

1,1'-ビナフタレン-2,2'-ジカルボン酸のジアステレオマー法による光学分割 - 再結晶溶媒の誘電率と温度による晶析ジアステレオマーの制御

北本雄一・山根一晃・諸橋直弥・服部徹太郎（東北大院環境）

不斉分子認識においては，認識場が選択的に決定的な役割を果たすことがある。例えば最近，ラセミ体を分割剤を用いて2つのジアステレオマー塩に導き，再結晶により光学分割するジアステレオマー塩法において，溶媒の誘電率 (ϵ) により優先して晶析するジアステレオマー塩が変化する誘電率制御分割 (DCR) 現象がみられる光学分割系がいくつか報告された^{1,2}。我々は，DCR 現象が発現する機構を解明し，不斉合成や速度分割に応用することを目的として研究に着手した。本発表では，1,1'-ビナフタレン-2,2'-ジカルボン酸をジアステレオマーアミド ($RS_{a,S}$)-1 に誘導して再結晶で光学分割する際にも DCR 現象が起こることを見出し³，その詳細を調べたので報告する。

($RS_{a,S}$)-1 を種々の溶媒から再結晶すると，塩化メチレン，アセトン，アセトニトリルからは溶媒分子を包接した ($S_{a,S}$)-1-solvent が，2-プロパノールなどからは溶媒分子を包接しない ($R_{a,S}$)-1 が，それぞれ選択的に晶析する。そこで，($RS_{a,S}$)-1 を ϵ の異なる3成分混合溶媒から再結晶し，晶析する1の de% の誘電率依存性について調べた。混合溶媒は，($S_{a,S}$)-1 が包接する溶媒 25 vol% と包接しない2種類の溶媒 75 vol% から調製し， ϵ は包接しない2成分の混合比を変化させて調節した。いずれの混合溶媒系においても，晶析する1の de% は ϵ の上昇に伴い急激に変化し， ϵ の低い溶媒からは ($S_{a,S}$)-1-solvent が， ϵ が上昇するにつれて ($R_{a,S}$)-1 が高選択的に得られた (Figs. 1, 2)。また，塩化メチレンを含む混合溶媒からは，さらに ϵ を高くすると，再び ($S_{a,S}$)-1-CH₂Cl₂ が選択的に晶析した (Fig. 2)。この DCR 現象の機構を解明するために，¹H NMR を用いて1の化学シフトの誘電率依存性を調べてみると，溶媒の誘電率により1の会合状態が変化し，これに応じて晶析するジアステレオマーが変わっていることを強く示唆する結果が得られた。そこで，会合状態の温度による変化を期待して，より高温で再結晶したところ，晶析する1の de% の誘電率依存性に変化がみられた (Fig. 2)。

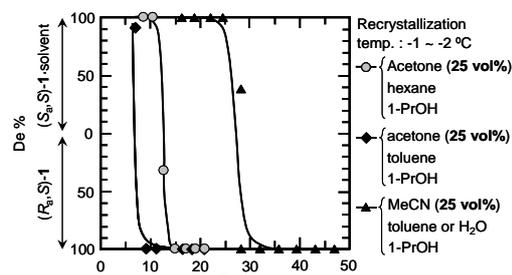
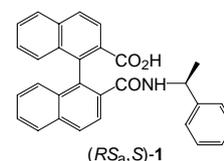


Figure 1 Dependence of de% of deposited amide 1 on the dielectric constant of solvent.

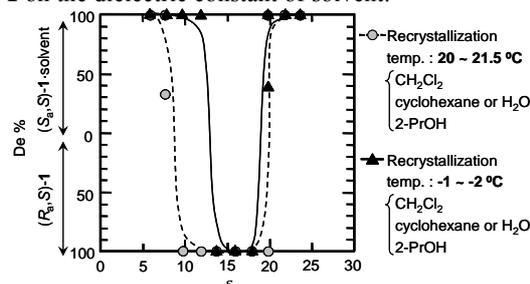


Figure 2 Dependence of de% of deposited amide 1 on the dielectric constant of solvent and recrystallization temperature.

ていることを強く示唆する結果が得られた。そこで，会合状態の温度による変化を期待して，より高温で再結晶したところ，晶析する1の de% の誘電率依存性に変化がみられた (Fig. 2)。

1) Sakai, K.; Sakurai, R.; Hirayama, N. *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 1073. 2) 北本雄一; 服部徹太郎 *化学* **2009**, *64*(4), 68. 3) Kato, Y.; Kitamoto, Y.; Morohashi, N.; Kuruma, Y.; Oi, S.; Sakai, S.; Hattori, T. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 1998.