

## 【基盤研究(S)】

### 理工系(化学)



## 研究課題名 高機能酸塩基複合ナノ触媒の開発

名古屋大学・大学院工学研究科・教授 **いしはら かずあき**  
**石原 一彰**

研究課題番号: 15H05755 研究者番号: 40221759

研究分野: 有機化学

キーワード: 有機合成化学

### 【研究の背景・目的】

数万から数10万の分子量を誇る酵素は、精巧な鍵穴を有し、穏やかな反応条件下、基質特異的かつ立体特異的に反応を促進させることができる。一方、数百の分子量サイズで人工設計された合成容易な単一分子触媒は、基質一般性に優れるものの選択性では酵素に及ばない。本研究課題では、酸塩基複合化学の概念を用い、予め分子設計した小分子の酸と塩基から自己組織化によって *in situ* で数千の分子量サイズの超分子構造を組み上げ、従来の単一分子触媒と同程度の合成労力で、酵素に匹敵あるいは凌駕する高次選択性を有するナノサイズの触媒(数 nm ~ 10 nm) の創製を目指す。言い換えれば、酵素や単一分子触媒で達成困難な高次選択的反応を制御するための鍵穴と触媒活性点を有するテーラーメイド型超分子触媒の開発を研究目的とする。

### 【研究の方法】

酸塩基複合化学を基盤に、非共有結合性相互作用(水素結合、ハロゲン結合、イオン結合、*n*-カチオン、 $\pi$ -カチオン、 $\pi$ - $\pi$ 、疎水性、親水性、フルオラス性等)、共鳴効果、誘起効果、動的平衡を活かしたナノサイズの超分子触媒を設計し、従来法では実現困難な高難度な選択性と高い触媒活性を発現する高機能触媒を開発する(図1)。高機能発現には触媒活性中心近傍のナノ空間制御が最重要課題となる。以下、具体的な研究計画を示す。

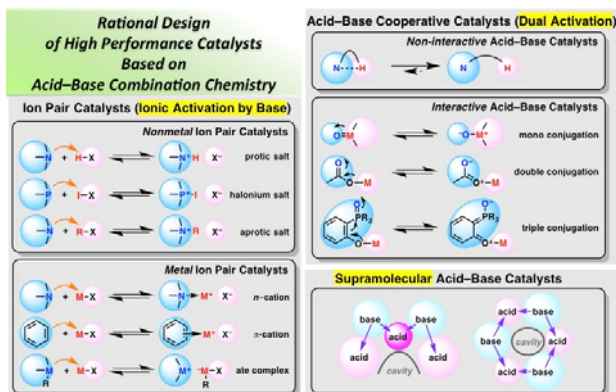


図1 酸塩基複合化学を基盤とする触媒設計

(1) 酸複合型塩基触媒を用いる高次選択的ポリエン環化反応の開発

(2) 塩基複合型酸触媒を用いる高次選択的環化付加反応の開発

(3) イオン対型酸化触媒を用いる高次選択的脱水素カップリング反応の開発

### 【期待される成果と意義】

酵素のような高度な選択性の発現には、配座柔軟性に富んだ精密触媒の設計が必要不可欠である。触媒の鍵穴は基質を選択的に取り込み、反応遷移状態を活性化し、生成物を吐き出す必要がある。そのような動的変化(誘導適合)に鍵穴は対応する必要があり、ある程度の配座柔軟性と非共有結合性の微弱な相互作用によって鍵穴の動的変化を制御しなくてはならない。本研究を通して酵素を凌駕するテーラーメイド触媒の設計法を開拓し、医薬・有機材料の新規開発・製造プロセスの革新に繋げたい。

### 【当該研究課題と関連の深い論文・著書】

- “Enantioselective halocyclization of polyprenoids induced by nucleophilic phosphoramidites,” Sakakura, A.; Ukai, A.; Ishihara, K. *Nature* **2007**, *455*, 900–903.
- “Enantioselective Diels-Alder reactions with anomalous endo/exo selectivities using conformationally flexible chiral supramolecular catalysts,” Hatano, M.; Mizuno, T.; Izumiseki, A.; Usami, R.; Asai, T.; Akakura, M.; Ishihara, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12189–12192.
- “High-turnover hypiodite catalysis for asymmetric synthesis of tocopherols,” Uyanik, M.; Hayashi, H.; Ishihara, K. *Science* **2014**, *345*, 291–294.

### 【研究期間と研究経費】

平成27年度–31年度 153,800千円

### 【ホームページ等】

[Website] <http://www.ishihara-lab.net>

[Facebook Page]

<https://www.facebook.com/kishiharalab>

[Twitter] <https://twitter.com/PIodide>

[E-mail] [ishihara@cc.nagoya-u.ac.jp](mailto:ishihara@cc.nagoya-u.ac.jp)