

平成 17 年 3 月 日

氏名 松岡 由記



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”

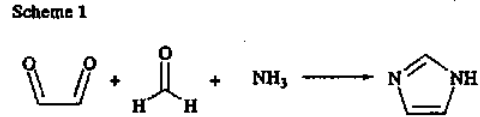
平成16年度リサーチ・アシスタント報告書

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号室	
申請時点での 学年	博士課程 1年	
研究題目	機能性官能基を有する新規光学活性 N 置換イミダゾールの合成とイオン性 液体への応用	
指導教官の所属・氏名	化学生命工学 西郷 和彦教授	

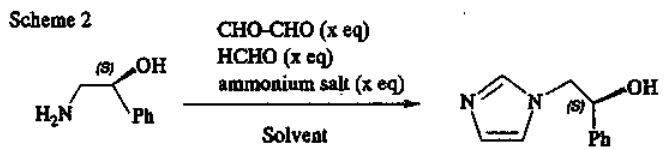
I 研究の成果 (1000 字程度)

(図表も含めて分かりやすく記入のこと)

光学活性イミダゾールは、生体分子として、あるいは不斉触媒やイオン性液体前駆体としての幅広い用途が期待されているが、従来の合成法ではキラリティー制御や反応効率に難点があった。一方、Scheme 1 のイミダゾールの合成法を利用し、アンモニアの代わりにキララな第一級脂肪族アミンを用いると N 置換基にキラリティーを容易に導入することができる



知られている。この反応は、安価な原料から簡便に目的化合物を合成できる点で魅力的であるが、低収率である点や機能性官能基を有するアミンへの適用例がほとんどない



など、合成の最適化および一般化が望まれる。本研究ではまず、①機能性官能基として水酸基を有する第一級アミン(*S*)-2-amino-1-phenylethanol をモデル化合物として反応条件の検討を行ない、②様々なアミノアルコールへの適用を試みた。

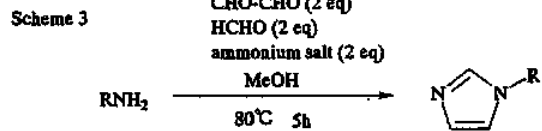
Table 1

Entry	T (°C)	Time (h)	x (eq)	Ammonium salt	Solvent	Yield (%)
1	rt	5	1	NH ₄ OAc	MeOH	35 ^a
2	50	5	1	NH ₄ OAc	MeOH	40
3	80	5	1	NH ₄ OAc	MeOH	53
4	80	5	2	NH ₄ OAc	MeOH	71
5	80	10	2	NH ₄ OAc	MeOH	68
6	80	5	4	NH ₄ OAc	MeOH	72
7	80	5	2	NH ₃ aq	MeOH	44
8	80	5	2	NH ₄ Cl	MeOH	63
9	80	5	2	NH ₄ OAc	H ₂ O	45
10	80	5	2	NH ₄ OAc	iPrOH	44
11	80	5	2	NH ₄ OAc	EtOH	51

a: ¹HNMRより計算

①Scheme 2 に従い反応条件を検討した結果(Table 1)、この反応は反応系中の pH や溶媒極性に大きく依存することが明らかとなり、酢酸アンモニウム存在下メタノール中で反応する場合に最も高

収率で目的化合物が得られた。尚、反応に伴う本質的なラセミ化は生じていなかった。



②水酸基を有するアミンとして、天然アミノ酸より誘導したアミノアルコールなどを用い反応を行った(Table 2)。その結果、イミダゾール骨格近傍に嵩高い置換基が存在しても反応は進行することが明らかとなり、この反応の汎用性が示唆された。今後得られた光学活性イミダゾールを 4 級化しイオン性液体への応用を目指したい。

Table 2

RNH ₂	Yield (%)	RNH ₂	Yield (%)
	71		69
	55 ^a		73 ^{ab}
	77		

a: ¹HNMRより計算

b: ラセミ体アミンを用いた

氏 名 松岡 由記

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)

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)