

平成19年 2月20日

氏名 赤川賢吾



## 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18年度リサーチ・アシスタント報告書

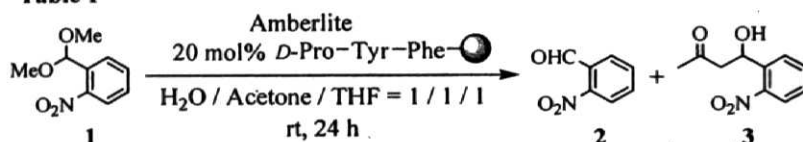
ふりがな 氏名	あかがわけんご 赤川賢吾	生年月日
所属機関名	東京大学工学系研究科化学生命工学専攻・生産技術研究所	
所在地	〒153-8505 東京都目黒区駒場4-6-1	
申請時点での 学年	博士課程1年	
研究題目	固相担持ペプチド触媒を用いた水系溶媒中における新規反応系の開発	
指導教員の所属・氏名	化学生命工学専攻・生産技術研究所 工藤一秋	

## I 研究の成果 (1000字程度)

既に我々は固相担持ペプチド触媒が水系溶媒中での不斉アルドール反応に有用であることを報告しているが、この不斉アルドール反応においてはペプチド末端のプロリル基が塩基触媒として働く。今回、この固相担持ペプチド触媒が強酸性樹脂のアンバーライトと共に同一系内での酸・塩基触媒による連続反応に適用できることを見出した。モデル反応として、酸触媒によるアセタールの加水分解、続いてペプチド触媒による不斉アルドールを同一系内で行った。固相担持プロリン触媒がアンバーライトと互いに不活性化を起こすことなく同一系内で使用可能であることが明らかになり、また、酸性樹脂が不斉アルドール反応の選択性を低下させることはなかった。さらに、これらの触媒の再利用性についても検討を行い、活性・選択性の低下もなく少なくとも5回の再使用が可能であることが分かった (Table 1)。

これは酸・塩基触媒を同一系内で用いた研究の中でも、不斉反応のステップを含む最初の例であり、新たなOne-Pot連続反応系開発の可能性を示している。

Table 1

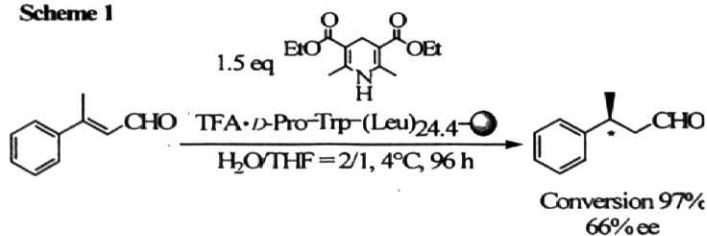


Entry	Recycle of Catalysts	1 : 2 : 3	ee (%) of 3
1	1st use	10 : 1 : 89*	73
2	2nd use	9 : 3 : 88	77
3	3rd use	8 : 3 : 89	77
4	4th use	9 : 4 : 87	77
5	5th use	10 : 6 : 84	79
6	6th use	7 : 7 : 86	76

\* Isolated yield of 6 was 74%.

2005年、キラルイミダゾリジノン塩触媒を用い、ジヒドロピリジン誘導体を還元剤とした $\alpha,\beta$ -不飽和アルデヒドの不斉還元反応が報告された。この反応は水系溶媒中ではほとんど進行しないが、末端プロリル基をもつポリロイシン鎖を両親媒性樹脂に固定した触媒を用いることで水系溶媒中でも反応がスムーズに進行した。これはポリロイシンの大きな疎水性により水系溶媒中に疎水的な場が形成されているためだと考えられる。今回、反応促進のためのポリロイシン鎖長の最適化、エナンチオ選択性向上のための末端部位のペプチド配列の検討を行った。*D*体のプロリン-トリプトファンが平均24~25個のロイシン鎖の末端に固定された触媒を用いて97%の転化率、66%の不斉収率で還元生成物を得た (Scheme 1)。

Scheme 1



氏 名 赤川賢吾

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)

K. Akagawa, S. Sakamoto, K. Kudo, Resin-supported acid- and base-catalyzed one-pot sequential reaction including an enantioselective step, *Tetrahedron Lett.*48, 985-987 (2007).

氏 名 赤川 賢吾

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)

「強酸性樹脂と樹脂固定塩基触媒を同一系内で用いたエナンチオ選択的ステップを含む連続反応」

赤川賢吾・坂本清志・工藤一秋

日本化学会第87春季年会 2007年3月26日 関西大学 (発表予定)