

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10月28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 化学研究所

職名・学年 薬学研究科博士後期課程2年

氏名 笠松 幸司

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		
研究集会名	第27回キラリティー国際会議		
発表題目	Enongation of Life-Time of Chiral Enolate Intermediates; Asymmetric $\alpha$ -Fluorination of Amino Acid Derivatives via Memory of Chirality		
開催場所	アメリカ合衆国、マサチューセッツ州、ボストン、ボストンパークプラザホテル		
渡航期間	平成27年 6月27日 ~ 平成27年 7月 4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	300,000 円	
	使用した助成金額	300,000 円	
	返納すべき助成金額	0 円	
	助成金の使途内訳	往復航空券	181,510円
		学会参加費	33,771円
宿泊費等		84,719円	
当財団の助成について	(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。) 海外で開催される国際会議への参加は、自己負担では金銭的な問題が大きく、貴財団の助成なしには実現しませんでした。また、海外での国際学会でのポスター発表に併せて、海外企業の研究所見学の予定を組み込んだ日程を許可して頂いたことで、本渡航の目的である研究活動の推進とともに、自身のキャリアを考える良いきっかけとなりました。ここに感謝申し上げます。		

## 成 果 の 概 要

京都大学化学研究所  
精密有機合成化学研究領域  
博士後期課程 2 年 笠松 幸司

### 【会議名】

The 27<sup>th</sup> International Symposium on Chirality (Chirality 2015: ISCD-27)

### 【開催場所】

アメリカ合衆国、マサチューセッツ州、ボストン、ボストンパークプラザホテル

### 【開催期間】

平成 27 年 6 月 28 日 ~ 平成 27 年 7 月 1 日

### 【主催者】

Professor Thomas Wenzel, Bates College

### 【概要】

The 27<sup>th</sup> International Symposium on Chirality (Chirality 2015: ISCD-27)は、化合物の”不斉”に関連する科学の発展や進歩について討論を行う集会であり、1988 年から毎年開催され今年で 27 年目を迎える。本集会にて、イタリア化学会から分子の不斉に関する研究領域において、国際的に高い評価を受けた科学者にキラリティーメダルが授与される。本年は産業界から初めて Christopher J. Welch 博士 (Merck Research Laboratories) にキラルクロマトグラムを用いる迅速なエナンチオマーの光学文学技術への貢献として授与された。

### 【セッション・発表概要】

今回、私は「Elongation of Life-Time of Chiral Enolate Intermediates; Asymmetric  $\alpha$ -Fluorination of Amino Acid Derivatives via Memory of Chirality」という題目でポスター発表を行いました。有機合成化学に最も汎用される活性種であるエノラート中間体は、その平面性ゆえ従来アキラルと考えられ、不斉反応への利用には外部不斉源の添加が必須でありました。一方、当研究室では、適切に設計されたアミノ酸誘導体から生じるエノラート中間体が短寿命のキラリティーを有することを見出し、種々の不斉反応の開発に展開してきました。今回、本手法の汎用性を制限していた「キラルエノラートの短寿命さ」を克服するべく、エノラートのアグリゲート構造制御による「キラルエノラートの長寿命化」に取り組みました。具体的には、エノラートのカウンターカチオンと分子内に存在する芳香環がカチオン- $\pi$ 相互作用する基質を設計することで、従来に比べて約 200 倍長寿命なキラルエノラートの創製に成功しました。本現象を利用して、アミノ酸誘導体の不斉記憶型 $\alpha$ -フッ素化の開発に着手し、合成報告例のない $\alpha$ -フッ素化アミノ酸誘導体を高収率高エナンチオ選択的に合成することに成功したことを発表しました。不斉記憶型反応は医薬品合成プロセスに用いられるなど基盤的研究から産業界への広がりを見せており、本ポスター発表においても多くの質問を受けることができ、今後の

研究方針の参考になる議論が出来ました。

招待講演者の発表にも大変刺激を受けました。Amir Hoveyda 教授 (Boston College) は多成分触媒プロセスの開発における、Fluorine Charge-Dipole Interaction に着目した触媒について発表されており、フッ素原子を利用する触媒設計に興味を持ったとともに、自身の研究の応用展開に関する示唆を得ることができました。また、Eric N. Jacobsen 教授 (Harvard University) はチオウレア触媒を用いたグリコシル化反応において、詳細な速度論解析から触媒の二分子関与の提唱とチオウレア触媒を二量化した新規触媒を設計による従来法では困難な 2 位デオキシ糖の立体選択的グリコシル化を発表し、現象の丁寧な観察を反映した緻密な研究の進め方に感銘を受けました。この他にも、不斉を主軸にした多岐に渡る魅力的な口頭発表やポスター発表が数多くあり、大変有意義な時間を過ごすことが出来ました。

#### 【謝辞】

最後になりましたが、本国際研究発表を助成くださり、誠にありがとうございました。海外で活躍している著名な研究者の講演の拝聴だけでなく、学術発展への貢献を志す同世代の学生との交流は私にとってかけがえのない経験になりました。京都大学教育研究振興財団の益々のご発展をお祈り申し上げます。