

平成19年2月26日

氏名 古谷昌大 (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”

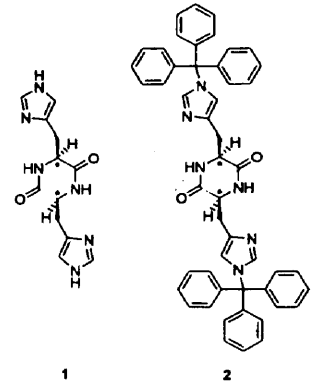
平成18年度リサーチ・アシスタント報告書

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	工学系研究科 化学生命工学専攻 生産技術研究所	
所在地	目黒区駒場4-6-1	
申請時点での 学年	博士課程2年	
研究題目	天然アミノ酸を基本構造とする金属錯体触媒 および有機触媒の開発	
指導教員の所属・氏名	工学系研究科 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

1) Cyclic L-histidyl-L-histidyl1 を用いた誘導体配位子の合成

L-Histidine 生来の不斉点から誘起される不斉環境を、不斉触媒反応に利用できるような金属錯体の調製を目指した。L-Histidine 生来の不斉点を金属に配位するイミダゾール部位に近づける一方法として、cyclic L-histidyl-L-histidyl1 を出発物質とするジイミダゾールの合成を行なった。化合物 1 は、L-histidine のメチルエステルから簡便に合成した。これに、従来のペプチド合成法（液相法）における保護基導入の手法を用いて、トリフェニルメチル基を位置選択的に 2 個導入した（化合物 2）。

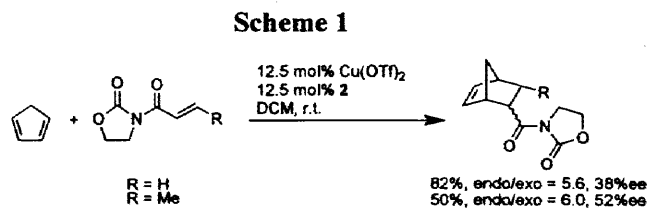


2) 化合物 2 を配位子とした銅錯体の調製

銅（II）錯体は、銅（II）トリフラートと化合物 2 を適当な溶媒中室温で攪拌することで調製した。まず、銅（II）イオンと 2 との錯体形成様式および結合定数を調べるため、円二色偏光を用いた滴定実験を行なった。その結果、銅（II）イオンと 2 は 1 対 1 で錯体を形成し、そのときの結合定数は 2×10^5 程度であると見積もられた。

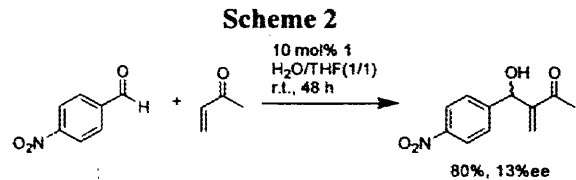
次に、触媒能を調べるため Diels-Alder 反応を行なった。銅（II）錯体は基質混合前の溶媒中で *in situ* 調製した。シクロペンタジエンとアクリロイル-2-オキサゾリジノンを用い、ジクロロメタン（DCM）中室温で 2.5 時間反応させたところ、38%ee のエナンチオ選択性を得た（Scheme 1）。銅（II）錯体を調製する際、銅（II）トリフラートと 2 を 1 対 1 のモル比で混合したとき最も良いエナンチオ選択性が得られ、どちらか一方を過剰にして混合するとエナンチオ選択性の著しい低下が見られた。また、アクリロイル-2-オキサゾリジノンのよりも嵩高いオレフィンである

3-(2-プロペノイル)-2-オキサゾリジノンを用いた場合には、長い反応時間を要するものの（67 時間）、52%ee のエナンチオ選択性を得た（同スキーム）。



3) Cyclic L-histidyl-L-histidyl1 の有機触媒反応への応用

水およびイミダゾール存在下において、Baylis-Hillman 反応が効率良く進行することが知られている。化合物 1 は水に可溶であり、イミダゾール部位と不斉点を併せ持つことから、不斉 Baylis-Hillman 反応に応用できないか検討した。4-ニトロベンズアルデヒドとメチルビニルケトンとの反応を水/テトラヒドロフラン（THF）（1/1）中室温で行なったところ、13%ee のエナンチオ選択性を得た（Scheme 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)

無し

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)

無し