

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)。

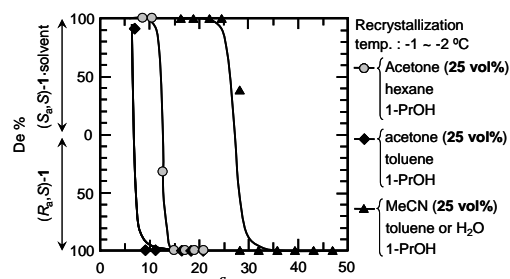
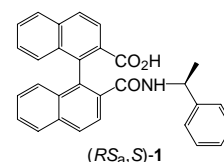


Figure 1 Dependence of de% of deposited amide 1 on the dielectric constant of solvent.

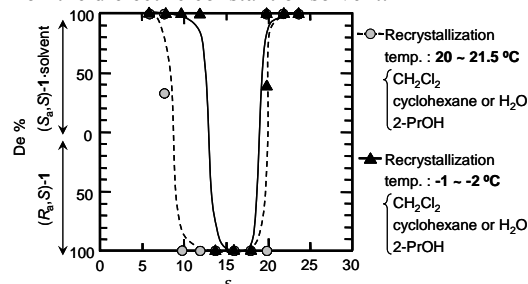


Figure 2 Dependence of de% of deposited amide 1 on the dielectric constant of solvent and recrystallization temperature.

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.