

平成 30 年 4 月 18 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 201780088

氏 名 船越 雄太

(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 アーヘン (国名 ドイツ連邦共和国)
2. 研究課題名 (和文) : 1 価パラジウム二核錯体を用いるヘテロ芳香環化合物の堅牢な合成法の開発
3. 派遣期間: 平成 29 年 10 月 23 日 ~ 平成 30 年 3 月 20 日 (149 日間)
4. 受入機関名・部局名: RWTH AACHEN UNIVERSITY・Institute of Organic Chemistry
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)

空气中安定で取り扱い容易な 1 価パラジウム二核錯体を用いるインドール類およびアザインドール類の合成法開発に従事した。まず、出発物質として *o*-ヨードアニリン類と内部アルキンを用いる Larock インドール合成の条件にて、1 価パラジウム二核錯体の反応性について検証した。種々の検討後、本反応系においても限定反応物質に対して 1 等量のリチウム塩の添加が出発物質の完全消費および内部アルキンの位置選択的な付加に大きく寄与することが分かり、最終的に目的生成物であるインドール化合物を 78%収率で得られた。続いて、出発物質として 2-アミノ-3-ヨードピリジン類を用いて、7-アザインドール骨格の構築を試みた。検討の結果、収率が塩基の種類によって大きく左右されることがわかり、最適化の後、目的生成物の 7-アザインドール化合物を 72%収率で得られた。また、同条件下で 4-アミノ-3-ヨードピリジン類を用いて 5-アザインドール化合物の合成を試みたが、反応は進行しなかった。これは 4-アミノピリジン構造が錯体への強い配位および失活に寄与してしまったためだと考えられる。現在最適化を実施しており、44%収率で 5-アザインドール化合物を得られるようになった。

また、一連の検討の過程でアルキニルトリアルキルシラン類と適切な塩基を用いると、シラ菌頭型カップリング反応が進行することが分かった。受入研究者の研究室では、1 価パラジウム二核錯体を用いて、Cl および OTf 基に対し、Br または I 基選択的な熊田・玉尾カップリングや根岸カップリングを報告している。これらに倣い、化学選択的なシラ菌頭型カップリング反応を実現するため、4-ヨードフェニルトリフルオロメタンスルホネートを出発物質として検討を行った。現在、67%収率で I 基選択的にカップリング反応が進行する条件を見出しており、さらなる改善を目指して反応条件の最適化を行っている。

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)

【①1 価パラジウム二核錯体を用いるアザインドール類合成】

インドール類および 7-アザインドール類の合成に用いることができた 1 価パラジウム二核錯体を、5-アザインドール類の合成へと適用するために、さらなる反応条件の最適化を行っている。現在、出発物質である 4-アミノピリジン類の 4 位のアミノ基上の電子的な環境が、収率に大きな影響を及ぼすことが分かっている。そのため、今後は 4 位のアミノ基上の保護基について、電子的および立体的な観点から、より詳しく検討を行う。また、受け入れ先の研究室では、1 価パラジウム二核錯体を用いて、Cl および OTf 基に対し、Br または I 基選択的なカップリング反応を報告している。これに倣って、多様な置換基を有するアミノピリジン類、または内部アルキン類を用いて官能基許容性、および官能基の選択性について議論を深められるようにする方針である。研究成果発表については、現地の学生が担当した結果と、私の研究成果を併せて学術雑誌へ投稿する予定である。

【②1 価パラジウム二核錯体を用いるシラ菌頭型カップリング反応】

官能基選択的なシラ菌頭型のカップリング反応を実現するために、さらなる反応条件の検討を行っている。これまでの課題として、強力な塩基、または強塩基性のケイ素活性剤を用いると、一般的な反応性が向上する一方で、OTf 基の加水分解が進行することが分かっている。私の帰国直前に、適切な塩基の候補をいくつか見つけることができたものの、まだ最適化には至っていない。またこれまでの知見から、塩基と溶媒との組み合わせが収率、副生成物の発生、および反応の選択性に大きく寄与することが分かっている。そこで、まずは候補となった塩基と種々の溶媒の組み合わせについて、再度念入りに検討を行う予定である。その後、最適化した条件下での官能基の許容性や、適用可能な基質について議論するために研究を進める。研究成果発表については、現地の学生が担当した結果と、私の研究成果を併せて学術雑誌へ投稿する予定である。

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)

本プログラムで得られたものは、大きく分けて①英会話力、②多様性の概念、③自信の 3 つである。

まず一つ目の「①英会話力」について述べる。滞在した研究室には 10 か国以上から研究者が集まっており、化学のディスカッションはもちろん、日常会話、ジョークに至るまで、当たり前英語で会話が行われる。よく考えれば当然のことだが、ユーモアのセンスや言葉遣い、そのニュアンスはそれぞれが持つ背景によって違うことに気づくことができた。また、スポーツやアジア圏の国際情勢、日本の文化・歴史、日本の経済等あらゆることが話題に上がるので、日頃から専門以外の知識も身に付けておくべきだと痛感した。そして、イギリス出身の研究員がアメリカ英語で話してくれていたことに気づいてからは、ただ話すだけでなく相手に伝わるように話さなければいけないというコミュニケーションの基本を強く意識するようになった。

次に二つ目の「②多様性の概念」について述べる。先に述べた通り多国籍な環境に身を置くと、みな同じ研究室にいるものの、それぞれが様々な考えや目的を持って研究に取り組んでいることがより顕著に分かる。しかし、お互いを尊重しあっているため、こうしなければいけない、これ以外は認めないといったような縛り付けるルールが存在しなかった。もちろん、自分さえよければ相手に迷惑をかけてもいいという考えもなかった。研究成果に結びつけるにはどうすればいいか、という一つの方向性を共有していて、そこに至る過程は比較的自由であった。そのため、ディスカッション時の視点が多く、多くの気づきが得られやすく、革新的な結果へと結びつくのだと感じた。

最後に三つ目の「③自信」について述べる。先の通り、お互いが尊重されているため、自分が良いと思ったものは、素直に良いと言える環境であった。なぜいいと思ったのかをみんなで話して、そういう視点もあるのかと共有できる日常は、日本では得難いものだったと思う。

海外研究室に滞在したことで、考えが 180 度変わったりはしないが、視野と視点がとても広がる経験を得られた。このことは、本プログラムに採用されたからこそ得られたかけがえのない経験であったと考える。