

楳山 儀 恵 (准教授) (2014年6月1日着任)

A-1) 専門領域：有機合成化学

A-2) 研究課題：

- プロトン触媒とする不斉骨格転位反応
- 水素結合を鍵とする不斉分子触媒の設計・開発
- ハロゲン結合供与体触媒の設計・開発と有機分子変換

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- トリフルオロ酢酸による 1,2,2-置換ブテニルアミンの 1,3-アルキル移動反応に成功した。特に、1位の炭素上が光学的に純粋なブテニルアミンを用いた場合に良好な不斉転写率でプレニルアミンが得られることを見出した。本成果は、不斉 1,3-アルキル移動反応に成功した世界初の例である。
- 異なる2つの酸性官能基を有するキラルプレンステッド酸触媒を設計・開発した。特に、ピリジノアゾエステルとジエン類とのヘテロ Diels–Alder 反応において、カルボン酸–リン酸を触媒として用いることにより、位置選択性、エナンチオ選択性、ジアステレオ選択性の完全制御を達成した。
- ペンタフルオロヨードベンゼンが、ピリジンとアリルシラトランとのアリル化反応の触媒として機能することを見出した。本成果は、ハロゲン結合供与体が有機分子変換の触媒として機能することを示唆する重要な知見である。

B-1) 学術論文

- N. MOMIYAMA, H. TABUSE, H. NODA, M. YAMANAKA, T. FUJINAMI, K. YAMANISHI, A. IZUMISEKI, K. FUNAYAMA, F. EGAWA, S. OKADA, H. ADACHI and M. TERADA**, “Molecular Design of a Chiral Brønsted Acid with Two Different Acidic Sites: Regio-, Diastereo-, and Enantioselective Hetero-Diels–Alder Reaction of Azopyridinecarboxylate with Amidodienes Catalyzed by Chiral Carboxylic Acid–Monophosphoric Acid,” *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 11353–11359 (2016).
- J. KIKUCHI, N. MOMIYAMA and M. TERADA**, “Chiral Phosphoric Acid-Catalyzed Diastereo- and Enantioselective Mannich-Type Reaction between Enamides and Thiazolones,” *Org. Lett.* **18**, 2521–2523 (2016).
- N. MOMIYAMA, H. OKAMOTO, J. KIKUCHI, T. KORENAGA and M. TERADA**, “Perfluorinated Aryls in the Design of Chiral Brønsted Acid Catalysts: Catalysis of Enantioselective [4+2] Cycloadditions and Ene–Reactions of Imines with Alkenes by Chiral Mono-Phosphoric Acids with Perfluoroaryls,” *ACS Catal.* **6**, 1198–1204 (2016).
- N. MOMIYAMA, K. FUNAYAMA, H. NODA, M. YAMANAKA, N. AKASAKA, S. ISHIDA, T. IWAMOTO and M. TERADA**, “Synthetic Method for 2,2’-Disubstituted Fluorinated Binaphthyl Derivatives and Application as Chiral Source in Design of Chiral Mono-Phosphoric Acid Catalyst,” *ACS Catal.* **6**, 949–956 (2016).

B-4) 招待講演

楳山儀恵, 「キラル分子の建築家をめざして」, 豊秋奨学会平成28年度国際学生交流同窓会, ホテルキャッスルプラザ, 名古屋, 2016年11月.

N. MOMIYAMA, "Asymmetric Reaction Space Created by Hydrogen and Halogen Atom," The Winter School of Asian CORE Program, Beijing (China), February 2016.

榎山儀恵, 「ペルフルオロ有機物を活用する有機分子変換」, フルオラス科学研究会第9回シンポジウム, 名古屋大学ベンチャービジネスラボラトリー, 名古屋, 2016年10月.

榎山儀恵, 「水素原子・ハロゲン原子が創り出す不斉空間・不斉反応」, 有機合成のニュートレンド2016, 大阪科学技術センター, 大阪, 2016年2月.

B-6) 受賞, 表彰

榎山儀恵, 大学女性協会第17回守田科学研究奨励賞 (2015).

榎山儀恵, 有機合成化学協会セントラル硝子研究企画賞平成26年度 (2014).

榎山儀恵, Thieme Chemistry Journals Award (2008).

榎山儀恵, Damon Runyon Cancer Research Foundation Post Doctoral Research Fellowship (2005).

榎山儀恵, Abbott Laboratories Graduate Fellowship (2005).

榎山儀恵, The Elizabeth R. Norton Prize for Excellence in Research in Chemistry (2003).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本化学会東海支部代議員 (2015, 2016).

学会の組織委員等

総研大アジア冬の学校主催 (2015, 2016).

その他

出前授業愛知県立岡崎北高等学校 (2016).

出前授業「中学生のためのサイエンスセミナー」岡崎市立翔南中学校 (2014).

B-8) 大学での講義, 客員

豊橋技術科学大学環境・生命工学大学院, 特別講義II, 博士前期1・2年, 2016年.

B-10) 競争的資金

2016年度学術・研究助成・住友電工グループ社会貢献基金, 「多点間水素結合相互作用を活用する高活性キラル分子性触媒の創製」, 榎山儀恵 (2016年-2017年).

2016年度基礎科学研究助成・住友財団, 「異種酸性官能基複合型キラル分子性触媒による触媒的不斉連続反応の開発」, 榎山儀恵 (2016年-2017年).

公益財団法人豊秋奨学会平成28年度研究助成, 「異なる酸性官能基の隣接位導入による超高活性キラル分子性触媒の開発」, 榎山儀恵 (2016年-2017年).

平成28年度(第26回)自然科学系学術研究助成・大幸財団, 「異種酸性官能基複合型キラル分子性触媒の創製と精密合成反応の開発」, 榎山儀恵 (2016年-2017年).

2015年度内藤記念科学奨励金・研究助成,「ペルフルオロピナフチル誘導体の分子修飾に基づくキラルハロゲン結合供与体触媒の設計・開発」, 榎山儀恵 (2016年–2017年).

第28回ノバルティス研究奨励金,「不斉1,3-アルキル移動反応の開発を基軸とする医薬品候補化合物の合成」, 榎山儀恵 (2015年–2016年).

平成27年度徳山科学技術振興財団研究助成,「ハロゲン化ペルフルオロアリーの創製と触媒機能創出」, 榎山儀恵 (2015年–2016年).

2015年度ヨウ素研究助成金,「キラルヨウ素結合供与体触媒の設計・開発を基盤とする不斉合成」, 榎山儀恵 (2015年–2016年).

科研費基盤研究(C),「有機分子アリル化剤の開発を基軸とする革新的不斉有機分子触媒反応の開拓」, 榎山儀恵 (2011年–2013年).

科研費若手研究(B),「ペルフルオロフェニル基の特性を利用した不斉有機酸触媒の開発とアリル化反応への応用」, 榎山儀恵 (2009年–2010年).

科研費特定領域研究「協奏機能触媒」,「 π -アリル・O価鉄複合体—キラルプレンステッド酸触媒による新規アリル化反応の開発」, 榎山儀恵 (2008年–2009年).

科研費若手研究(スタートアップ),「酵素模倣型キラル求核触媒の設計および不斉反応の探索」, 榎山儀恵 (2007年–2008年).

公益信託林女性自然科学者研究助成基金,「アゾール/グアニジン2成分系キラル求核触媒の設計開発および不斉反応の探索」, 榎山儀恵 (2007年–2008年).

住友財団基礎化学研究助成,「アザ-コープ転位を基盤とする触媒的不斉炭素-炭素結合形成反応の開発」, 榎山儀恵 (2007年).

東北大学理学研究科若手奨励研究基金,「アザ-コープ転位を基盤とする触媒的不斉アリル化反応の開発」, 榎山儀恵 (2007年).

分子系高次構造体化学国際教育研究拠点若手奨励費研究,「高次構造アルカロイドの合成を指向した鍵中間体ピロリジンの触媒的不斉合成反応の開発」, 榎山儀恵 (2007年).

C) 研究活動の課題と展望

地球上に生存する生命を特徴付ける性質のひとつがキラリティーである。ほとんど全ての生体系は、本来的にキラルでありエナンチオマー的に純粋である。このことは、物質のキラリティーが至るところで私たちの日常に浸透している所以である。私たちの社会に欠かすことのできない物質・材料にキラリティーを組み入れること、それを可能にする一連の方法論を開発することは、次世代の純粋化学と応用化学の両面、そして材料科学において、極めて大きな意味をもつ。

当グループでは、キラル分子を供給する方法論の開拓とその確立を目指し、不斉分子触媒の設計・合成と触媒的不斉合成反応の開発を進めている。これまでに、不斉空間の構築ならびに不斉反応において「金属-配位子錯結合」よりも弱い相互作用である「水素結合」や「ハロゲン結合」の潜在的有用性を明らかにしつつある。水素結合やハロゲン結合の「強さ」と「方向性」を利用する戦略を不斉分子触媒・不斉合成反応の開発において確立することを目標に、引き続き研究を遂行する。将来的には、機能性物質合成としてのキラル化学からキラル分子の振る舞いを明らかにするキラル分子科学への応用展開を目指したい。