

## 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：

- a) プロトンを触媒とする不斉骨格転位反応
- b) 水素結合を鍵とする不斉分子触媒の設計・開発
- c) ヨウ化ペルフルオロアリアルを母骨格とするハロゲン結合供与体触媒の設計・開発
- d) ハロゲン結合を活用する分子インプリント高分子触媒反応場の開発
- e) エチニルビスピリジンを配位子とするヨードニウム錯体触媒の開発
- f) 触媒材料および炭素材料の開発に向けたペルフルオロペリレン化合物の合成研究

### A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) カンファスルホン酸触媒存在下、窒素上に2,2-置換ペンテニル基を有するアルジミンの形式的1,3-転位反応に成功した。光学的に純粋な反応基質を用いた場合に極めて高い不斉転写率で転位反応が進行することを見出した。また、HPC SYSTEMS, 鈴木グループとの共同研究により、本反応の反応機構を明らかにした。
- b) 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として、ホスフィン酸-リン酸を設計・合成した。合成した触媒が、アルデヒド水和物とジエン類とのヘテロ Diels-Alder 反応において、良好なエナンチオ選択性を与えることを見出した。
- c) 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、クロチル化反応、プレニル化反応の触媒として機能することを見出した。また、江原グループとの共同研究により、本反応の触媒作用機構を明らかにした。
- d) ハロゲン結合供与部位を有する高分子担体を用いて、DMAPを鋳型とする鋳型重合により、DMAPインプリント高分子を合成した。合成したDMAPインプリント高分子が、アシル基転移反応の疎水性触媒反応場として有効であることを見出した。
- e) エチニルビスピリジンを配位子とするヨードニウム錯体触媒の合成に成功した。また、本錯体触媒が、ピコリンとケテンシリルアセタールとの向山アルドール反応において、高い触媒活性を示すことを見出した。
- f) 触媒材料および炭素材料の開発を目的として、ペルフルオロペリレン化合物の合成研究を開始した。本研究課題は、鈴木グループとの共同研究として進めている。構成素子となるテトラフルオロナフタレンやヘキサフルオロナフタレンの合成を行い、合成経路の確立に向けて有益な知見を得た。

### B-4) 招待講演

楳山儀恵, 「ハロゲン結合とペルフルオロアリアルで拓く合成化学」, 統合物質創製化学推進機構第3回国内シンポジウム, 京都大学化学研究所, 京都, 宇治, 2017年10月.

N. MOMIYAMA, "Anion-Binding Catalysis via Hydrogen and/or Halogen Bonding," The 8<sup>th</sup> International Meeting on Halogen Chemistry, Inuyama, Aichi, September 2017.

N. MOMIYAMA, "Catalysis via Hydrogen and/or Halogen Bonding," Japan-China Joint Interdisciplinary Symposium on Coordination-Based Hybrid Materials, Okazaki, Aichi, June 2017.

N. MOMIYAMA, "Anion Transport Catalysis via Halogen Bond Interaction," International Symposium on Pure and Applied Chemistry 2017, Ho Chi Minh City (Vietnam), June 2017.

榎山儀恵, 「ペルフルオロアリーの分子修飾と有機分子変換への活用 水素結合からハロゲン結合への新展開」, セントラル硝子株式会社化学研究所, 埼玉, 川越, 2017年5月.

榎山儀恵, 「分子建築の匠をめざして」, 市民公開講座第111回分子科学フォーラム・特別編, 岡崎コンファレンスセンター, 岡崎, 2017年2月.

#### B-5) 特許出願

特願 2016-253620, 「環上に置換基を有する含窒素環状化合物の製造方法」, 榎山儀恵, 泉閣督人(自然科学研究機構), 2016年.

#### 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).

分子研シンポジウム主催 (2017).

学会誌編集委員

日本化学会化学と工業編集委員 (2017).

その他

出前授業愛知県立岡崎北高等学校 (2016, 2017).

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 (2015).

#### B-10) 競争的資金

平成 29年度研究助成金・アステラス病態代謝研究会, 「非金属錯体触媒による医薬品構成素子合成法の開発」, 榎山儀恵 (2017年-2018年).

平成 29年度調査研究助成・鈴木謙三記念医科学応用研究財団, 「ヨロドニウム錯体触媒による抗悪性腫瘍薬スピロ環状ラクトンの環境調和合成法の開発」, 榎山儀恵 (2017年-2018年).

科研費基盤研究(C) (一般),「ホスフィン酸を活性中心とする新規キラルプレンステッド酸触媒の開発」, 榎山儀恵 (2017年–2019年).

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ール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」,「 $\pi$ -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、本来的にキララ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、キララ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。2017年度は、従来困難であったいくつかの有機分子変換に成功し、国際学会での招待講演で発表した。また、学術誌への投稿に向けて、準備を整えることができた。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ラ化学からキララ分子の振る舞いを明らかにするキララ分子科学への応用展開を目指したい。