

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-220392
(P2001-220392A)

(43) 公開日 平成13年8月14日 (2001.8.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 7 D 487/22		C 0 7 D 487/22	
C 0 7 C 33/22		C 0 7 C 33/22	
211/35		211/35	
C 0 7 F 3/06		C 0 7 F 3/06	
G 0 1 N 21/19		G 0 1 N 21/19	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-367251(P2000-367251)	(71) 出願人	396020800 科学技術振興事業団 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(22) 出願日	平成12年12月1日(2000.12.1)	(72) 発明者	井上 佳久 大阪府豊中市東泉丘4-3-5-1308
(31) 優先権主張番号	特願平11-345538	(72) 発明者	ピクトル・ボロフコフ 大阪府豊中市上新田4-8 朝日プラザ千 里C-212
(32) 優先日	平成11年12月3日(1999.12.3)	(72) 発明者	ユハ・リントゥルオト 大阪府大阪市東淀川区東中島1-10-18ザ 29-73
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	100065215 弁理士 三枝 英二

(54) 【発明の名称】 キラル化合物の絶対配置の決定方法

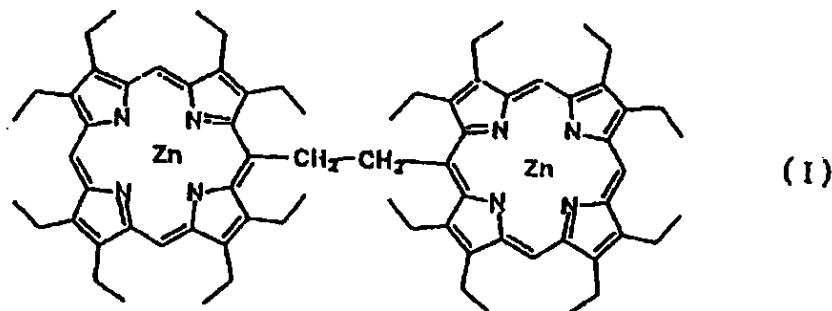
(57) 【要約】

【課題】 結合している塩基性基の種類が広範囲のキラル化合物の絶対配置を精度よく、しかも簡単に決定することのできる、汎用的な、新しいキラル化合物の絶対配置の決定方法を提供する。

【解決手段】 本発明は、炭素鎖で架橋されたポルフィリン2量体の構造を有し、該2量体構造の一方のポルフィリン環の炭素鎖による架橋位置の炭素からポルフィリン環の外周に沿って二つ目の炭素の少くとも一方にエチル基以上にバルキーな置換基を持つ金属ポルフィリンに、該金属ポルフィリンの2量体構造の他方のポルフィリン環の金属に配位可能な塩基性基が結合した不斉炭素または該塩基性基が結合した炭素原子の隣接位置に不斉炭素を有するキラル化合物を配位させ、円二色性分光光度分析によりコットン効果の符号から前記キラル化合物の絶対配置を決定する方法に係る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】炭素鎖で架橋されたポルフィリン2量体の構造を有し、2量体構造の一方のポルフィリン環の炭素鎖による架橋位置の炭素からポルフィリン環の外周に沿って二つ目の炭素の少くとも一方にエチル基以上にバルキーな置換基を持つ金属ポルフィリンに、該金属ポルフィリンの2量体構造の他方のポルフィリン環の金属に配位可能な塩基性基が結合した不斉炭素または該塩基性基が結合した炭素原子の隣接位置に不斉炭素を有するキラル化合物を配位させ、円二色性分光光度分析によりコットン効果の符号から前記キラル化合物の不斉炭素の絶対配置を決定することを特徴とするキラル化合物の絶対配



で表わされるものである請求項1ないし3のいずれかの決定方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、キラル化合物の絶対配置の決定方法に関する。

【0002】

【従来技術】従来より、円二色性(CD)分光光度分析により把握される誘導コットン効果によって外部リガンドの絶対配置を決定することが試みられている。たとえば以下のような報告がなされている。

【0003】(1) J. Am. Chem. Soc., 1997, 119, 6345-6359, E. ヤシマ、T. マツシマ及びY. オカモトは、キラル化合物の存在下でらせん構造をとる高分子について、リガンド(キラル化合物)によって誘起される円二色性のコットン効果の符号と、リガンドの絶対配置の間により相関があることを見出ししている。

【0004】しかし、らせん構造の誘起は、高分子側鎖のカルボキシレート基とリガンドのアンモニウム基の間のイオン対形成に由来するので、この方法は、一般モノアミン、アミノアルコールには適用できるがアルコールには適用不可能である。

【0005】(2) J. Am. Chem. Soc., 1998, 120, 6185-6186, X. Huang, B. H. Rickmann, B. Borhan, N. Berova, K. ナカニシでは、長い架橋鎖でむすばれたポルフィリン二量体におけるキラルなリガンド

置の決定方法。

【請求項2】エチル基以上にバルキーな置換基は、1)炭素数2以上の炭化水素基、2)含酸素置換基、3)含窒素置換基、4)ハロゲン原子または5)ハロゲン化炭化水素基である請求項1の決定方法。

【請求項3】キラル化合物は、1)一級アミン類、2)二級アミン類、3)一級ジアミン類、4)二級ジアミン類、5)モノアルコール類または6)アミノアルコール類である請求項1の決定方法。

【請求項4】金属ポルフィリンは次式(I)

【化1】

による円二色性の誘起を報告している。コットン効果の符号とリガンドの絶対配置の間に相関があるが、この系では、一分子のリガンドが同時に二つのポルフィリン単位に配位することによって初めて円二色性が誘起されるので、適用可能な化合物は、ジアミンやアミノアルコールなど二官能性の化合物に限られている。

【0006】(3) Bull. Chem. Soc., Jpn., 1998, 71, 1117-1123, M. タケウチ, T. イマダ, S. シンカイでは、フェニルポロン酸単位を有するポルフィリン二量体が各種の糖の存在下で円二色性を示すことを報告している。

【0007】この方法は、ポロン酸との間に結合を作るポリオール(多価アルコール)にのみ適用可能であり、しかも、特定の(一つの)不斉中心のまわりの絶対配置を直接決めうる方法ではない。

【0008】(4) J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1999, 11-12, H. ツクベ, M. ホソクボ, M. ワダ, S. シノダ, H. タミアキでは、ランタニドのトリス(-ジケトナト)錯体がキラルなアミノアルコールの存在下で円二色性を示すことを明らかにした。しかしこの系では、モノアミン、モノアルコールはキラリティーを誘起しない。

【0009】(5) Org. Lett., 1999, 1, 861-864, S. Zahn, J. W. Canaryでは、アミノ酸およびアミノアルコールの絶対配置が銅錯体の円二色性によって決定できることを明らかにした。

【0010】だが、この方法は、銅に、二座配位可能な

アミノ酸やアミノアルコールにのみ適用可能で、モノアミンやモノアルコールには適用できない。

【0011】以上のように、これまでは、モノアルコールを含む広範囲の塩基性基を有するキラル化合物の絶対配置の決定法については報告されていない。

【0012】また、キラル化合物の絶対配置の決定方法としては、X線回折法が知られているが、これは結晶性のものに限られるという限定がある。

【0013】

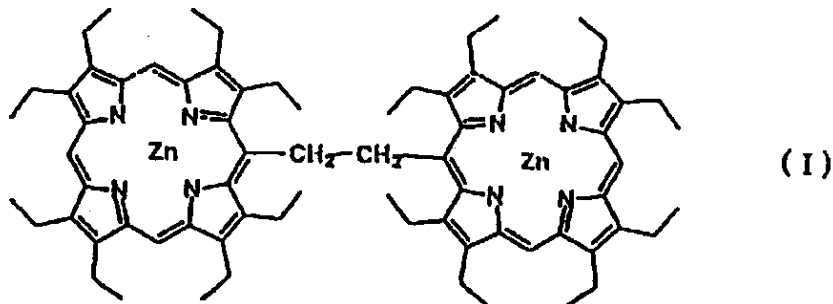
【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記の従来技術の限界と問題点を克服し、結合している塩基性基の種類が広範囲のキラル化合物の絶対配置を、精度よく、しかも簡単に決定することのできる、汎用的な、新しいキラル化合物の絶対配置の決定方法を提供することを主な目的としている。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者は、これら従来技術の問題に鑑み、鋭意研究を重ねた結果、特定方法を採用することにより上記目的を達成できることを見出し、ついに本発明を完成するに至った。

【0015】すなわち、本発明は、下記のキラル化合物の絶対配置の決定方法に係るものである。

【0016】1. 炭素鎖で架橋されたポルフィリン2量



{ μ {5,5'-(エタン-1,2ジイル)ビス[2,3,7,8,12,13,17,18-オクタエチル-21H,23H-ポルフィリナート](4-)} - κ N²¹, κ N²², κ N²³, κ N²⁴, κ N^{21'}, κ N^{22'}, κ N^{23'}, κ N^{24'}} } 二重結

【0021】で表わされるものである上記第1項ないし第3項のいずれかの決定方法。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明においては、前記のとおり円二色性(CD)分光光度分析法が適用されることになるが、この分析では、誘導コトロン効果の符号は外部リガンドの不斉炭素の絶対配置によって決まることになる。CDエキシトン・キラリティー法(Harada, N.; Nakanishi, K.; Circular Dichroic Spectroscopy - Excitation coupling in Organic Stereochemistry; University Science Books; Mill Valley, 1983.; Nakanishi, K.; Ber

体の構造を有し、2量体構造の一方のポルフィリン環の炭素鎖による架橋位置の炭素からポルフィリン環の外周に沿って二つ目の炭素の少くとも一方にエチル基以上にバルキーな置換基を持つ金属ポルフィリンに、該金属ポルフィリンの2量体構造の他方のポルフィリン環の金属に配位可能な塩基性基が結合した不斉炭素または該塩基性基が結合した炭素原子の隣接位置に不斉炭素を有するキラル化合物を配位させ、円二色性分光光度分析によりコトロン効果の符号から前記キラル化合物の不斉炭素の絶対配置を決定することを特徴とするキラル化合物の絶対配置の決定方法。

【0017】2. エチル基以上にバルキーな置換基は、1) 炭素数2以上の炭化水素基、2) 含酸素置換基、3) 含窒素置換基、4) ハロゲン原子または5) ハロゲン化炭化水素基である上記第1項の決定方法。

【0018】3. キラル化合物は、1) 一級アミン類、2) 二級アミン類、3) 一級ジアミン類、4) 二級ジアミン類、5) モノアルコール類または6) アミノアルコール類である上記第1項の決定方法。

【0019】4. 金属ポルフィリンは次式(I)

【0020】

【化2】

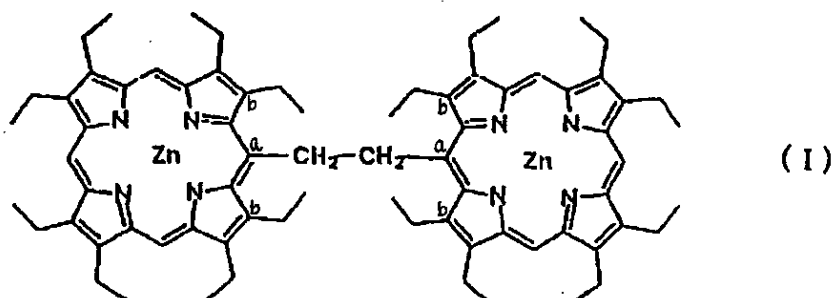
ova, N. In Circular Dichroism; Principles and Applications; Woody, R., Ed; VCH Publishers; New York, 1994; pp 361-398)によれば、二つの相互に作用する電子遷移モーメントが右回りに並ぶと正のキラリティーを創出し、左回りに並ぶと負のキラリティーとなる。

【0023】本発明は、配位子としてのキラル化合物の不斉炭素の絶対配置(R体かS体か)とコトロン効果の符号との間には一定の対応関係があるとの知見に基づいて完成された。

【0024】この絶対配置の決定についてより原理的に、次式(I)

【0025】

【化3】



{ μ {5,5'-(エタン-1,2ジイル)ビス[2,3,7,8,12,13,17,18-オクタエチル-21H,23H-ポルフィリナート](4-)} - κ N²¹, κ N²², κ N²³, κ N²⁴, κ N^{21'}, κ N^{22'}, κ N^{23'}, κ N^{24'}} } 二亜鉛

【0026】で表わされる亜鉛ポルフィリンの場合を例にして説明する。

【0027】この亜鉛ポルフィリンは、2量体構造の一方のポルフィリン環のエチレン架橋鎖(-CH₂-CH₂-)による架橋位置の炭素原子(a)からポルフィリン環の外周に沿って二つ目の炭素原子(b)(b)の双方にエチル基(-CH₂CH₃)を有するものである。

【0028】もちろん、本発明では、上記エチレン架橋鎖の部位に各種の炭素数のアルキレン鎖等の炭素鎖(好

ましくは炭素数2~3の炭素鎖)を有し、しかもポルフィリン環に結合しているエチル基の部位(b)(b)の少なくとも一方にバルキーな置換基を有する金属ポルフィリンも適宜使用することができる。

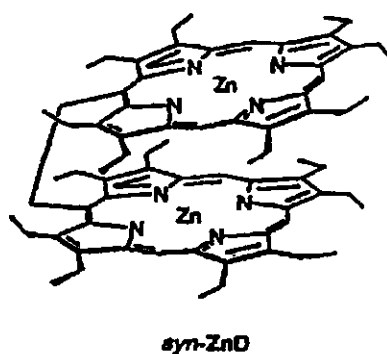
【0029】本発明者らは、上記のような亜鉛オクタエチルポルフィリンダイマー(ZnD)が、たとえば次式のような、アルコールやアミン

【0030】

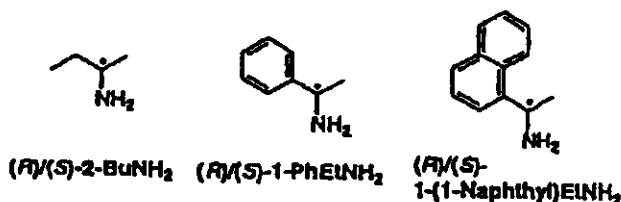
【化4】

キラル ゲスト

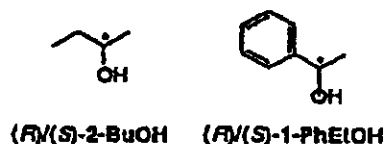
アキラル ホスト



アミン類



アルコール類



【0031】の配位によってsyn型からanti型のコンホメーション変化を示すことを見出していた。

【0032】そして、新たに、キラルなアルコールやアミンが配位すると、anti型のコンホマーに不斉が誘起され、図1に示すような円二色性を示すようになることを見いだした。不斉誘起の機構は、図2のように説明される。すなわち、配位子の炭素に結合するもっとも大きな置換基(X)と、ポルフィリンのエチル基(Et)の間に立体障害が働くことによって、ポルフィリンの配向にねじれが生じ、ポルフィリン間の励起子相互作用

に基づく円二色性があらわれるものと理解できる。

【0033】配位子の絶対配置(R体かS体か)とコットン効果の符号との関係については、たとえば表1に示すことができる。この表1を見ると、アミノ基、あるいはヒドロキシ基の炭素のまわりの立体配置とコットン効果の符号の間に、一定の対応関係があることがわかる。図1にも示すように、より短波長側のピークが第二コットン効果、より長波長側のピークが第一コットン効果を示す。各ピークの符号は正の場合と負の場合がある。例えば、図1の1-フェニルエチルアミンの場合に

は、絶対配置が (R) であれば、第二コットン効果の符号は正、第一コットン効果の符号は負となり、絶対配置が (S) であれば、これらの符号は逆になる。すなわち、第一コットン効果の符号が正の場合はキラル化合物の絶対配置は (S) となる。これに対し、第一コットン効果の符号が負である場合は (R) となる。表 1 は、多くのキラル化合物についてこの対応関係が成立すること

表 1

キラルアミン類とアルコール類の絶対配置の帰属			
リガンド	絶対配置と リガンド符号	第二コットン (B ₁ 遷移)	第一コットン (B ₂ 遷移)
2-ブタノール	(R)-(-)	+	-
	(S)-(+)	-	+
1-フェニルエタノール	(R)-(+)	+	-
	(S)-(-)	-	+
2-ブチルアミン	(R)-(-)	+	-
	(S)-(+)	-	+
1-フェニルエチルアミン	(R)-(+)	+	-
	(S)-(-)	-	+
1-(1-ナフチル)エチルアミン	(R)-(+)	+	-
	(S)-(-)	-	+
1,2-ジアミノシクロヘキサン	(1R,2R)-(-)	+	-
1-アミノ-2-プロパノール	(R)-(-)	+	-
	(S)-(+)	-	+
2-アミノ-4-メチル-1-ペンタノール	(R)-(-)	+	-
	(S)-(+)	-	+
1-シクロヘキシルエチルアミン	(R)-(-)	+	-
	(S)-(+)	-	+
N-メチル-1-フェニルエチルアミン	(R)-(+)	+	-
	(S)-(-)	-	+
2-メチル-1-ブチルアミン	(S)-(-)	-	+
ボルニルアミン	(1R,2S)-(+)	-	+
1,2-ジフェニルエチレンジアミン	(1R,2R)-(+)	+	-
	(1S,2S)-(-)	-	+

を示す。このことによって、キラリティーの誘導に関する上記の推定機構が正しいことが証明されると同時に、絶対配置不明の化合物の絶対配置を決定することができる。

【0034】

【表1】

【0035】なお、表 1 において、B₁ 遷移とは、吸収帯が B バンドとなる二つのポルフィリン環のモーメントが共にポルフィリン環を結合する方向にある場合の遷移であり、B₂ 遷移とは、前記モーメントが共にポルフィリン環を結合する方向とは垂直の方向にある場合の遷移である (図 3 実線参照)。キラルなポルフィリン二量体では、B₁ 遷移及び B₂ 遷移のいずれの場合も、アキラルな場合に比べて、一方の環のモーメントの方向は他方のモーメントの方向に対し、若干ずれることになる (図 3 点線参照)。

【0036】本発明においては、以上の亜鉛ポルフィリンの例にみられるように、キラル化合物の不斉炭素の絶対配置を決定することが可能である。

【0037】金属ポルフィリンについては、本発明の方法においては、炭素鎖で架橋されたポルフィリン 2 量体の構造を有し、この 2 量体構造の一方のポルフィリン環の炭素鎖による架橋位置の炭素 (すなわち、架橋炭素鎖に結合したポルフィリン環上の炭素原子) からポルフィリン環の外周に沿って二つ目の炭素の少くとも一方にエチル基以上にバルキーな置換基を持っている。

【0038】エチル基以上にバルキーな置換基とは、エチル基と同等もしくはそれ以上に嵩の大きな置換基であることを意味する。このような、エチル基以上にバルキーな置換基としては、たとえば1)エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数2以上の炭化水素基、2)エステル基(メチルエステル基、エチルエステル基等)、カルボキシメチル基等の含酸素置換基、3)アミノ基、アミド基、2-アミノエチル基等の含窒素置換基、4)-Cl、-Br、-F等のハロゲン原子、5)塩化エチル基等のハロゲン化炭化水素基などが挙げられる。金属ポルフィリンに結合する上記置換基は、互いに同一又は異なっているとしても良い。

【0039】金属ポルフィリンとしては各種ポルフィリンの金属化合物が考慮されるが、この場合の金属は6配位の金属であれば任意のものでよい。たとえば、亜鉛の他に、Fe, Mn, Ru等が例示される。二量体構造の2つの金属は互いに同一又は相異なっているとしても良い。

【0040】本発明で用いる金属ポルフィリン自体は、公知の製法(例えば、特開平11-255790号)に従って合成することができる。本発明では、特に、前記の亜鉛ポルフィリンを好適に用いることができる。

【0041】一方、本発明の方法により絶対配置が決定されるキラル化合物は、基本的には、前記の金属ポルフィリンの2量体構造において、エチル基以上にバルキーな置換基を有する一方のポルフィリン環に結合する他方のポルフィリン環の金属に配位可能な塩基性基が結合した不斉炭素または該塩基性基が結合した炭素原子の隣接位置に不斉炭素(すなわち、塩基性基が結合した炭素原子に結合した不斉炭素)を有する化合物である。

【0042】この場合の塩基性基としては、代表的には、アミノ基、ヒドロキシル基等が例示される。より具体的には、本発明の方法により絶対配置が決定され得るキラル化合物は、金属ポルフィリンとリガンドを形成するキラル化合物であって、たとえば代表的には、1)一級アミン類、2)二級アミン類、3)一級ジアミン類、4)二級ジアミン類、5)モノアルコール類、6)アミノアルコール類等が挙げられる。

【0043】ここで、たとえば表1に示した2-ブタノール以下のN-メチル-1-フェニルエチルアミンまでの化合物が、前記のポルフィリン環の金属に配位可能な塩基性基が結合した不斉炭素を有するキラル化合物に相当する。また、2-メチル-1-ブチルアミンは、配位可能な塩基性基が結合した炭素原子の隣接位置に不斉炭素を有するキラル化合物に相当する。表1にも示したボルニルアミン、ジアミン等のような不斉炭素を2以上有する化合物では、金属ポルフィリンの金属に配位しているアミノ基が結合している不斉炭素の絶対配置が決定される。

【0044】本発明においては、前記の金属ポルフィリンと、この金属ポルフィリンに対してリガンドを形成し

うる前記のキラル化合物との配位が好ましくは非リガンド形成性溶媒中で行われ、その配位した状態において、CD分光光度分析が行われる。

【0045】すなわち、金属ポルフィリンとリガンド形成しうる各種のキラル化合物の絶対配置を決定する本発明の新しい方法は、円二色性(CD)分光光度分析法を用いて、キラル化合物と金属ポルフィリンとを非リガンド形成性の溶媒中に一緒に混合した状態で分析する。この方法によると、キラル化合物を特殊な修飾化合物に誘導することなしに、直接的に絶対配置を観測することが可能になり、リガンド形成基が直結している炭素原子又はその隣の炭素原子のキラリティーを決定することができる。

【0046】非リガンド形成性の溶媒としては、例えばクロロホルム(CHCl_3)、二塩化メタン(CH_2Cl_2)、二塩化エタン($\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$)、四塩化エタン($\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$)、四塩化炭素(CCl_4)等のハロゲン化脂肪族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素がその代表的なものとして挙げられる。

【0047】本発明の方法においては、CD分光光度分析に際しての試料調製は、たとえば次のように行うことができる。

【0048】すなわち、キラル化合物及び金属ポルフィリンを前記溶媒に溶解させる。キラル化合物及び金属ポルフィリンの濃度は限定的ではない。キラル化合物の濃度は通常 10^{-4} モル/l以上とすれば良い。また、金属ポルフィリンの濃度は通常 10^{-6} モル/l以上とすれば良い。これらの範囲内で用いる溶媒の種類等に応じて適宜設定すれば良い。

【0049】充分なコットン効果の観測に必要な最低の濃度としては、前記の式(I)の金属ポルフィリンの場合には、一級非環状モノアミン類で約 10^{-3} モル/l、芳香族の環状モノアミン類で約 10^{-4} モル/l、第二級アミン類で約 10^{-4} モル/l、ジアミン類で約 10^{-3} モル/l、アミノアルコール類で約 10^{-3} モル/lとするのが好ましく、モノアルコール類では充分なコットン効果を示す最低濃度としては約 10^{-1} モル/lで温度が -80 とするのが好ましい。

【0050】より具体的には、次のケース1~5の場合として例示することができる。

【0051】<ケース1>第一級モノアミン類の絶対キラリティーは、そのクロロホルム、二塩化メタン、四塩化炭素、四塩化エタン、ヘキサンまたはヘプタン中での最低濃度が約 10^{-4} 乃至 10^{-3} モル/lに調製され、前記の式(I)の金属ポルフィリンの濃度が約 10^{-6} モル/lである場合に好ましく解明できる。この場合の第一級モノアミン類としては、たとえば、2-ブチルアミン、1-フェニルエチルアミン、1-(1-ナフチル)エチルアミン、1-シクロヘキシルエチルアミン、2-

メチル-1-ブチルアミン、〔エンド-(1R)-1,7,7-トリメチルビシクロ〔2,2,1〕ヘプタン-2-アミン〕等が挙げられる。

【0052】<ケース2>第二級モノアミン類の絶対キラリティーは、そのクロロホルム、二塩化メタン、四塩化炭素、四塩化エタン、ヘキサンまたはヘプタン中での最低濃度が約 10^{-4} モル/lに調製され、前記の式(I)の金属ポルフィリンの濃度が約 10^{-6} モル/lの場合に好ましく解明できる。この場合の第二級モノアミン類としては、たとえばN-メチル-1-フェニルエチルアミン等が挙げられる。

【0053】<ケース3>ジアミン類の絶対キラリティーは、そのクロロホルム、二塩化メタン、四塩化炭素、四塩化エタン、ヘキサンまたはヘプタン中での最低濃度が約 10^{-3} モル/lに調製され、前記の式(I)の金属ポルフィリンの濃度が約 10^{-6} モル/lの場合に好ましく解明できる。この場合のジアミン類としては、たとえば1,2-ジフェニルエチレンジアミン、1,2-ジアミノシクロヘキサン等が挙げられる。

【0054】<ケース4>アミノアルコール類の絶対キラリティーは、そのクロロホルム、二塩化メタン、四塩化炭素、四塩化エタン、ヘキサン、又はヘプタン中での最低濃度が約 10^{-3} モル/lに調製され、前記の式(I)の金属ポルフィリンの濃度が約 10^{-6} モル/lの場合に好ましく解明できる。この場合のアミノアルコール類としては、たとえば1-アミノ-2-プロパノール、2-アミノ-4-メチル-1-ペンタノール等が挙げられる。

【0055】<ケース5>モノアルコール類の絶対キラリティーは、その二塩化メタンまたはヘキサン中での最低濃度が約 10^{-1} モル/lに調製され、前記の式(I)の金属ポルフィリンの濃度が -80 で約 10^{-6} モル/lの場合に好ましく解明できる。その場合のモノアルコール類としては、たとえば2-ブタノール、1-フェニルエタノール等が挙げられる。

【0056】本発明によって、結合している塩基性基の種類が広範囲のキラル化合物の絶対配置、すなわち、配位可能な塩基性基が結合した不斉炭素または該塩基性基が結合した炭素原子の隣接位置に不斉炭素を有するキラル化合物の絶対配置を精度よく、しかも簡単に決定することが可能となる。より具体的には、たとえば以下のような優れた効果が奏せられることになる。

【0057】① 各種の光学活性化合物の絶対キラリティーを直接観測することができる。

【0058】② 金属ポルフィリンは μ g、キラル化合物はアミン類なら μ g、アルコール類ならmgの極く少量の試料で済む。

【0059】③ 化学変化が起こらないため、試料は必要に応じて容易に回収できる。

【0060】④ 絶対キラリティーの測定は非常に速

い。試料調製とCDスペクトル測定は10分以内に終わる。

【0061】⑤ コットン効果の検出は400~450nmで通常なされるが、大抵のキラル化合物の吸収は400nm迄であるため、非常に広範囲の化合物の分析が可能である。

【0062】⑥ キラル化合物の特殊な修飾化合物への誘導体化が不要である。

【0063】⑦ 非結晶性の化合物の絶対キラリティーが測定できる。

【0064】

【発明の効果】本発明によれば、以下のような効果を得ることができる。

(1) 本発明アルミニウム合金粉末は、特にGd及びSmの少なくとも1種が特定量含有されていることから、信頼性の高い中性子遮蔽材を提供することができる。すなわち、不均一性(遮蔽元素の分散不均一性)がほとんどないため、従来技術のような問題を解消することができる。

(2) 本発明の中性子遮蔽材は、中性子を効率的に遮蔽できることに加え、優れた強度、加工性、高熱伝導率、均一性等を兼ね備えている。このため、特に中性子遮蔽効果と耐熱性とが同時に要求される用途に有利に使用することができる。

(3) 本発明の製造方法では、中性子遮蔽材の原料となる本発明アルミニウム合金粉末を比較的低コストで効率良く製造できるので、工業的規模での生産に適している。

【0065】

【実施例】以下、実施例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明確にする。但し、本発明の範囲は、これら実施例に限定されるものではない。

【0066】実施例1

3mlのセルに、約 10^{-6} モル/lの前記の式(I)の亜鉛ポルフィリンと約 10^{-4} モル/lの(R)-(-)-1-シクロヘキシルアミンの CH_2Cl_2 溶液を調製し、室温で350~500nmでの円二色性スペクトルを観測した。その結果を図4に示す。

【0067】キラル化合物の絶対配置はより長波側にある第一コットン効果の符号で決まることになる。つまり、図4から明らかなように、第一コットン効果の符号が負であることから、絶対配置は(R)であることが確認された。

【0068】同様にして、3mlセルに、約 10^{-6} モル/lの亜鉛ポルフィリンと約 10^{-1} モル/lの(R)-(-)-1-フェニルエタノールの CH_2Cl_2 溶液を調製し、 -80 で350~500nmの円二色性スペクトルを観測した。その結果を図5に示す。

【0069】この場合にも、第一コットン効果の符号が負であることから、絶対配置は(R)であることが確認

できた。

【0070】以上のようにしてキラル化合物の絶対配置を決める本発明の方法による有効性は、前記の表1のとおり、各種のキラルアミン類とアルコール類の絶対配置の帰属としても確認された。

【図面の簡単な説明】

【図1】キラルなアミンによって誘起される亜鉛ポルフィリンダイマーの円二色性を例示した図である。

【図2】亜鉛ポルフィリンダイマーにおける不斉誘起の

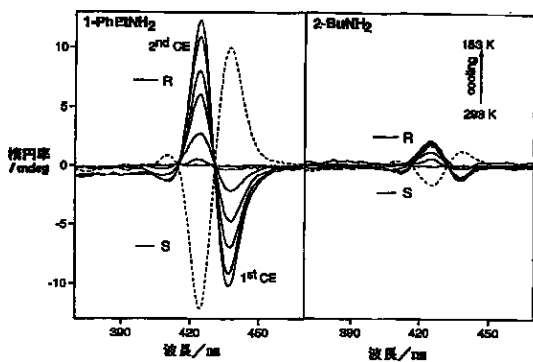
機構を示した概要図である。

【図3】ポルフィリン2量体の最大吸収バンドについてモーメントの方向を説明した図である。

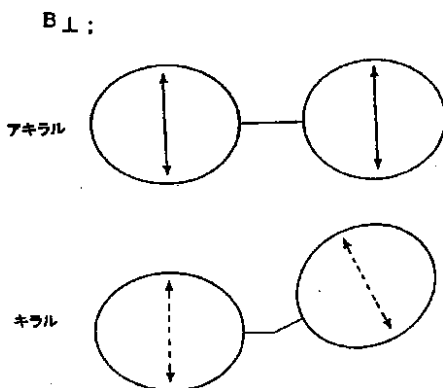
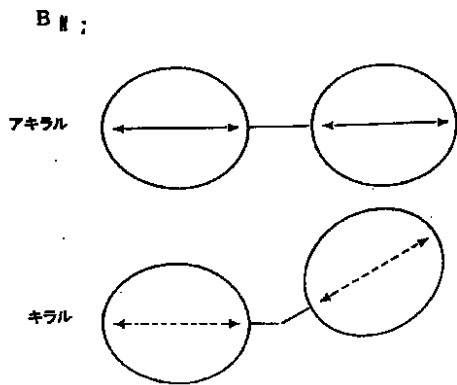
【図4】実施例において、(R)-(-)-1-シクロヘキシルエチルアミンを使用した場合のCDスペクトルを示した図である。

【図5】実施例において、(R)-(-)-フェニルエタノールを使用した場合のCDスペクトルを示した図である。

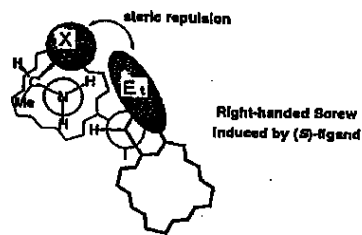
【図1】



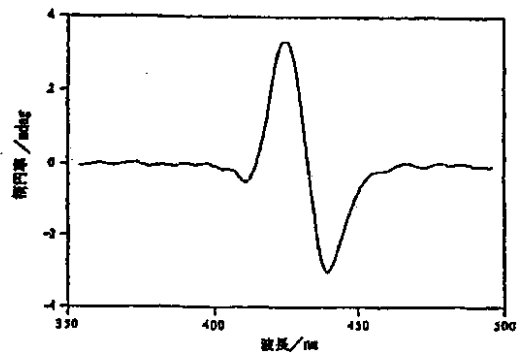
【図3】



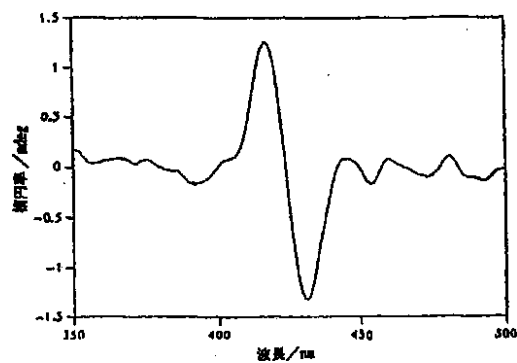
【図2】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.7
// C 0 7 M 7:00

識別記号

F I
C 0 7 M 7:00

テ-マコ-ト' (参考)