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31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
職 名•学 年	博士後期課程1年
口. 友	山 宏 豊 去

助成の種類	平成27年度 研究者交流	充支援 • 国際研究集会発表助成/若手	
研究集会名	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	Asymmetric Synthesis and Thermal Rearrangement of Imino-substituted Spiropentanes		
開催場所	スペイン・カタルーニャ州・シッチェス・ホテル メリア シッチェス		
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 ■ 無 □ 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	航空運賃等(関空-バルセロナ往復) 147,170円	
		現地滞在費(宿泊費・日当・交通費等) 196,230円	
		国内交通費 6,600円	
	 (今回の助成に対する感想、今後の助成に望	むこと等お書き下さい。助成事業の参考にさせていただきます。)	
当財団の助成に つ い て	初の海外で行われる国際学会の参加でありましたが、今回、貴財団より助成を受け、資金面での大きな安心を受けて臨むことができました。また、海外の若手研究者をはじめとした様々な交流を持てたことは、大きな刺激となりこれからの研究生活にとって大きな励みになると思います。 以上にように、国際学会への参加は私にとってかけがえのないものとなりました。今後も若手研究者への同様の支援が継続されることにより、良い経験が得られる研究者が増えることを期待しております。		

成果の概要

京都大学工学研究科 博士課程一年 中室貴幸

学会名: 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

(Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis 18 IUPAC International Symposium)

渡航期間:2015 年 6 月 27 日~ 7 月 3 日

場所:スペイン・カタルーニャ州・シッチェス・ホテル メリア シッチェス

発表形式:ポスター発表

発表題名: Asymmetric Synthesis and Thermal Rearrangement of Imino-substituted Spiropentanes

[国際会議の概要] 今回参加させていただいた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(以下 OMCOS18)は有機合成の研究領域においても主要な分野である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いる学会であり、当該分野においては最も著名な国際会議であります。18 回目を迎える本会議は、1981 年より 2 年ごとに開催されており、今回は若手から大御所までの研究者がそれぞれの最新の成果について口頭発表は約 50 件、ポスター発表は約 650 件と活発な議論が朝早くから夜遅くまで行われました。また、本会議では申請者と同年代の若手研究者の交流にも力をいれており、全体の歓迎会だけでなく若手のための夕食会及びバルセロナ市内観光が企画されており、多様な交流を持つ機会がありました。

[発表内容の概要] 私は、学会 2 日目のポスターセッションにおいて、"Asymmetric Synthesis and Thermal Rearrangement of Imino-substituted Spiropentanes (イミノ基置換スピロペンタン類の不斉合成及び熱的転位反応)"という題目で 2 時間の発表を行いました。私の発表内容について以下にまとめます。

報告者が所属する研究室では、不活性炭素・炭素結合の切断及び含窒素化合物の効率的合成 法の開発に着目して研究を行っています。今回、イミノ置換スピロペンタンの炭素・炭素結合 切断反応を鍵反応として、含窒素環を有するトランスシクロアルケン誘導体を入手容易な末端 アルキンを原料として効率的に合成する反応を開発し、この成果についてポスター発表を行い ました。

今回の生成物である中員環シクロアルケン類は非環状アルケンとは異なり、トランス体の異性体が対応するシス体よりも不安定となり、またねじれた構造を有していることから面性不斉を有しています。この特異な構造から由来する性質を利用して、有機合成のみならずケミカルバイオロジーの分野においても多様な応用例が見出されている興味深い分子であるといえます。そのため、立体選択的な中員環トランスシクロアルケンの合成法の開発は精力的に研究されている分野でありますが、光学活性なトランスシクロアルケンの合成例は限られていました。報告者は今回、構造異性化反応を上手く設計することにより含窒素トランスシクロアルケン誘

導体をエナンチオ選択的(97-99% ee)に合成しました。すなわち、末端アルキンにアジド化合物を銅触媒存在下で作用させると、[3+2]型の双極子付加環化反応が進行して、トリアゾールが生成します。続いて、光学活性なロジウム触媒存在下メチレンシクロプロパンを作用させたところ、シクロプロパン化反応が立体選択的に進行し、光学活性なイミノ置換スピロペンタンが生成しました。この高ひずみ化合物から熱的な骨格転位反応が進行して、ピペリジン環が縮環した光学活性なトランスシクロアルケンが得られるという反応です。この手法は入手容易な原料から、不斉点を含む極めて複雑な化合物をワンポットで合成することができる優れた反応であります。また合成的な観点のみならず、その熱的な異性化過程における機構的な観点からも興味がもたれる成果です。私のポスター発表には国内外を問わず、たくさんの研究者に興味を持っていただきました。その中でも committee の方とは、ポスター発表を通じて有益な議論を繰り広げることができ、最終的にはポスター賞を受賞することができました。

[終わりに]私にとって初めての海外での国際学会でありましたが、ポスターセッションやコーヒーブレイクなどの時間を通じて様々な研究者との交流を持つことができ、とても良い刺激を受けることができました。その中でも海外の研究者とのコミュニケーションを円滑に行うためには、自分の英語力の更なる向上が必要であると痛感させられました。博士過程 1 年目において、分野のフロントランナーの研究者との交流を持つことができ、自分の研究の位置づけや方向性について考える良い機会となりました。

終わりになりましたが、今回の国際会議への参加に際して多大なご支援いただき、発表の機会を与えて下さった、財団法人京都大学教育研究振興財団に厚くお礼申し上げます。