

氏名： 山田 眞二 (YAMADA Shinji)  
所属： 人間文化創成科学研究科自然・応用科学系  
学位： 工学博士 (1986 北海道大学)  
職名： 教授  
専門分野： 有機化学、合成有機化学、構造有機化学  
URL： <http://www.sci.ocha.ac.jp/chemHP/yamadaHP/yamadakenindex2.html>  
E-mail： [yamada.shinji@ocha.ac.jp](mailto:yamada.shinji@ocha.ac.jp)

#### ◆研究キーワード / Keywords

カチオン- $\pi$ 相互作用による立体配座制御/新規不斉有機触媒の合成と利用/  
位置及び立体選択的 [2+2] 光付加環化反応

Conformation-control using a cation- $\pi$  interaction / Synthesis and application of a new organocatalyst /  
Regio- and stereoselective [2+2] photocycloaddition

#### ◆主要業績

総数 (5) 件

- S. Yamada, N. Uematsu, K. Yamashita, "Role of Cation- $\pi$  Interactions in the Photodimerization of trans-4-Styrylpyridines", J. Am. Chem. Soc., 2007, 129, 12100-12101.
- S. Tsuzuki, M. Mikami, S. Yamada, "Origin of Attraction, Magnitude and Directionality of Interactions in Benzene Complexes with Pyridinium Cations", J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 8656-8662.
- S. Yamada, "Intramolecular cation- $\pi$  interaction in organic synthesis", Org. Biomol. Chem. (perspective), 2007, 5, 2903-2912.
- S. Yamada, E. Ohta, "(1-Pyridinio)perfluorophenacylide: a new stable pyridinium ylide in the enol form", Acta Cryst. 2008, C64, o230-o232.
- S. Yamada, K. Yamashita, "Dynamic Kinetic Resolution of Hemiaminals Using a Novel DMAP Catalyst", Tetrahedron Lett. 2008, 49, 32-35.

#### ◆研究内容 / Research Pursuits

1. カチオン- $\pi$ 相互作用を利用する位置および立体選択的 [2+2] 光付加環化反応  
従来、アルケン類の [2+2] 光付加環化反応の位置及び立体選択性の制御は、結晶場の利用、包接化合物の利用、テンプレートなどの反応場を工夫することが一般的であった。我々は、カチオン- $\pi$ 相互作用を利用することで、分子間の配向を制御した上で光反応を行い、位置および立体選択的 [2+2] 光付加環化反応を達成するという、新たな方法論を提出した。
  2. ピリジニウム- $\pi$ 相互作用の理論的解析  
ピリジニウムとベンゼンとの相互作用は、 $\pi$ - $\pi$ 、donor-acceptor、電荷移動、カチオン- $\pi$ 相互作用といった様々な名称で呼ばれ、混乱を来していた。これは、本相互作用の本質が解明されていなかったことによる。我々は、産総研との共同研究により、ピリジニウムとベンゼン環との相互作用を理論計算により詳細に検討することで、本相互作用がカチオン- $\pi$ 相互作用の特徴に当てはまることを明らかにし、これまでの混乱に終止符を打つ決定的な報告を行った。
1. Controlling the regio- and stereoselectivities during the photocycloaddition of alkenes is one of key subjects in synthetic organic photochemistry. To this end, much effort has been directed toward the use of various organized media and supramolecular environments, such as crystals, clays, cyclodextrines, zeolites, biomolecules, micelles, hydrogen-bonding templates, self-assembled cages and hosts. Based on our recent studies regarding the application of a pyridinium- $\pi$  interaction toward organic synthesis, we found that the pyridinium- $\pi$  interaction between substrates plays an essential role in the selective formation of the syn-HT dimer during the photolysis of trans-4-styrylpyridines in acidic media (Scheme 1).
  2. Geometries and interaction energies of a benzene complex with pyridinium was studied by ab initio molecular orbital calculations. The interactions in the N-methylpyridinium complex should be categorized into a cation/ $\pi$  interaction, since the electrostatic and induction interactions greatly contribute to the attraction. Short-range interactions including charge-transfer interaction are not important for the attraction in this complex.

## ◆教育内容 / Educational Pursuits

### 学部

「反応有機化学」、「合成有機化学」の講義では、有機化学の教科書「ブルース有機化学下巻」、すなわち芳香族化合物、カルボニル化合物、アミン等の合成、構造、反応、さらに Woodward-Hoffman 則について講義した。さらに、「有機化学実験」では、基礎的な合成操作、分離精製、構造決定の方法について、実習と講義を行った。全学共通科目の「科学情報検索概論」では、科学情報の種類と特徴の理解、具体的な検索方法の学習を目的とし、研究者にとっての基本的リテラシーを身につけるための講義と演習を行った。

### 大学院

「有機立体化学」では、有機化合物の立体化学の基礎から立体選択的の反応まで、最近のトピックスも含めて講義した。さらに、学生に立体化学に関連するテーマを選択させ、最新の論文も含めた発表会と質疑応答を行った。

[Organic reaction chemistry], [Synthetic organic chemistry].

In these classes, I lectured synthesis, reaction and structure of organic compounds that have an oxygen containing functional group and amines and so on.

[Experiment of organic chemistry]

Basic methods for organic synthesis, separation and purification methods were instructed.

[Organic stereochemistry]

In this class, I lectured basic words related to stereochemistry, historical backgrounds of stereoselective synthesis, and modern synthetic methods.

## ◆研究計画

現在の主な研究テーマは以下の3つです。いずれも新しい有機分子の立体配座（コンフォメーション）の制御方法やシステムを研究し、それを基盤とするものです。

- 1) カチオン- $\pi$ 相互作用の利用
- 2) 選択的 [2+2] 光付加環化反応の研究
- 3) 新規不斉有機触媒の開発と利用

ほとんどの研究は基礎的なものですが、将来以下のような領域で役立つことを期待しています。

- 1) 位置および立体選択的合成
- 2) 新しい構造や性質を持った分子の創製
- 3) 生理活性化合物の創製

## ◆メッセージ

私たちの身の回りをながめると、ほとんどのものは化学的に合成された化合物が関係していることに気が付くでしょう。新しい化合物を創り出すことは、「化学」の最も得意とすることの一つです。現在までに数千万の化合物が合成されて来ましたが、その可能性は無限にあります。あなたも自分の手で、この世に存在しない分子を創り出してみたいと思いませんか？

