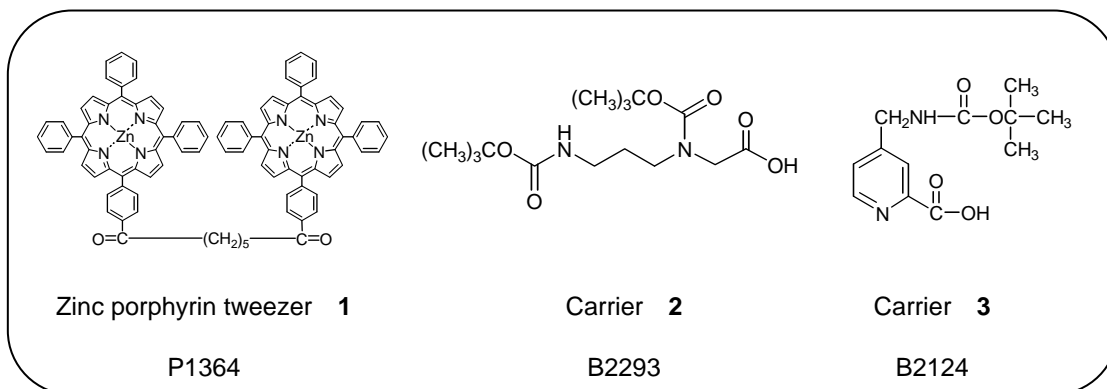


絶対配置決定のための有用な試薬

—CD 励起子キラリティー法—

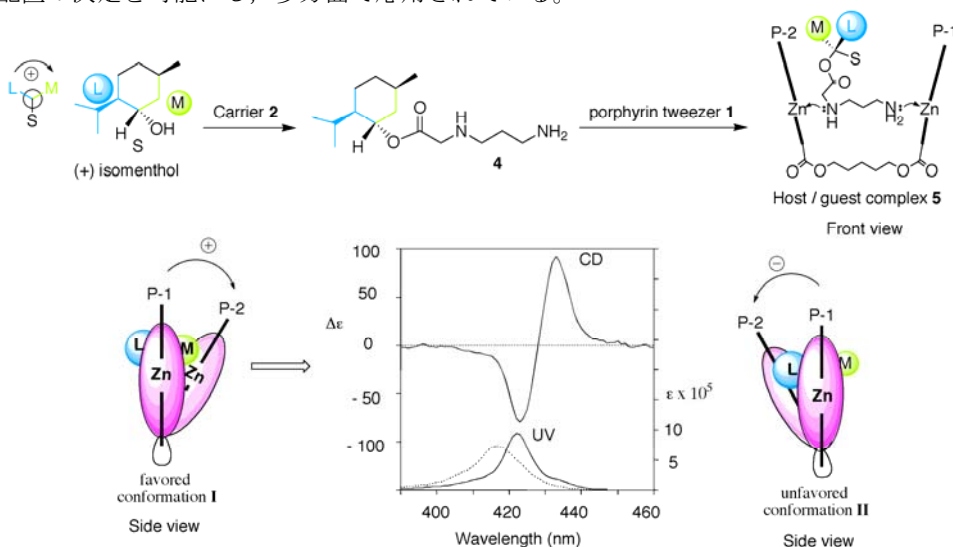
Powerful Reagents

for Absolute Configurational Assignments of Single Stereogenic Center
by Circular Dichroic Exciton Chirality Method



円偏光二色性(CD)励起子キラリティー法は X 線結晶構造解析と並び、非経験的にキラル化合物の絶対配置を決定できる方法として広く利用されている¹⁾。この方法は分子内に存在する2つあるいはそれ以上の発色団間の励起子相互作用に基づくため、測定対象化合物はジオール、ジアミンなどのように発色団導入に必要な官能基が2つ以上存在する化合物に限られている。近年、中西らは、アキラルビス亜鉛ポルフィリンホスト**1**とキラルジアミンゲストから成る錯体のCDから、キラルジアミンの絶対配置を決定する方法を報告している²⁾。この新しい方法はモノアルコールやモノアミンのようなキラル化合物の絶対配置の決定を可能にし、多方面で応用されている。

例えば、(+)-イソメントールのようなモノアルコールを三官能キャリアー**2**で誘導体化して二座配位子**4**とした後、ビス亜鉛ポルフィリン**1**を加える。これにより、2つの亜鉛ポルフィリン環が二座配位子**4**を挟み込んだ1:1のキラル錯体**5**を形成する³⁻⁴⁾。この時、2つのポルフィリンの内、キラル中心により近くに位置するポルフィリン環(P-2)は、嵩高い置換基である



Keywords : Circular Dichroic Exciton Chirality Method, CD spectrum,
Absolute Configuration Assignment of monoalcohols and monoamines

2008. Sep., A-1091

掲載されている内容は予告なく変更される場合があります。あらかじめご了承ください。



L 基の立体障害を避けるために、M 基の側から近づき、2 つポルフィリン環は一定の方向にねじれを生じる。そのため、CD スペクトルを測定することにより、キラルアルコールの絶対配置を決定することができる。正の CD が観測された場合は、モノアルコールの Newman 投影式は背後に水酸基を置き、時計回りに L, M, S (大, 中, 小) 基の配置を示す。負の CD が観測された場合はその逆に配置することで絶対配置が決定できる。キャリアー**3** を利用することでモノアミンの絶対配置決定が容易に行える⁵⁾。L, M, S 基の配置はほとんどの場合、配座エネルギー(A 値)に基づいているが⁶⁾、場合によっては、電子的因子や水素結合も考慮する必要がある³⁻⁴⁾。

この測定法は極めて高感度で、数マイクログラムの試料量で正確な CD スペクトルを観測することができる。また、幅広いタイプのモノアルコールやモノアミンに応用することができ、多方面での利用が期待されている。

P1364	Pentamethylene Bis[4-(10,15,20-triphenylporphin-5-yl)benzoate]-dizinc(II)	(1)	10mg	100mg
B2293	<i>N-tert</i> -Butoxycarbonyl- <i>N</i> -[3-(<i>tert</i> -butoxycarbonylamino)propyl]-glycine	(2)		200mg
B2124	4-[(<i>tert</i> -Butoxycarbonylamino)methyl]pyridine-2-carboxylic Acid	(3)	100mg	1g

文献

- 1) Berova, N.; Nakanishi, K. *In Circular Dichroism. Principles and Applications*; Berova, N., Nakanishi, K., Woody, R. W., Eds.; Wiley-VCH: New York City, 2000; pp 337.
- 2) Huang, X. F.; Rickman, B. H.; Borhan, B.; Berova, N.; Nakanishi, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 6185.
- 3) Kurtan, T.; Nesnas, N.; Li, Y. Q.; Huang, X. F.; Nakanishi, K.; Berova, N. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 5962.
- 4) Kurtan, T.; Nesnas, N.; Koehn, F. E.; Li, Y. Q.; Nakanishi, K.; Berova, N. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 5974.
- 5) Huang, X. F.; Borhan, B.; Rickman, B. H.; Nakanishi, K.; Berova, N. *Chem.-Eur. J.*, **2000**, *6*, 216.
- 6) Eliel, E. L.; Wilen, S. H. *Stereochemistry of Organic Compounds*; Wiley-VCH: New York City, 1994, pp696.