

榎山 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) プロトンあるいはヨードニウムを触媒とする不斉骨格転位反応の開発
- b) キラルプレステッド酸触媒ならびにキラル有機ルイス酸触媒の開発
- 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) 三中心四電子ハロゲン結合を活用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全フッ素化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) プレステッド酸触媒存在下、エン-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 ならびに鈴木グループとの共同研究、ナノプラット結晶スポンジ法の利用により、本反応の反応機構を明らかにした。
- b) プロトンあるいはヨードニウムを活性中心とするキラルプレステッド酸触媒あるいはキラル有機ルイス酸触媒の合成に成功した。さらに、ビナフタレン骨格を有するキラルプレステッド酸触媒をエン-アルジミンの形式的 1,3- 転位反応の触媒として用いたところ、中程度のエナンチオ選択性を与えた。開発した触媒の有用性を明らかにした。
- 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、岡山大自然生命科学研究支援センターでの HOESY 測定により、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) エチルビスピリジンを配位子とするヨードニウム錯体やジアリアルヨードニウムトリヨードの合成と単結晶 X 線回折に成功した。また、合成した錯体が、向山アルドール反応や細見-櫻井反応において、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。構成素子となる部分フッ素化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が得られた。

B-4) 招待講演

榎山儀恵, 「非金属錯体触媒による医薬品構成素子合成法の開発」, アステラス病態代謝研究会第 49 回報告会, 日本工業倶楽部, 東京, 2018 年 10 月.

榎山儀恵, 「ハロゲン結合を活用する有機分子変換システム創成への挑戦」, 触媒化学融合研究センター第 63 回講演会, 産業技術総合研究所, つくば, 2018 年 12 月.

B-5) 特許出願

特願 2018-087046 (2018/04/27), 「ピリジン誘導体担持高分子及びこれを用いた転移反応」, 榎山儀恵, 山西克典, 渡辺 拓 (自然科学研究機構), 2018 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).

分子研オープンキャンパス主催 (2018).

学会誌編集委員

日本化学会化学と工業編集委員 (2017, 2018).

その他

進路講演会愛知県立岡崎北高等学校 (2018).

出前授業愛知県立岡崎北高等学校 (2016, 2017, 2018).

職場体験学習受入岡崎市立南中学校 (2018).

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-8) 大学での講義, 客員

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「錯体触媒化学」, 2018 年 1 月.

B-10) 競争的資金

科研費新学術領域研究 (研究領域提案型), 「ハロゲン結合を基盤とする有機分子触媒の高分子固定化とキラル反応場の創成」, 榎山儀恵 (2018 年–2019 年).

公益財団法人旭硝子財団 2018 年度採択研究助成プログラム「第1分野」, 「ハロゲン結合を活用する有機分子触媒高分子反応場の創成」, 榎山儀恵 (2018 年–2019 年).

公益財団法人永井科学技術財団平成 29 年度研究奨励金, 「鑄型重合による有機分子触媒反応場の創成」, 榎山儀恵 (2018 年–2019 年).

アステラス病態代謝研究会平成 29 年度研究助成金,「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).

鈴木謙三記念医科学応用研究財団平成 29 年度調査研究助成,「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톤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).

住友電工グループ社会貢献基金 2016 年度学術・研究助成,「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).

住友財団 2016 年度基礎科学研究助成,「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).

大幸財団平成 28 年度(第 26 回)自然科学系学術研究助成,「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).

ノバルティス科学振興財団第 28 回研究奨励金,「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」,「 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・合成と触媒の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。2018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、数報の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。