（様式７：電子媒体）
（若手研究者海外挑戦プログラム）

令和３年11月4日

若手研究者海外挑戦プログラム報告書

独立行政法人日本学術振興会 理事長　殿

受付番号 20208071
氏　　名 田中 大貴
（氏名は必ず自署すること）

若手研究者海外挑戦プログラムによる派遣を終了しましたので、下記のとおり報告いたします。
なお、下記記載の内容については相違ありません。

記

1 派遣先：都市名 ベルリン（国名 ドイツ）

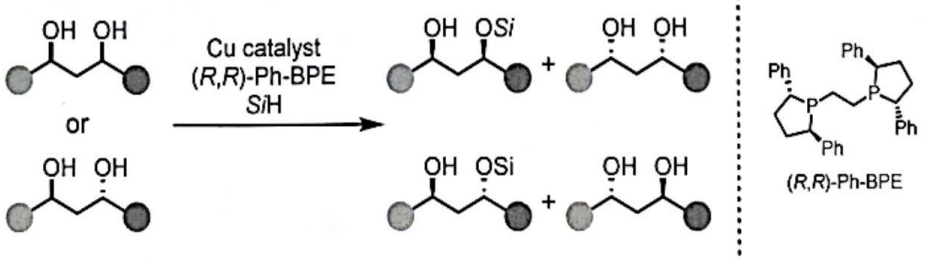
2 研究課題名（和文）　：シリルカチオン触媒を用いたポリフルオロアルカンのモノアルキル化反応の開発

3 派遣期間：令和　３年　８月　１日　～　令和　３年　１０月　３１日（９２日間）

4 受入機関名・部局名：ベルリン工科大学

5 派遣先で従事した研究内容と研究状況（1/2 ページ程度を目安に記入すること）

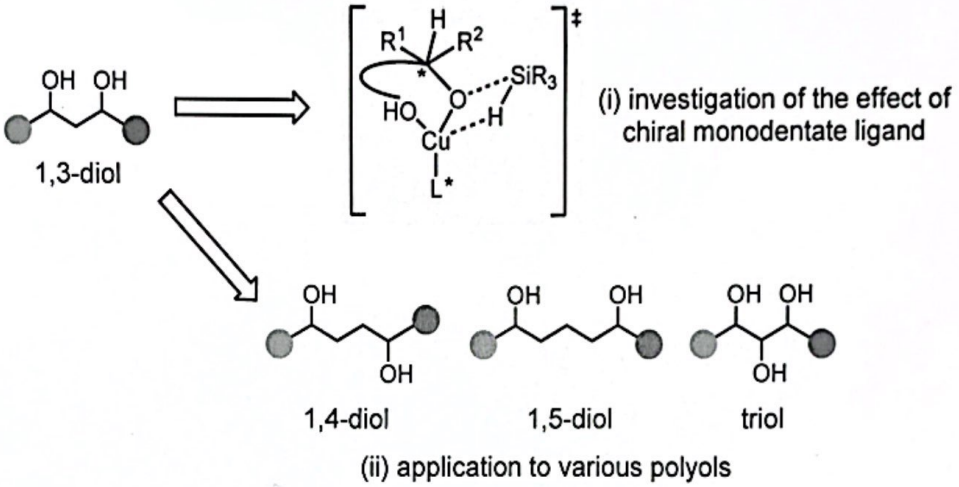
派遣前の予定とは異なりアルコール類の速度論的分割に取り組んだ。天然物の構造に多く存在する1,3-ジオールをエナンチオ選択的に得ることは重要である。速度論的分割は1度の変換で両方のエナンチオマーを得ることができるため有用な手法であるが、ジオールの速度論的分割に関しては、モノオールに比べ未だ報告例が少なく汎用性の高い変換法の開発が求められている。これまで派遣先研究室では銅触媒と市販の不斉二座ホスフィン配位子を用いたモノオールの速度論的分割を報告し、様々なアルコールに対してこの手法が適応可能であることを見出している。今回その手法を用いて1,3-ジオールの速度論的分割に取り組んだ。モデル基質の探索のため様々なジオールを合成し、反応の位置および立体選択性を評価した。その結果、*syn*/*anti*の配座は立体選択性に大きな影響を与えずこの手法がジオールの立体配座に依存しない変換法であることが分かった。また嵩高い置換基を導入せずとも高い位置選択性を示し、広い範囲の基質に対して適応可能であることが示唆された。β位に置換基を持たない基質は低い立体選択性を示したものの、メシチル基またはβ位への置換基の導入により完璧な位置選択性かつ高い立体選択性を与えることを見出した。



Scanned with CamScanner

6 研究成果発表等の見通し及び今後の研究計画の方向性（1/2 ページ程度を目安に記入すること）

派遣先研究室では今後、今回の派遣期間で発見したモデル基質を用いて反応条件の最適化および基質適応範囲の探索に着手する予定である。立体選択性に関してヒドロシランのケイ素上置換基を嵩高くすることでさらに高い選択性を与えると考えられ、より嵩高いホスフィン配位子も十二分に効果を発揮すると期待される。位置選択性に関してもホスフィン配位子を変更することでさらなる向上が見込まれる。また単座のホスフィン配位子を用いた場合、片方のヒドロキシ基が配向基の役割を果たし立体選択性の向上につながるのか興味が持たれる。もし単座の配位子が高い立体選択性に重要であれば適用可能な配位子の幅が広がり、銅触媒を用いたアルコールの速度論的分割法に新たな制御法が生まれることになる。これまで派遣先研究室では速度論的分割が可能な基質はモノオールのみに限られていたが、この手法を確立できればさらに速度論的分割の報告例が少ない1,4-ジオールや1,5-ジオール、ゆくゆくはトリオールなどの基質への応用が期待される。



7 本プログラムに採用されたことで得られたこと（1/2 ページ程度を目安に記入すること）

今回の派遣は3ヶ月という短期留学であった。これまでの研究生活の中で不斉反応に携わったことがなかったため、不斉反応に関する知識、扱う実験機器と触れるもの全てが新鮮であり毎日新しい知識を吸収することができた。これまでの自分の研究分野と異なる分野に挑戦することができ短期留学の良さを感じた。またジオールの*syn*/*anti*ジアステレオマーの単離が非常に難しく、最初はカラムによる精製すら上手くいかなかった。しかし3ヶ月後には様々なジオールを単離できるようになり実験技術の向上を感じた。これまでに知らなかったものだけでなく、習得したと思い込んでいた技術も環境を変えることで改めて見つめなおす良い機会となった。完璧な位置選択性に加え高い立体選択性を示す基質を滞在期間中に見つけることができるのか不安であったが、期限付きのプレッシャーを感じながら効率よくプロジェクトを進める経験ができて良かった。幸いコロナ禍でありながらも研究室生活に支障はほぼなく研究室メンバーともコミュニケーションをとる機会が多くあった。もちろん英語での会話になるが、留学を開始した当初はそのスピードについていけず何度も聞き返すことがあったし、会話に入っていくのが難しかった。さらに留学する前は英語を話す機会が多いと思っていたが、研究室に入ってみると実験中はほぼ会話することがないため意外と英語を話す機会が少なく会話スキルが向上しにくいと感じた。せっかく留学しているのだからと思い、そこから意識的に能動的なコミュニケーションをとるように心がけた。そうすることで研究室メンバーとの食事や、先生との議論の機会も増やすことができた。コロナ禍だからといって自粛しすぎていたら今回経験したイベントを逃していたかもしれない。自分が動かなくても舞い込んでくるイベントももちろんあるが、違う環境に身を置いたときは思っている以上に積極的な姿勢が大事だと気づかされた。派遣先の先生とのメールのやり取り、家主とのスケジュール調整など日本では難しくなかったことが、言語が変わるだけで1つの文章を作るのにさえ苦労した。今回の留学は新しいこと尽くしであり、全員が経験することはできない大変貴重な機会だと感じた。

Scanned with CamScanner