

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12月7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 薬学研究科薬科学専攻

職 名・学 年 博士後期課程1年

氏 名 藤 原 慎 一

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9回ソウル大—京大—阪大合同シンポジウム The 9th Seoul-Kyoto-Osaka Joint Symposium on Pharmaceutical Sciences for Young Scientists		
発 表 題 目	<i>E/Z</i> -selective Synthesis of Unsymmetric Alkylidenemalonates and Its Applications.		
開 催 場 所	韓国・ソウル		
渡 航 期 間	平成27年11月16日 ～ 平成27年11月18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	100,000円	
	使用した助成金額	100,000円	
	返納すべき助成金額	0円	
	助成金の使途内訳	渡航費・交通費	55,000円
		滞在費	45,000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。) 渡航前に助成金を振り込んでいただき、スムーズに渡航・学会発表を行うことができました。また、学会の開催日程延期に伴い当初の渡航計画が変更になりましたが、簡便な手続きで計画を変更することができ非常に助かりました。深く御礼申し上げます。		

【学会の概要】

私は2015年11月16日～11月18日にかけて、韓国ソウルのソウル国立大学で開催された第9回SKOジョイントシンポジウム(The 9th Seoul-Kyoto-Osaka Joint Symposium on Pharmaceutical Sciences for Young Scientists)に参加した。本学会は日韓の若い科学者の交流を主眼とし、有機合成化学をはじめ天然物合成、ケミカルバイオロジー、プロテオミクスなど比較的幅広い分野における最新の研究を議論する場として開催され、今回で9回目を迎える。今年度の学会では日韓の3大学から約25の15分間の口頭発表が行われた。また、若い科学者の交流を主眼にしているとおり、昼食、夕食等の時間を利用して韓国の文化に触れあうとともに、韓国の学生とも積極的に交流を図ることができた。

【発表の概要】

私は、「*E/Z*-selective synthesis of unsymmetric alkylidenemalonates and its applications」という演題で口頭発表を行った。アルキリデンマロネートはその高い反応性から、環化付加反応やMichael反応の基質として広く用いられる合成素子である。精密有機合成の研究においては、立体化学を制御して合成することは重要な課題であり、非対称アルキリデンマロネートを合成素子として用いる場合には二重結合の幾何異性を制御する必要がある。しかしながら、非対称アルキリデンマロネートを合成する一般的な手法は存在せず、非対称アルキリデンマロネートはその有用性とは裏腹に、未だ合成化学における利用例は乏しい。

そこで、電子求引基を有するアルキンのヒドロメタル化とクロスカップリングを行えば、非対称アルキリデンマロネートが*E/Z*選択的に得られると考え、有機スズ化合物を用いたStilleカップリングによる合成法を検討した。また、合成した非対称アルキリデンマロネートをラジカル付加反応の反応機構解析に利用し、従来提唱されていた反応機構では説明できない立体選択性発現機構に対する新たな遷移状態の提唱を行った。合成した非対称アルキリデンマロネートは新規合成素子や反応機構解析プローブとして用いられることが期待される。

【成果】

非対称アルキリデンマロネートの合成法は限られているため、多くの聴衆に合成法に興味を持ってもらうことができ、当初予定されていた質疑時間では収まらない活発な討論を行うことができた。質疑応答から、非対称アルキリデンマロネートの合成法に関する助言やラジカル付加の遷移状態解析に関する助言をいただくことができ、本研究を今後進めていくうえで非常に参考になった。特に、非対称アルキリデンマロネートの合成法に関する助言は、私の開発した方法をもってしても未だ合成が困難な非対称アルキリデンマロネートの合成を可能にし得るものであり、本研究のさらなる発展につながるものと考えている。また、学会を通じて多くの韓国の学生と交流することができ、普段使用することの少ない英語を積極的に使う機会としても大変有意義であった。特に、学会の懇親会とその後行われた日韓の学生による交流会では、韓国における学生生活事情や、研究に対する姿勢を知るとともに、大学院生の兵役事情や韓国国内の流行等の現在の韓国の生活、文化を知る機会となった。

また、他の発表者の発表も大変刺激を受ける内容であった。例えば、(-)-Caprazamycin Aやellagitannins、biakamides類といった高度に複雑な骨格を有する天然物の全合成の発表や、新規バナジウム触媒を用いたアリルアルコールの動的速度論的光学分割に関する発表は、私の研究分野に近い研究発表であり、研究に対する興味もさることながら、他の大学、研究室で

行われている研究のレベルの高さ、大学院生の研究に対する熱意を肌で感じる事ができた。特に、バナジウム触媒を用いたアリルアルコールの動的速度論的光学分割に関する研究は、アリルアルコールのラセミ化に独自に開発したシリカ担持バナジウム触媒 (V-MPS) を用いて、従来のバナジウム触媒の欠点を克服するとともに、V-MPS の特性に関する調査も行っており、バナジウム触媒によるアリルアルコールのラセミ化を V-MPS の内側にアリルアルコールを 1 分子ずつ取り込んで行うという戦略は、非常に興味深いものであった。

【謝辞】

本研究の国際研究集会発表を助成して頂き、海外において研究成果の発表機会を与えてくださった京都大学教育研究振興財団に心より御礼申し上げます。本学会に参加することで、国内外の研究者らとディスカッションができ、国内学会では得られない貴重な経験を得ることができました。また、韓国の学生との交流を通じて、韓国の生活・文化を知るとともに海外の学生のレベルを実感することができました。今回の発表では有益な助言を多く頂くことができ、自身の研究の更なる発展に繋げていきたいと考えています。最後に京都大学教育研究振興財団の益々のご発展を心よりお祈り申し上げます。