

アミノニトリルおよびシアノヒドリンの昇華による不斉増幅(2): 共晶点と昇華挙動に関する研究

(東理大理) ○井上 拓実・青西 梨紗・川崎 常臣

Chiral amplification of aminonitriles and cyanohydrins by the sublimations (*Department of Applied Chemistry, Tokyo University of Science*) ○Takumi Inoue, Risa Aonishi, Tsunemi Kawasaki

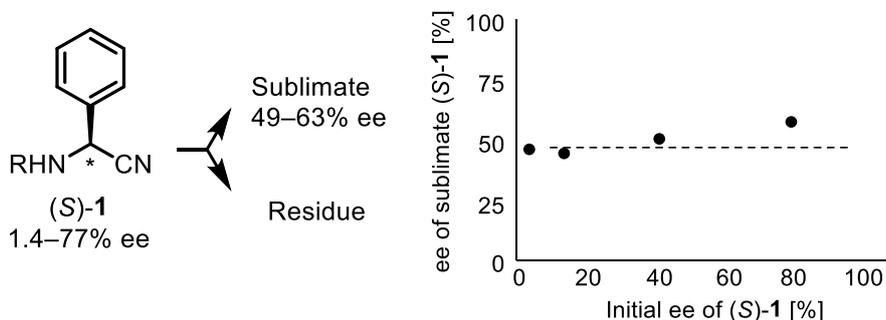
Aminonitriles and cyanohydrins are chiral intermediates for abiotic synthesis of amino acids and hydroxy acids. On the other hand, self-disproportionation of enantiomer (SDE) is a fundamental phenomenon that enhances the enantioenrichment of chiral compounds.¹⁾ Here we report that the sublimation of aminonitriles and cyanohydrins occurs at compositions close to their eutectic compositions.²⁾

The eutectic composition of aminonitrile **1**, which forms racemic compound, is *ca.* 50% ee. When (*S*)-**1** with 1.4% ee was sublimed under reduced pressure while heating, we successfully obtained sublimates with amplified 49% ee. Furthermore, while the initial ee of compound **1** varied (1.4-77% ee), the ee of the sublimate **1** showed values close to the eutectic composition (49-63% ee).

Keywords : Sublimation; Eutectic point; Aminonitrile; Cyanohydrin; Amplification of ee

アミノニトリルとシアノヒドリンは、アミノ酸およびヒドロキシ酸のキラルな合成中間体である。一方、エナンチオマーの自己不均化 (SDE) は、キラル化合物の鏡像体過剰率に変化をもたらす現象の本質である。本研究では、アミノニトリル、およびシアノヒドリンが共晶組成付近で昇華することを見出したので報告する。

ラセミ化合物を形成するアミノニトリル **1** の共晶組成が約 50% eeであることを融点測定により確認した。1.4% ee の(*S*)-**1** を減圧下で加熱しながら昇華すると、不斉増幅した(*S*)-**1** (49% ee) を得た。また、用いる **1** の鏡像体過剰率を変化させたところ、昇華物の鏡像体過剰率は共晶組成付近の値となった。アミノ酸などのキラル中間体の不斉増幅を明らかにした本研究は、不斉の起源研究として興味深い。



- Han, J.; Kitagawa, O.; Wzorek, A.; Klika, K. D.; Soloshonok, V. A. *Chem. Sci.*, **2018**, 9, 1718.
- Bellec, A.; Guillemin, J.-C. *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 1482.