

平成18年2月29日

氏名 古谷昌大



## 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”

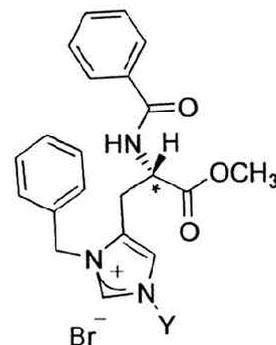
平成17年度リサーチ・アシスタント報告書

ふりがな 氏名	ふるたに ます ひろ 古谷昌大	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 生産技術研究所	
所在地	〒153-8505 東京都目黒区駒場 4-6-1	
申請時点での 学年	博士課程1年	
研究題目	天然アミノ酸誘導体を配位子とする新規金属錯体触媒の開発	
指導教員の所属・氏名	化学生命工学専攻 生産技術研究所 工藤 一秋	

## 1 研究の成果

## 1) L-histidine 誘導体配位子前駆体および金属錯体の合成

L-histidine のアミノ基およびカルボキシル基を保護した後、イミダゾール環の二ヶ所の窒素原子上にベンジル基を導入することで、L-histidine 誘導体であるイミダゾリウム塩 (**1a**) を合成した。また、一方のベンジル基を *p*-アセトアミドフェニル基に替えたもの (**1b**) も合成した。これらの塩と酸化銀 (I) との反応により銀 - カルベン錯体を調製し、次いで金属置換反応によりパラジウム - カルベン錯体を調製した。パラジウム - カルベン錯体は分離不能な複数の異性体を含むことが、 $^1\text{H-NMR}$  より推測された。



**1a** Y = Benzyl  
**1b** Y = *p*-Acetamidophenyl

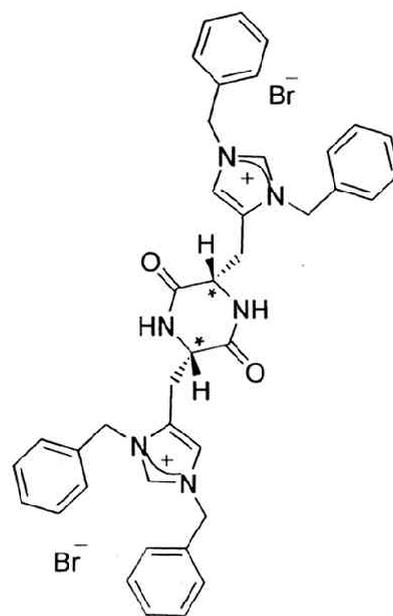
## 2) 1)の金属錯体を用いた有機合成反応

パラジウム (0) 触媒反応およびパラジウム (II) 触媒反応について、**1a** を配位子に持つ錯体の活性を調べた結果、いずれもある程度の触媒活性を示すことが分かった。パラジウム (0) 触媒反応では、鈴木カップリング反応 (32%), Heck 反応 (92%), 菌頭反応 (26%) という結果となった (いずれも転化率)。一方パラジウム (II) 触媒反応では、Diels-Alder 反応 (26-59%), アルドール反応 (14-41%), Michael 付加反応 (27%) が試された (いずれも収率)。

**1a** は、L-histidine 由来の不斉点を持つことから、不斉触媒反応への応用も試みた (Diels-Alder 反応, アルドール反応)。しかし、両反応においてエナンチオ選択性は発現しなかった。**1b** を配位子に用いたアルドール反応でも同様であった。

## 3) Cyclic L-histidyl-L-histidyl 誘導体配位子前駆体の合成

二つのカルベンが必然的に *cis* 型で配位する金属錯体の調製を目指し、cyclic L-histidyl-L-histidyl を出発物質とするジイミダゾリウム塩の合成を行なった。Cyclic L-histidyl-L-histidyl を、L-histidine のメチルエステルから簡便に合成する方法を見出した。二つのイミダゾール環について、計四ヶ所の窒素原子上にベンジル基を導入することで、一ステップでジイミダゾリウム塩 **2** を合成した。



2

氏 名 古谷昌大

- 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 古谷昌大

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)