

2 アミノアルコール類からの光学活性N置換イミダゾール合成と不斉有機触媒への応用

著者	松岡 由記
雑誌名	東京大学21世紀COEプログラム 化学を基盤とするヒューマンマテリアル創成 リサーチアシスタント
巻	平成17年度報告書
発行年	2006
URL	http://hdl.handle.net/2261/3398

平成 18 年 2 月 22 日

氏名 松岡 由記  印

21世紀COEプログラム

拠点：大学院工学系研究科
応用化学専攻、化学システム工学専攻、
化学生命工学専攻、マテリアル工学専攻

“化学を基盤とするヒューマンマテリアル創成”

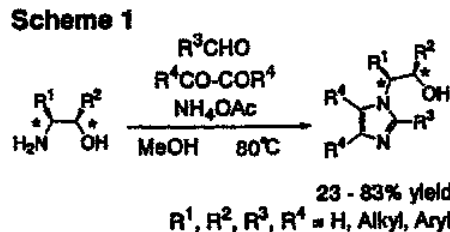
平成17年度リサーチ・アシスタント報告書

ふりがな 氏名	まつおか ゆき 松岡 由記	生 年 月 日
所属機関名	東京大学大学院工学系研究科化学生命工学専攻	
所在地	東京都文京区本郷7-3-1 東京大学工学部5号館505号	
申請時点での 学 年	博士課程2年	
研究題目	2-アミノアルコール類からの光学活性N置換イミダゾール合成と不斉有機触媒への応用	
指導教員の所属・氏名	東京大学大学院 工学系研究科 化学生命工学専攻 西郷 和彦教授	

I 研究の成果 (1000字程度)

[1] 2-アミノアルコール類からの光学活性 N 置換イミダゾール合成

第一級アミン、ホルムアルデヒド、グリオキサールおよびアンモニアを環化縮合する手法は、極めて有用なイミダゾール合成の一つであり、特に第一級アミンを適切に選ぶことにより、光学活性かつ官能基化された N 置換イミダゾールを合成

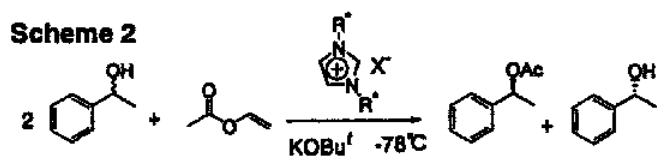


できるものと期待される。しかしながら、この反応の詳細(最適反応条件、基質適応範囲、etc)に関する研究は、これまでのところ極めて限られている。そこで、光学活性な 2-アミノアルコール、ホルムアルデヒド、グリオキサールおよび酢酸アンモニウムの縮合反応を検討したところ(Scheme 1)、反応は効率よく進行し、光学的に純粋な目的物が収率良く得られることが分かった。この反応はイミダゾール環炭素上に置換基を持つイミダゾール合成にも有効であり、ホルムアルデヒドおよびグリオキサールに代わり種々のアルデヒドおよび 1,2-ジケトンを用いた場合にも、対応する 1,2-二置換および 1,4,5-三置換イミダゾールが得られた。

[2] 不斉有機触媒としての NHCs (N-Heterocyclic Carbenes)への応用

イミダゾールの第四級塩はイオン性液体や NHCs の前駆体として幅広い用途を持つ。イミダゾリウムをはじめとする種々のアゾリウム塩から誘導したキラルな NHCs は、良好な配位子として様々な不斉触媒反応に利用されている。一方、これら NHCs は極めて安定かつ他の触媒には見られない活性を示すことから、金属を使わない不斉有機触媒と

Scheme 2



imidazolium salt	a		b		s
	conv.	ee (%)	conv.	ee (%)	
	0.366	-	0.634	-	
	0.154	21	0.846	1	1.54

しても注目されている。イミダゾリウム型 NHCs は、従来酵素反応であった第二級ラセミアルコールの不斉アシル化を触媒し、アルコールの速度論的光学分割を行うことができる。本研究では、これまでに検討してきた官能基を有するイミダゾール合成法を利用し、不斉有機触媒としての新規キラル NHCs の開発を試みた。まず、(S)-バリノールを用いた光学活性 N 置換イミダゾールの水酸基および N (3)原子をアルキル鎖で架橋した 1,3 縮環型イミダゾリウム 1 を NHCs 前駆体として、酢酸ビニルによるラセミ体 1-フェニルエタノールの不斉アシル化反応を行った。その結果、NHCs を添加しない塩基性条件下での反応と比較して、アシル化自体があまり進行しておらず、触媒活性が低いことが分かった。

II (1) 学術雑誌等に発表した論文A (掲載を決定されたものを含む。)

共著の場合、申請者の役割を記載すること。

(著者、題名、掲載誌名、年月、巻号、頁を記入)

- [1] Yuki Matsuoka, Hisako Sato, Akihiko Yamagishi, Kentaro Okamoto and Naomi Hoshino

Δ Λ -Isomerism of Mixed 1,3-Diketonate Complexes of Ru(III): A Designed New Source of Chirality in Nematic Liquid Crystals.

Chem. Mater. 2005, 17, 4910–4917.

- [2] Norishige Kakegawa, Naomi Hoshino, Yuki Matsuoka, Noboru Wakabayashi, Shin-ichiro Nishimura and Akihiko Yamagishi

Nanometer-scale ordering in cast films of columnar metallomesogen as revealed by STM observations.

Chem. Commun., 2005, 2375–2377. (化合物合成)

氏 名 松岡 由記

II (2) 学会において申請者が口頭発表もしくはポスター発表した論文
(共同研究者(全員の氏名)、題名、発表した学会名、場所、年月を記載)

ポスター発表

[1] 松岡 由記、石田 康博、西郷 和彦

機能性官能基を有する光学活性 N 置換イミダゾール合成法の開発

東京大学 COE(化学・材料系)第2回合同シンポジウム

東京大学弥生講堂

2005年6月3日～6月4日

[2] 松岡 由記、石田 康博、西郷 和彦

Synthesis of optically active imidazoles from 2-amino alcohols

3rd International Symposium - Frontier of Nanochemistry and
Nanomaterials-

東京大学武田ホール

2005年10月3日～10月4日