolecular Helical Architectures and Their Application to Enantioseparation of Chiral Alcohols”
The 4th COE 21 International Symposium on Human-Friendly Materials Based on Chemistry: Frontier of Human-Friendly Materials and Processes for Sustainable Society
Tokyo, Japan
October 10-11, 2006
- Koichi Kodama, Yuka Kobayashi and Kazuhiko Saigo
“Creation of Easily Tunable Two-Component Supramolecular Helical Architectures and Their Application to Enantioseparation of Chiral Alcohols”
The 5th International Forum on Chemistry of Functional Organic Chemicals
Tokyo, Japan
November 19-20, 2006