

京都大学教育研究振興財団助成事業  
成 果 報 告 書

平成27年7月30日

公益財団法人京都大学教育研究振興財団  
会 長 辻 井 昭 雄 様

所属部局・研究科 工学研究科 合成生物化学専攻

職 名・学 年 助 教

氏 名 石 田 直 樹

助成の種類	平成27年度・若手研究者在外研究支援・国際研究集会発表助成／若手	
研究集会名	The 18th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS18) 有機合成を志向した有機金属化学に関する第18回国際純正・応用化学連合 国際シンポジウム	
発表題目	Enantioselective Construction of 3-Hydroxypiperidine Skeletons by Sequential Actions of Light and Rhodium upon N-Allylglyoxylamides	
開催場所	スペイン シツチェス ホテルメリアシツチェス	
渡航期間	平成 27 年 6 月 27 日 ～ 平成 27 年 7 月 3 日	
成果の概要	タイトルは「成果の概要／報告者名」として、A4版2000字程度・和文で作成し、添付して 下さい。「成果の概要」以外に添付する資料 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> 有( )	
会計報告	交付を受けた助成金額	350,000円
	使用した助成金額	350,000円
	返納すべき助成金額	0円
	助成金の使途内訳	渡航費： 147,170円
		現地滞在費(宿泊費・交通費・日当等)： 196,230円
国内交通費： 6,600円		
当財団の助成について	本助成金は若手研究者の海外経験を促進する上で大変有用であると思います。今後も続 けていただき、より多くの若手研究者の後押しをしていただければと存じます。	

【国際研究集会の概要】

The IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS)は、有機合成を志向した有機金属化学の最新の成果について発表・議論することを目的として1981年より2年ごとに開催されている、当該分野で最も有名な国際会議の一つである。第18回にあたる今回は、カタルーニャ化学研究所(ICIQ)のアントニオ エチャバーレン教授を議長としてスペインのカタルーニャ州シッチェス市で開催された。ロバート バーグマン教授（カリフォルニア大学バークレー校、アメリカ）による水溶性キラルホスト化合物を用いた極めて斬新な有機合成法についてのご講演、メラニー サンフォード教授（ミシガン大学、アメリカ）によるパラジウム触媒を用いた炭素－水素結合活性化反応のご講演、茶谷直人教授（大阪大学、日本）による二座配向基を用いた炭素－水素結合活性化反応のご講演をはじめとして、当該分野を先導する著名な教授陣による基調講演が開かれたほか、若手から大御所まで世界中の研究者が一堂に会して、最新の成果を口頭（52件）・ポスター（652件）にて発表し、終日討議を行った（9:00～20:00）。講演会終了後には交流会も催された。最先端の研究成果や潮流を学ぶ絶好の機会であったと同時に、普段はなかなかお会いできない海外の研究者と交流を深めることができた大変有意義な時間であった。

【発表の概要と成果】

従来の有機合成では主に $\pi$ 結合や極性 $\sigma$ 結合の反応を用いていた。一方、炭素－炭素結合や炭素－水素結合のような非極性の $\sigma$ 結合は反応性に乏しく、これまでその切断反応が有機合成に利用されることはほとんどなかった。しかし、もしこれらの非極性 $\sigma$ 結合を位置選択的に切断して炭素骨格の構築に利用できれば革新的な合成手法を与えるものと期待される。

窒素を含む6員環化合物（ピペリジン）は生物活性を持つものが多く、医薬品や農薬の候補として重要な化合物群である。含窒素6員環を構築する様々な手法がこれまでに開発されてきたが、キラルな誘導体を効率よく、エナンチオ選択的に合成する手法は限られている。入手容易な化合物を原料として、立体選択的に合成する新しい手法の開発は重要な研究課題である。本発表では光と

遷移金属触媒の用いる独自の手法について、多様な誘導体が入手容易な *N*-アリルグリオキシルアミドを原料として、炭素-水素、炭素-炭素結合の切断を経て 3-ヒドロキシ-3,4-ジヒドロピリドン骨格を原子効率よく、エナンチオ選択的 (96-98% ee) に構築する手法について報告した。

*N*-アリルグリオキシルアミドに光を作用させると、窒素に隣接する炭素-水素結合がケトン性カルボニル基に付加して (Norrish-Yang 型の光環化反応)、ビニル基を有するラクタムがそのジアステレオマーおよびエナンチオマーの混合物として生成した。続いてこのラクタムの異性体混合物に光学活性なロジウム触媒を作用させたところ、炭素-炭素結合の切断と、炭素-炭素結合の再結合を経て骨格転位が起こり、光学活性な 3-ヒドロキシ-3,4-ジヒドロピリドンが得られた。この手法によって光学活性な 3-ヒドロキシ-3,4-ジヒドロピリドンをはじめ不斉合成できるようになった。

発表終了後、壇上にてバーグマン教授より光と遷移金属触媒が共存する合成システムの可能性についてご意見・ご質問をいただいたほか、その後の休憩時間には海外の学生から実験操作や反応機構についての質問を受けた。我々の研究に興味を持っていただけた点は有意義であったのではないかと思う。