

---

## 醗酵エタノール水溶液からのエタノール新分離法の開発

Development of a new ethanol isolation method from fermentation broth

代表研究者 愛媛大学工学部教授 戸田 英三夫  
Prof., Faculty of Engng., Ehime Univ.  
Fumio TODA

協同研究者 愛媛大学工学部講師 田中 耕一  
Lecturer, Faculty of Engng., Ehime Univ.  
Koichi TANAKA

香港中文大学化学部教授 Thomas C. M. MAK  
Prof., Department of Chemistry, Univ. of Hong Kong  
T. C. W. MAK

Isolation of isomers of alcohols by complexation with host compounds described above was also studied. The most interesting result is an application of the complexation to optical resolution of alcohols. Optically active host compounds (24, 12, 13, 15) are very useful for this purpose. For instance, alcohols (25-28) were easily resolved by complexation with 24a.

Isolation of water from aqueous ethanol was also studied. We designed the host compound (22) which includes water selectively but not any alcohol derivative. Small amount of water in ethanol was isolated by the complexation with 22.

By referring the X-ray crystal structure of ethanol complexes with 9,10-dihydroxy-9,10-diphenyl-9,10-dihydroanthracene (9), 2,5-bis(2,4-dimethylphenyl)hydroquinone (10), and 9-(1-propynyl)-9-fluorenone (8b), we designed new good host compounds for an isolation of ethanol from its aqueous solution. X-Ray structural analysis of the ethanol complexes of 9, 10, and 8b shows that aryl groups are arranged perpendicular to each other in all host molecules. This perpendicular structure might be important condition of the host compound which forms stable inclusion complex with ethanol. The newly designed host compounds, 1,1-di(*p*-hydroxyphenyl)-cyclohexane (11), 2,2'-dihydroxy-1,1'-binaphthyl (12), 1,1-bis(2,4-dimethylphenyl)-2-propyn-1-ol (7a), 10,10'-dihydroxy-9,9'-biphenanthryl (13), and some amide host compounds (16-22) form crystalline inclusion complexes with ethanol. X-Ray crystal structure of these complexes was studied.

When twice molar amount of 60% ethanol solution was used for 7a, 96-97% pure ethanol was obtained in almost quantitative yield on the basis of the host compound used. Isolation of ethanol from 30-40% ethanol solution by the complexation with 7a was also effective to get almost pure ethanol in good yield.

---

### 1. 研究の目的

石油、石炭などは炭素化合物の合成原料として重要であり、燃料として消費してしまわないよう、大切に使用しなければならない。少なくとも、現在植物が行なっている二酸化炭素固定化を人類の技術として確立するまでは、石油、石炭を温存しなければならない。

石油、石炭に代るエネルギー源は、太陽、地熱、風力、水力、潮汐力などの自然のエネルギーの他に原子力、電力、バイオマスやその加工品などがある。これらのうち、小規模エネルギー源として、又小型内燃機関に使用できるクリーンで安全なものにバイオマスの発酵で得られるエタノールがある。エタノールは、太陽と水さえあれば無尽蔵に

生産可能なバイオマスの発酵によって好きな時好きなだけ製造できる無害の燃料であり、又、工業原料でもある。燃焼すれば二酸化炭素と水になるが、二酸化炭素は植物によって固定化されてバイオマスに変換するという循環をするから大気中の二酸化炭素濃度の増大に伴う地球温暖化の悪影響がないということからも理想的な燃料である。メタノールもクリーンなエネルギー源として注目されていたが、これの製造のためには天然ガスや石炭を使用しなければならないという点ではメリットは少ない。又、最近、メタノールは燃料効率が悪く、最初期待されたほどの良い燃料ではないことが判明した。したがって、エタノールにかかる期待はますます増大してきている。

しかし、バイオマスの発酵液からエタノールをどのようにして分離するかが問題である。従来の蒸留法では、エネルギー的に採算が合わない。多くのエネルギーを消費しない新しい分離法として、ホスト-ゲスト錯体法を開発しようとするのが本研究の目的である。この方法は、エタノールと結晶性の取り込み錯体を形成しやすく、かつ加熱などによってエタノールを容易に離すホストを用いる分離方法である。このホストを発酵液に加えてエタノール錯体を形成させ、分別後エタノールを分離するもので、ホストは再使用する。この研究に付随して、アルコール異性体の分離や光学分割の研究も行なった。又、エタノール中に含まれる少量の水の分離の研究も行なった。これらの研究を行なうための研究方法は次の通りである。

## 2. 研究方法

まず、優れたホスト化合物を設計、製造しなければならない。優れたホストとは、エタノールを取り込みやすく、かつ離しやすいホストである。更に、安価に製造でき、安定で毒性などの危険性のない化合物でなければならない。最も重要なことは、エタノールと水との分子の認識能に優れ、エタノールのみを選択的に取り込むホストでなければならない。又、アルコール異性体の分離には、アルコール異性体のわずかな構造上の違いを正確に認識するホスト化合物を設計しなければならない。アルコールの光学分割のためには、不斉を認

識するホストの設計が重要になってくる。アルコールの濃度の高い場合には、水を取り込むホストを用いて水を除去するほうが能率が良いことになる。このため、水を取り込むホストの設計も行う必要がでてくる。

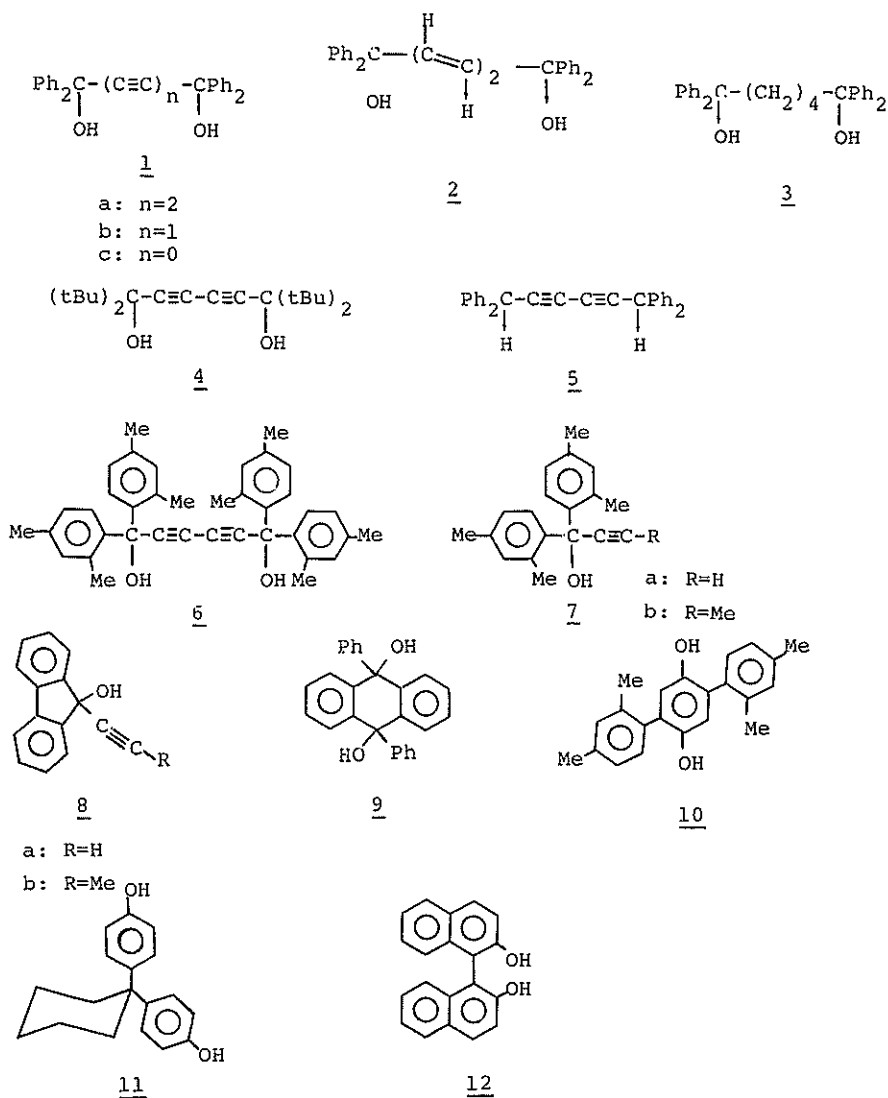
上記のホストを設計するためには、分子認識のメカニズムを知らなければならない。この機構解明のためには、主として X 線結晶構造解析法を用いた。つまり、ホスト-ゲスト錯体中で両成分が都合の良い相互作用と能率良い分子認識を行なうための構造上の要因を解明し、これに基づいて更に優れたホストの設計を行なうものである。

## 3. 研究の結果

### 3.1 ホストの分子設計

以前、1,1,6,6-テトラフェニルヘキサン-2,4-ジイン-1,6-ジオール (**1a**) が多種多様のゲスト化合物を取り込んで結晶性の錯体を形成することを見いだしたが、その錯体の X 線結晶構造解析の結果 **1** が優れたホストになり得る構造上の要因は次の通りであることが判明した。すなわち、**1a** が剛直な構造を持ち安定な結晶格子を形成しやすいこと。**1a** のフェニル基は結晶格子内のゲスト分子を取り囲んで安定化させること、**1a** の水酸基はゲスト分子と水素結合を形成して安定なホスト-ゲスト錯体を形成することである。

例えば、**1a** のアセチレン結合は 1 個 (**1b**) でも良く、又、なくても (**1c**) 分子が剛直に保たれていれば良い。その証拠に、**1a** を半還元して **2** にすると剛直さが減少して取込み能が低下し、全還元して **3** にすると剛直さが全く失われて取込み能は皆無になる。**1** のフェニル基がゲスト分子を取り込むために重要であることは、フェニル基をメチル基やエチル基に置換すると取込み能を示さなくなることから明らかである。しかし、*t*-Bu 基に置換した **4** は取込み能を増すので、ゲスト分子を取り囲み得る程度の大きさの基であればアルキル基でも良いことがわかる。**1** の水酸基は極めて重要であり、水素に置換した **5** は取込み能を失う。このように水素結合は錯体形成に重要であるが、後述のように、水素結合の関与しない錯体も生成可能であり、水素結合は錯体形成の十分条件



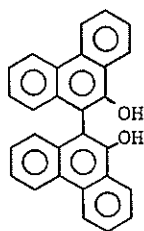
であるが必要条件でないことがわかる。

しかし、**1** や **4** などのエタノール取り込み錯体は余り安定でなく、錯体を放置しておくとエタノールが離脱してしまい、取り扱いにくい。そこで、取囲み能力を増大させるため、**1a** のフェニル基に置換基を導入した **6** を設計した。**6** は極めて安定なエタノール錯体を形成するが、逆にエタノールを放出しにくくなる。そこで、安定性を少し低下させるために、**6** の半分のユニットのホスト化合物 **7** を合成したところ、エタノール分離に

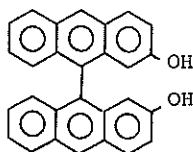
ちょうど良いことがわかった。同様にして **8** を設計したところ、安定なエタノール錯体を形成することが判明した。

ホストの上記 3 要素を持つ新しい系のホスト **9**, **10**, **11** も極めて優れたホストであることがわかった。

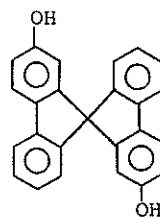
同様にして、アルコール系ホスト化合物 **12** ~ **15** を設計した。これらはアルコールを取り込んで水から分離するだけでなく、不斉アルコールの不斉認識に優れているのでそれらの光学分割に有



13



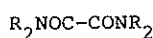
14



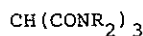
15



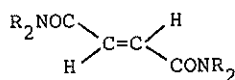
16



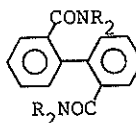
17



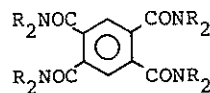
18



19



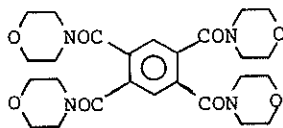
20



21

a: R=iPr

b: R=cyclohexyl



22

用である。これについては後述する。アルコール類はアミド化合物と水素結合を形成し、取込み錯体を形成しやすい。この性質を利用してアミド系ホスト化合物の設計・開発を行なった。取込み能、分子認識能、および工業的に製造しやすい価格の安さなどの条件を満たすホストとして 16~22 を設計した。これらはいずれも取込み能が高く、アルコール類だけでなく広範囲の種類の有機化合物を取り込む。又、分子認識能にも優れており、異性体の分離にも使用できる。これらのアミドホストのうち、モルホリノ基の置換した 22 は水に対して極めて親和性が強く、アルコール類に対しては全く取込み能を示さない。したがって、アルコール類や他の有機溶媒中の水分離に使用できる。

この 3 年間の日産助成研究によって設計・開発したホスト化合物は上記の数倍、約 100 種類ほどにもなるが、アルコール類の分離や分割に使用

できるもののみを報告した。他のホストには、他のさまざまな目的に適したホスト群があり、将来いろいろなことに役立つものと考えられる。

### 3.2 取込み錯体の構造

上記の方法で設計・合成したホスト化合物が能率良くアルコールを取り込んで安定な結晶性錯体を形成しているかどうかを判定するために示差走査熱量計 (DSC) による安定度の測定および X 線結晶構造解析を行なった。これらのデータのうち、ホスト分子のどのような構造が安定な錯体形成に重要な寄与をしているかという貴重な情報は X 線結晶構造解析によって得られた。なお、この解析の多くは、共同研究者である香港中文大学の Mak 教授によって行なわれた。

X 線結晶構造解析のうち、6, 7b, 8b, 9 及び 10 とエタノールとの錯体の解析は研究 1 年目に完了しており、本事業報告 (第 11 回, pp. 333-335) に解析図を又、論文にそのデータの詳細を

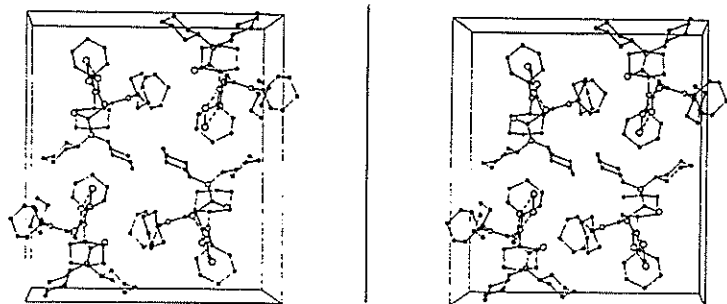


図1. 18とメタノールの1:1錯体のX線結晶構造解析図.

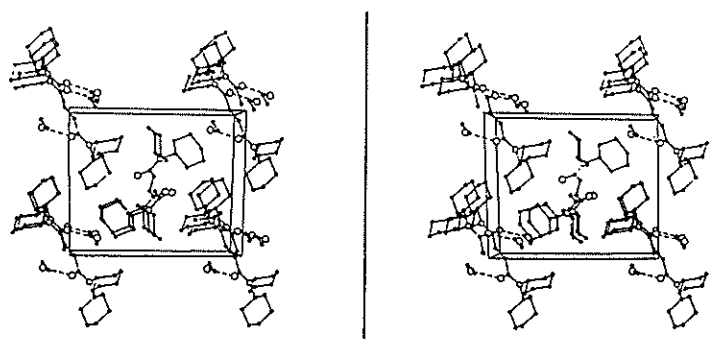


図2. 19bとエタノールの1:1錯体のX線結晶構造解析図.

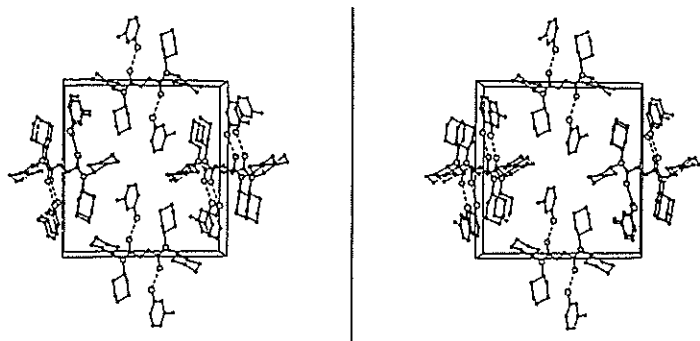


図3. 19bと*m*-クレゾールの1:2錯体のX線結晶構造解析図.

既に報告した。これらのデータは新しいホストの設計に役立ただけでなく、分子間相互作用と言う学問的観点からも貴重なものであり、他の多くの研究者の注目を引いたものである。

今回新たに構造解析を行なったアルコール錯体は18bとメタノールとの1:1錯体および19bとエタノールとの1:1錯体であり、それらを図1,2に示した。いずれの場合も、アルコールの水酸基

とアミド基のカルボニル基の間の水素結合が重要な役割を果たしていることがわかる。又、アミドホストの窒素原子上の大きい置換基がゲスト分子を取り囲んでいる様子がわかる。

これらのアミドホストはアルコール類の異性体分離にも優れている。その異性体の構造の違いをどのように認識しているのか興味深いのが、X線結晶構造解析による詳細な研究で解明した。例えば

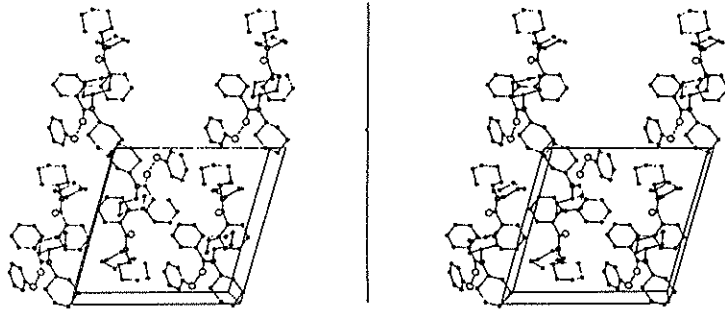


図4. 19a と *m*-クレゾールの 1:2 錯体の X 線結晶構造解析図.

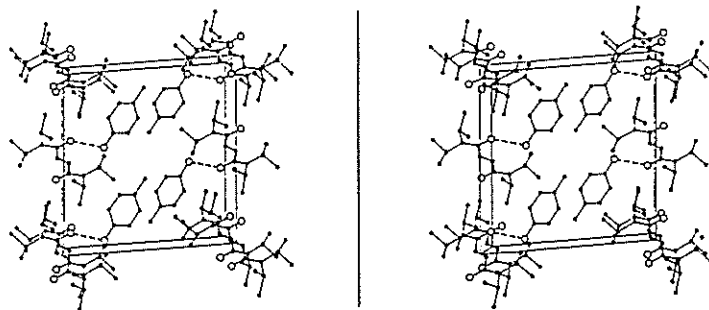


図5. 16 と 12 とメタノールの 1:1:1 錯体の X 線結晶構造解析図.

17b は、1,2-ブテン-1,4-ジオール (23) のシス体 (23a) よりもトランス体 (23b) とより安定な錯体を形成するので、沸点が接近している両異性体を分離できる。又、19a は *m*-クレゾールと 19b は *m*-クレゾールと錯体を形成するので、両異性体を容易に分離できる。この分離は工業的にたいへん重要なものである。この両錯体の X 線結晶構造解析結果を図 3, 4 に示した。図からわかるように、この組合せによる錯体化がよりパッキングの良い安定な結晶格子を形成している。

16 と 12 とメタノールが 1:1:1 の比率の錯体を形成するが、その構造解析結果を図 5 に示した。20b もメタノール、エタノールはじめ多くのアルコール類を取り込むので、それらの分離に使用できるが、結晶構造解析のための単結晶が得られにくく、わずかにフェノールとの錯体のみが良い結晶を与えた。その解析結果を図 6 に示した。11 はシクロヘキサノールとシクロヘキサノンとの分離に有用であるが、11 とシクロヘキサノール

(図 7) とシクロヘキサノン (図 8) との錯体の構造を比較すると、前者のパッキングが良いことがわかる。

22 と水との 1:4 錯体の X 線結晶構造解析結果を図 9 に示した。極めてユニークな水の環状四量体構造がみられて興味深い。

なお、上記アミド系ホスト化合物に関しては本事業報告 (第 12 回, pp. 214-216) で発表済みである。

### 3.3 エタノール分離

これまでに設計・開発したホスト化合物のうち、エタノール分離に最も優れているものは 7a である。7a はエタノールの希薄溶液に比較的良く溶解し、エタノールと 1:1 の比率で安定な結晶性錯体を形成する。この錯体は加熱によってエタノールを放出するのでエタノールを容易に回収でき、残る 7a は再使用できる。例えば、60% エタノール水溶液からの 5 によるエタノール分離では、96~97% の純度のエタノールがホストに

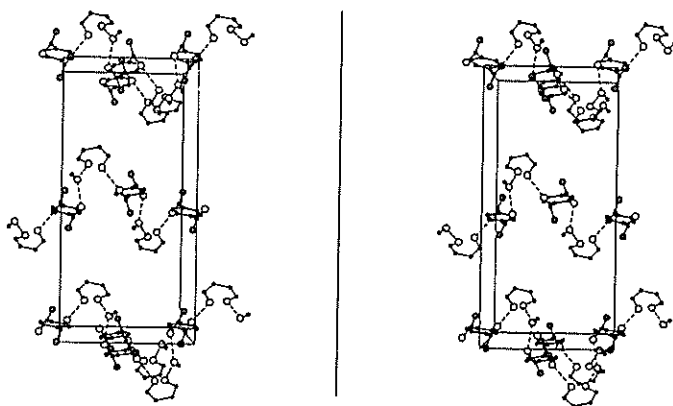


図6. 20bとフェノールの1:1錯体のX線結晶構造解析図.

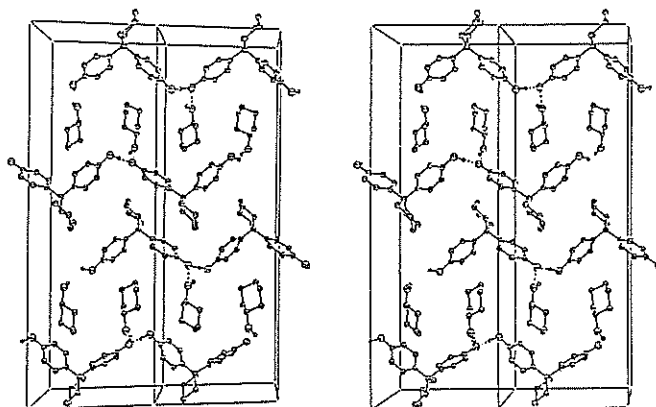


図7. 11とシクロヘキサノールの1:1錯体のX線結晶構造解析図.

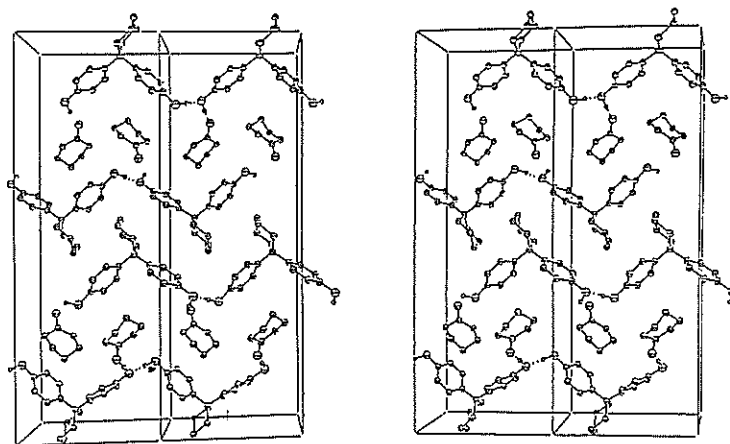


図8. 11とシクロヘキサノンの1:1錯体のX線結晶構造解析図.

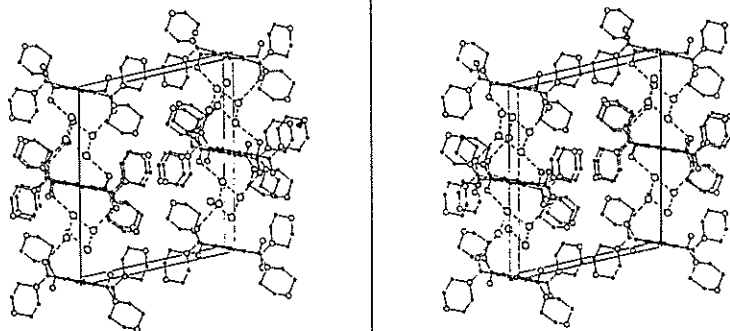


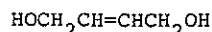
図9. 22と水の1:4錯体のX線結晶構造解析図。

対して100%近い収率で回収される。錯体は少量の水分を吸着しているため、風乾で水分を除去しなければならない。発酵液の粗蒸留液は30~40%のエタノールを含むが、これに7aを加えてエタノール錯体を形成させたのち蒸留でエタノールを分離すると60~65%程度のエタノールが得られる。したがって、もう一度7aと錯体化をすれば純粋なエタノールが得られることになる。以上によって、バイオマスの発酵液からの7aとの錯体化によるエタノール分離はほぼ見通しが立ったことになる。なお、60%エタノール水溶液からの7aによるエタノール分離の実験の詳細に事業報告(第11回, pp. 335-337)に記載されている。

他の種々のホストによるエタノール分離も試みたが、11による分離実験が比較的良好な結果を与えた。例えば、60%エタノール水溶液に11を加えて加熱溶解して放置すると、11とエタノールとの1:1錯体が結晶として析出した。この結晶を風乾して水分を除去したのち加熱蒸留すると97.4%の純度のエタノールが78%の収率で得られた。収率は7aを使う場合に比べて低下するが、11は大量に製造販売されている安価で安定な工業材料であるので工業的にも使用しやすい長所がある。

### 3.4 アルコール類やクレゾールの異性体の分離および光学分割

シス-2-ブテンジオール(23a)とそのトランス体(23b)は沸点が接近しているため蒸留では分離が極めて困難であるが、19bとの錯体化で容易に分離することができる。例えば、23aと23bの



23

a: cis

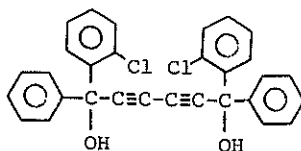
b: trans

25.7:74.5の混合物のアセトン溶液に19bを加えて放置すると、19bと23bの2:1錯体が無色結晶として析出する。これを減圧下に加熱すると純粋な23bが得られた。

同様にして、1,3-ブタンジオールと1,4-ブタンジオールを19bとの錯体化によって分離することができた。

フェノール類の分離の中で、沸点が接近しているため蒸留では分離困難な*m*-クレゾールと*p*-クレゾールがある。この分離にも錯体法が適用できる。例えば、*m*-および*p*-クレゾールの2:3混合物のアセトン溶液に19bを加えて放置すると19bと*m*-クレゾールの1:2錯体が無色結晶として得られ、これを蒸圧下に加熱すると純粋な*m*-クレゾールが得られた。一方、この錯体化の際

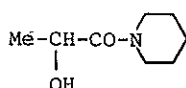




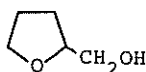
24

a: (-)-form

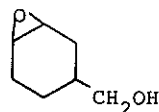
b: (+)-form



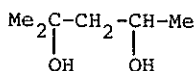
25



26



27



28

19aを用いると*p*-クレゾールが選択的に取り込まれるので、*p*-クレゾールを純粋に単離することができる。その理由は、それぞれの錯体の結晶格子の分子のパッキングの都合による (図 3, 4)。

シクロヘキサノールとシクロヘキサノンの分離も工業的に重要であるが、両者の沸点差が小さいのでその蒸留による分離は困難である。しかし、この分離は 1a や 11 との錯体化で容易に達成できる。例えば、シクロヘキサノールとシクロヘキサノンの 1:1 混合物のエーテル-石油エーテル溶液に 1a を加えて放置すると 1a とシクロヘキサノンの錯体が無色結晶として得られ、これの蒸留で 99.85% という高純度のシクロヘキサノンが単離できる。

一方、上記の混合物に 11 を加えて錯体化させるとシクロヘキサノールが選択的に取り込まれる。なお、11 はシクロヘキサノンも取り込むが、前者との錯体がより安定な結晶格子を形成することが X 線結晶構造解析によって判明した (図 7, 8)。

このホスト-ゲスト錯体化は分子の微細な構造を認識して選択的に行なわれるので、もしホストが光学活性ならばゲストの不斉が認識されて光学分割されることが予想される。1a の光学活性体として 24 を合成し、これによるアルコール類の光学分割を行なったところ極めて良い結果が得られたので併せて報告する。例えば、ラセミ体の 25 のエーテル溶液に 24a を加えて放置すると 24a と (-)-25 の 1:2 錯体が析出した。この錯体の結晶を再結晶で精製したのち減圧蒸留すると光学純度 100% の (-)-25 が 64% の収率で得られた。なお、24a と (-)-25 の錯体を汙別した汙液を 24b で処理すると光学純度 100% の (+)-25 が得られる。

同様に、25-28 なども容易に分割することができた。これら光学活性アルコール類は液晶材料や有機合成原料として貴重なものである。このような分割例は増えつつある。

#### 4. あとがき

以上の通り、エタノール分離の基礎技術はほぼ

確立できた。現在は、パイロットプラントの建設と宿主化合物の安価な製造の見通しがつけば、エタノール分離の工業的規模の実験を行なって工業化に向かったのデータ集めを行なう段階にきていると考えられる。さらに研究を続行したい。

エタノール分離の研究中、他のアルコール類の分離や光学分割、クレゾール異性体の分離にも輝かしい成果が得られた。又、実用的見地からだけでなく、分子認識という分子挙動の根源にかかわる重要な成果が得られたのも貴重であった。このような多大の応用的、学問的成果が得られたのは日産学術振興財団の援助のたまものであり、深く感謝するものである。

#### 研究発表

- 1) K. Tanaka and F. Toda: Stereoselective Photocycloaddition Reaction of the Guest Induced in Host Molecules in the Solid State, *Nippon Kagaku Kaishi*, 141 (1984).
- 2) F. Toda, K. Tanaka, and T. C. W. Mak: Structure of A 1:1 Molecular Complex of *trans*-9,10-dihydroxy-9,10-diphenyl-9,10-dihydroanthracene with Ethanol, *Tetrahedron Lett.*, 25, 1359 (1984).
- 3) F. Toda, K. Tanaka, and S. Nagamatsu: Mutual Optical Resolution of 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl and Alkyl or Dialkyl Sulfides by Complex Formation, *Tetrahedron Lett.*, 25, 4929 (1984).
- 4) F. Toda, Y. Takehira, Y. Kataoka, K. Mori, T. Sato, and M. Segawa: A New Preparative Method for (*E*)-2,3-Diarylbut-2-enedials, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1234 (1984).
- 5) F. Toda, K. Tanaka, and T. C. W. Mak: Mutual Optical Resolution of Bis- $\beta$ -naphthol and Sulfides. Absolute Configuration and Crystal Structure of A 1:1 Molecular Complex, *Chem. Lett.*, 2085 (1984).
- 6) F. Toda, M. Yamamoto, K. Tanaka, and T. C. W. Mak: Novel Copper(I) Chloride-Assisted Coupling Reaction of 1-Chloro-1-aryl-3,3-diaryllallene to Afford 3,7-Dioxa-2,6-diaryl-4,8-bis(diarylmethylene)bicyclo[3.3.0]octa-1,5-diene and 1,1,4,4-Tetraaryl-3,6-diaryloxyhexa-1,2-diene-5-yne, and Thermal Cyclization of the Latter to A Fulvene, *Tetrahedron Lett.*, 26, 631 (1985).
- 7) F. Toda, K. Tanaka, Y. Tagami, and T. C. W. Mak: Inclusion Properties of *N,N,N',N'*-Tetraisopropylloxamide and Crystal Structure of Its

1:1 Complex with 1-Methylnaphthalene, *Chem. Lett.*, 195 (1985).

- 8) F. Toda, Y. Tagami, and T. C. W. Mak: Inclusion Properties of *N,N,N',N'*-Tetracyclohexyl fumaramide and Crystal Structures of Its 1:1 Molecular Complex with Ethanol, *Chem. Lett.*, 113 (1985).
- 9) F. Toda, M. Khan, and T. C. W. Mak: X-Ray Crystal Structure of A 1:1 Methanol Complex of Wine Cup-Shaped Host Compound *N,N,N',N',N'',N''*-Hexacyclohexylmethane Tricarboxamide, *Chem. Lett.*, 1868 (1985).
- 10) F. Toda, Y. Tagami, and T. C. W. Mak: X-Ray Crystal Structural Studies of Cresol Inclusion Complexes, *J. Chem. Soc. Jpn.*, in press.
- 11) F. Toda, K. Tanaka, and T. C. W. Mak: Molecular Complexes of Hydroxy Host Systems with Alcohols, *J. Chem. Soc. Jpn.*, 58, 2221 (1985).
- 12) F. Toda, K. Tanaka, Y. Tagami, and T. C. W. Mak: Inclusion Properties of *N,N,N',N'*-Tetraisopropylloxamide and Crystal Structures of Its 1:1 Complex with 1-Methylnaphthalene, *Chem. Lett.*, 195 (1985).
- 13) F. Toda, K. Tanaka, and T. C. W. Mak: Interaction of Dihydroxy Host Systems with Glycols, *J. Inclusion Phenom.*, 3, 225 (1985).
- 14) K. Tanaka, F. Toda, and T. C. W. Mak: Isolation and Crystal Structure of Alcohol Inclusion Complexes, *J. Inclusion Phenom.*, 2, 99 (1985).
- 15) F. Toda and K. Tanaka: Optical Resolution by Inclusion Complex Formation, *J. Inclusion Phenom.*, 2, 91 (1985).
- 16) F. Toda, K. Tanaka, S. Nagamatsu, and T. C. W. Mak: X-Ray Analysis of *trans*-9,10-Dihydroxy-9,10-diphenyl-9,10-dihydroanthracene and Its 1:2 Molecular Complex with Methanol, and Structural Comparison with the Related 1:1 1,4-Butanediol Adducts, *Israel J. Chem.*, 25, 346 (1985).
- 17) F. Toda, K. Tanaka, H. Ueda, and T. Oshima: Complex of Tertiary Acetylenic Alcohol and Brucine or Sparteine. X-Ray Crystal Study and Application to Optical Resolution, *Israel J. Chem.*, 25, 338 (1985).
- 18) M. Kaftory, K. Tanaka, and F. Toda: Reactions in the Solid State. 2. The Crystal Structures of the Inclusion Complexes, *J. Org. Chem.*, 50, 2154 (1985).
- 19) F. Toda, K. Tanaka, Y. Wang, and G-H. Lee: Inclusion Complexes of 1,1,2,2-Tetraphenylethane-1,2-diol and 1,1,2,2-Tetraphenylethane, *Chem. Lett.*, 109 (1986).

- 20) K. Tanaka and F. Toda: Separation of Isomers by Using Selective Inclusion of 2,4-Hexadiyne-1,6-diol Derivatives, *J. Chem. Soc. Jpn.*, 932 (1986).
- 21) F. Toda, Y. Tagami, and T. C. W. Mak: Molecular Complexes of *N,N,N',N'*-Tetraisopropyl-oxamide. Crystal Structures of Its 1 : 1 Adduct with *m*-Cresol, and Its 1 : 1 and 1 : 2 Adducts with *p*-Cresol, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 59, 1189 (1986).
- 22) F. Toda, Y. Tagami, and T. C. W. Mak: Separation of Isomeric Alcohols by Selective Complexation with *N,N,N',N'*-Tetracyclohexylfumaramide and *N,N,N',N'*-Tetraisopropylfumaramide, and Structures of Two Resulting Crystalline Adducts, *Chem. Lett.*, 1909 (1986).
- 23) F. Toda, Y. Tagami, H. Quan, F. Hai-fu, and T. C. W. Mak: Crystal Structure of a 1 : 1 : 1 Molecular Complex of (*R*)-(+)-2,2'-Di-hydroxy-1,1'-binaphthyl, *N,N,N',N'*-Tetra(2-butyl)terephthalamide, and Methanol, *Chem. Lett.*, 1913 (1986).
- 24) F. Toda, A. Kai, M. Yagi, and T. C. W. Mak: Inclusion Properties of the New Host Compound 1,2,4,5-Tetra(morpholinocarbonyl)-benzene and X-Ray Crystal Structure of Its 1 : 4 Complex with Water, *Chem. Lett.*, 1025 (1987).
- 25) K. Tanaka and F. Toda: Chiral Recognition and Optical Resolution of Cyanohydrin by Complexation with Brucine, *J. Chem. Soc. Jpn.*, 456 (1987).
- 26) F. Toda and K. Tanaka: Optical Resolution of Tertiary Acetylenic Alcohols and Secondary Alcohols by Complexation with Achiral Amines, *Chem. Lett.*, 1905 (1986).
- 27) H. Nickels, H. Dürr, and F. Toda: Chemie thermisch und photochemisch erzeugter Cyclobuta- und Cyclobutenylidene, *Chem. Ber.*, 119, 2249 (1986).
- 28) K. Dohi, K. Tanaka, and F. Toda: Separation of Picoline Isomers by Clathrate Complex Formation, *J. Chem. Soc. Jpn.*, 927(1986).
- 29) F. Toda and K. Mori: Induced Asymmetric Polymerization of Optically Active Vinyl Sulphoxide, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1059 (1986).
- 30) F. Toda and K. Mori: Optical Resolution of Selenoxides by Complexation with Optically Active 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthol or 1,6-Di(*o*-chlorophenyl)-1,6-diphenylhexa-2,4-diyne-1,6-diol, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1357 (1986).
- 31) F. Toda and K. Tanaka: Enantioselective Photoreactions of Tropolone Alkyl Ethers in a Crystalline Inclusion Complex with Optically Active 1,6-Di(*o*-chlorophenyl)-1,6-diphenylhexa-2,4-diyne-1,6-diol, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1429 (1986).
- 32) M. Kuzuya, A. Noguchi, N. Yokota, T. Okada, F. Toda, and K. Tanaka: Substituent Effect on the Inclusion Complex as Guest Molecules of 2-Pyridones and Its Photochemical Reactivity in the Solid State, *J. Chem. Soc., Jpn.*, 1746 (1986).
- 33) F. Toda: Isolation and Optical Resolution of Materials Utilizing Inclusion Crystallization, *Top. Curr. Chem.*, 140, 43 (1987).
- 34) F. Toda, K. Tanaka, and A. Sekikawa: Host-Guest Complex Formation by a Solid-Solid Reaction, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 279 (1987).
- 35) K. Tanaka and F. Toda: Chiral Recognition and Optical Resolution of Cyanohydrin by Complexation with Brucine, *J. Chem. Soc. Jpn.*, 456 (1987).
- 36) F. Toda, K. Tanaka, and M. Yagi: Highly Selective Photoreactions of  $\alpha$ -Oxoamides and  $\alpha$ -Tropolone Alkyl Ethers in Crystalline Inclusion Complexes, *Tetrahedron*, 43, 1495 (1987).
- 37) F. Toda, A. Kai, M. Yagi, and T. C. W. Mak: Inclusion Properties of the New Host Compound 1,2,4,5-Tetra(morpholinocarbonyl)benzene and X-Ray Crystal Structure of Its Complex with Water, *Chem. Lett.*, 1025 (1987).
- 38) F. Toda, A. Kai, Y. Tagami, and T. C. W. Mak: A Novel Host Compound with High Inclusion Ability, *N,N,N',N'*-Tetracyclohexyl-2,2'-biphenyldicarboxamide, and Crystal Structure of Its 1 : 1 Phenol Complex, *Chem. Lett.*, 1393 (1987).
- 39) F. Toda and Y. Tokunaga: A New Propargylic Rearrangement of Acetylenic Alcohols by  $P_4S_{10}$ . A New Preparative Method of Monothio- $\alpha$ -diketone, *Chem. Lett.*, 1299 (1987).
- 40) I. Goldberg, Z. Stein, A. Kai, and F. Toda: Separation of Cyclohexanol and Cyclohexanone by Complexation with 1,1-Di(*p*-hydroxyphenyl)cyclohexane and 1,1,6,6-Tetraphenylhexa-2,4-diyne-1,6-diol, and Crystallographic Structural Studies of the Complexes with the Former Host Compound, *Chem. Lett.*, 1617 (1987).