

研究 成 果 報 告 書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		1, 2-ジオール分子認識に基づく不斉酸化法の開拓			
研究テーマ (欧文) AZ		Asymmetric Oxidation of 1,2-Diols Based on Molecular Recognition			
研究氏 代 表 名 者	カタカナ CC	姓)オノムラ	名)オサム	研究期間 B	2007 ~ 2008年
	漢字 CB	尾野村	治	報告年度 YR	2008 年
	ローマ字 CZ	ONOMURA	OSAMU	研究機関名	長崎大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		尾野村治・長崎大学・大学院医歯薬学総合研究科 教授			
概要 EA (600字～800字程度にまとめてください。) 銅トリフラートとビスオキサゾリンからなるキラル銅触媒が、1, 2-ジオール、アミノアルコールやアミノアルデヒドとキレート錯体を形成し、その水酸化やホルミル基が活性化されることを、それぞれの酸化電位を測定することにより明らかにした。活性化され、より酸化されやすくなったこれら1, 2-ジオール類は臭素カチオン、ヨウ素カチオンなどのハレニウムイオンによって、α-ヒドロキシケトンやアミノ酸エステルに効率よく酸化できた。 この反応には、特筆すべき点が3つある。1つ目は、通常の酸化剤を用いた反応では炭素-炭素結合の酸化的切断が優先されるが、この反応条件では炭素水素結合のみが酸化的切断されることである。従来困難であった1, 2-ジオールのα-ヒドロキシケトンへの酸化を高効率に実施できた。 2点目は、この反応は1, 2-ジオール類選択的に起こるので、メタノールのような1級アルコールを溶媒として用いても、1, 2-ジオール類を高選択的に酸化できる。したがって、メタノール中での電極酸化も可能となり、触媒量のテトラエチルアンモニウムブロミド等の臭素アニオンを含む塩をメディエーターとする酸化も容易である。これらのことから、グリーンケミストリーの理念に適った酸化手法となった。 3点目はキラルビスオキサゾリンを不斉配位子として用いれば、高エナンチオ選択的に反応が進行することである。その結果、従来合成の難しかった光学活性α-ヒドロキシケトンや非天然型アミノ酸エステルが容易に入手可能となった。					
キーワード FA	不斉酸化	1, 2-ジオール	アミノ酸	分子認識	

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）										
雑誌	論文標題 _{GB}	Asymmetric electrochemical oxidation of 1,2-diols, aminoalcohols, and aminoaldehydes in the presence of chiral copper catalyst								
	著者名 _{GA}	Daishirou Minato, Hitomi Arimoto,	雑誌名 _{GC}	Tetrahedron						
	ページ _{GF}	6675~6683	発行年 _{GE}	2	0	0	8	巻号 _{GD}	64 (28)	
雑誌	論文標題 _{GB}	Efficient Kinetic Resolution of <i>racemic</i> -Aminoaldehydes by Oxidation with NIS								
	著者名 _{GA}	Daishirou Minato, Yoko Nagasue,	雑誌名 _{GC}	Angew. Chem. Int. Ed.						
	ページ _{GF}	9458~9461	発行年 _{GE}	2	0	0	8	巻号 _{GD}	47 (49)	
雑誌	論文標題 _{GB}									
	著者名 _{GA}		雑誌名 _{GC}							
	ページ _{GF}	~	発行年 _{GE}					巻号 _{GD}		
図書	著者名 _{HA}									
	書名 _{HC}									
	出版者 _{HB}		発行年 _{HD}					総ページ _{HE}		
図書	著者名 _{HA}									
	書名 _{HC}									
	出版者 _{HB}		発行年 _{HD}					総ページ _{HE}		

欧文概要 _{EZ}

We have gotten two fruitful results.

1. Asymmetric oxidation of 1,2-diols, aminoalcohols and aminoaldehydes in the presence of copper(II) triflate and (*R,R*)-Ph-BOX, was accomplished by electrochemical method using Br⁻ as a mediator. This oxidation was applicable to kinetic resolution of *racemic cis*-cycloalkane-1,2-diols, aminoalcohols and aminoaldehydes to afford optically active compounds with good to high enantioselectivity.

2. The first efficient method for kinetic resolution of *racemic*-aminoaldehydes which is based on recognition by copper(II) ion associated with (*R,R*)-Ph-BOX complex is achieved, i.e; coordinated aminoaldehydes were transformed into optically active amino acid methyl esters, and non-coordinated aminoaldehydes converted into optically active aminoaldehydes dimethyl acetals