

錯体触媒研究部門

魚 住 泰 広（教授）（2000 年 4 月 1 日着任）

A-1) 専門領域：有機合成化学，有機金属化学

A-2) 研究課題：

- a) 不均一反応メディア中での触媒反応システムの構築
- b) 自己集積型金属錯体触媒の設計・開発
- c) 新しい遷移金属錯体触媒・ナノ構造触媒の創製

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) パラジウム，ロジウム，銅錯体触媒などを両親媒性高分子に固定化するとともに機能修飾することで，これら遷移金属錯体触媒有機変換工程の多くを完全水系メディア中で実施することに成功した。水中不均一での高立体選択的触媒反応の開発を世界にさがけて成功した。
- b) 金属架橋高分子の自己集積触媒（架橋構造と触媒機能のハイブリッド）を開発し，さらにマイクロ流路内の層流界面での自己集積錯体触媒膜の創製に成功した。前項で開発した高分子触媒をカラムカートリッジ化することで実用性に富む連続フロー反応システムを構築した。
- c) 新しいピンサー錯体の合成方法論を確立し，それらピンサー錯体分子が自発的に集積することで形成する分子集合体の三次元高次構造に立脚した新しい触媒機能システムの開拓に注力しつつある。
- d) 水中での反応加速，連続フローシステムに依る効率化，ピンサー錯体触媒化学における新しい反応形式などに立脚して各種反応の ppm-ppb 触媒化を進めつつある。
- e) 超高触媒活性を示す単原子触媒種の発生・発現を見出し，その構造評価および有機分子変換触媒としての適用一般性を確立しつつある

B-1) 学術論文

H. HU, A. OHNO, T. SATO, T. MASE, Y. UOZUMI and Y. M. A. YAMADA, “Self-Assembled Polymeric Pyridine Copper Catalysts for Huisgen Cycloaddition with Alkynes and Acetylene Gas: Application in Synthesis of Tazobactam,” *Org. Process. Res. Dev.* **23**, 493–498 (2019).

G. HAMASAKA, H. TSUJI, M. EHARA and Y. UOZUMI, “Mechanistic Insight into the Catalytic Hydrogenation of Nonactivated Aldehydes with a Hantzsch Ester in the Presence of a Series of Organoboranes: NMR and DFT Studies,” *RSC Adv.* **9**, 10201–10210 (2019).

T. OSAKO, R. KAISER, K. TORII and Y. UOZUMI, “Aqueous Flow Hydroxycarbonylation of Aryl Halides Catalyzed by an Amphiphilic Polymer-Supported Palladium-Diphenylphosphine Catalyst,” *Synlett* **30**, 961–966 (2019).

S. YAN, S. PAN, T. OSAKO and Y. UOZUMI, “Solvent-Free A(3) and KA(2) Coupling Reactions with mol ppm Level Loadings of a Polymer-Supported Copper(II)-Bipyridine Complex for Green Synthesis of Propargylamines,” *ACS Sustainable Chem. Eng.* **7**, 9097–9102 (2019).

H. OHTA, H. TOBAYASHI, A. KUROO, M. NAKATSUKA, H. KOBAYASHI, A. FUKUOKA, G. HAMASAKA, Y. UOZUMI, H. MURAYAMA, M. TOKUNAGA and M. HAYASHI, “Surface Modification of a Supported Pt Catalyst Using Ionic Liquids for Selective Hydrodeoxygenation of Phenols into Arenes under Mild Conditions,” *Chem. –Eur. J.* **25**, 14762–14766 (2019).

A. OHTAKA, M. KAWASE, A. USAMI, S. FUKUI, M. YAMASHITA, K. YAMAGUCHI, A. SAKON, T. SHIRAKI, S. NAGATA, Y. KIMURA, G. HAMASAKA, Y. UOZUMI, T. SHINAGAWA, O. SHIMOMURA and R. NOMURA, “Mechanistic Study on Allylic Arylation in Water with Linear Polystyrene-Stabilized Pd and PdO Nanoparticles,” *ACS Omega* **4**, 15764–15771 (2019).

S. ICHII, G. HAMASAKA and Y. UOZUMI, “The Hiyama Cross-Coupling Reaction at Parts Per Million Levels of Pd: In Situ Formation of Highly Active Spirosilicates in Glycol Solvents,” *Chem. –Asian J.* **14**, 3850–3854 (2019).

G. HAMASAKA, D. ROY, A. TAZAWA and Y. UOZUMI, “Arylation of Terminal Alkynes by Aryl Iodides Catalyzed by a Parts-per-Million Loading of Palladium Acetate,” *ACS Catal.* **9**, 11640–11646 (2019).

B-3) 総説, 著書

Y. UOZUMI and G. HAMASAKA, “Ligand-Introduction Synthesis of NCN-Pincer Complexes and their Chemical Properties,” in *Pincer Compounds: Chemistry and Applications*, D. Morales-Morales, Ed., Elsevier (2019). ISBN: 978-0-12-812931-9

B-4) 招待講演

魚住泰広, 「化学合成プロセスを変革する超活性固定化触媒」, JST 戦略的創造研究推進事業新技術説明会～製造技術・情報・材料～, 東京, 2019年3月.

Y. UOZUMI, “Organic Transformations in Water with Amphiphilic Polymer-Supported Transition Metal Catalysts,” Ciclo de Conferencias del IQOG, Alicante (Spain), March, 2019.

Y. UOZUMI, “Organic molecular transformations in water with amphiphilic resin-supported platinum nanoparticles,” 4th Green Sustainable Conference 2019, Dresden (Germany), May 2019.

Y. UOZUMI, “Organic Reactions in Water with Amphiphilic Polymeric Transition Metal Catalysts,” Thieme Chemistry Workshop, Wuhan (China), June 2019.

Y. UOZUMI, “NCN Pincer Palladium Complexes: Their Preparation and Reacting Properties,” ICHAC 2019, Prag (Czech), July 2019.

魚住泰広, 「水中での有機分子変換を実現する高分子固定化触媒の開発」, 第124回触媒討論会, 長崎市, 2019年9月.

Y. UOZUMI, “Development of Polymer Supported Catalysts and Their Flow Application,” International Conference on Super Functional Catalysts (ICSFC), Awaji, November 2019.

B-5) 特許出願

特願 2019-031807, 「銀ナノ粒子樹脂複合体及び水素化触媒」, 魚住泰広, 大迫隆男 (自然科学研究機構), 2019年.

B-6) 受賞, 表彰

魚住泰広, 有機合成化学協会研究企画賞 (1992).

魚住泰広, 日本薬学会奨励賞 (1997).
山田陽一, 日本薬学会奨励賞 (2005).
魚住泰広, 第6回グリーン・サステナブル・ケミストリー賞, 文部科学大臣賞 (2007).
魚住泰広, 平成 18 年度日本化学会学術賞 (2007).
山田陽一, 文部科学大臣表彰若手科学者賞 (2008).
山田陽一, Thieme Chemistry Journal Award (2008).
魚住泰広, 井上学術賞 (2010).
浜坂 剛, 第1回名古屋大学石田賞 (2012).
大迫隆男, 有機合成化学協会研究企画賞 (2013).
魚住泰広, 文部科学大臣表彰科学技術賞 (2014).
大迫隆男, 第4回自然科学研究機構若手研究者賞 (2015).
大迫隆男, 第30回若い世代の特別講演会特別講演証 (2016).
大迫隆男, Thieme Chemistry Journal Award (2017).
浜坂 剛, 有機合成化学協会三菱ガス科学研究企画賞 (2017).
浜坂 剛, 第32回若い世代の特別講演会特別講演証 (2018).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

コンビナトリアル・ケミストリー研究会代表幹事 (1998–2009).
有機合成化学協会支部幹事 (1998–).

学会の組織委員等

名古屋メダル実行委員 (2000–).
有機金属討論会組織委員 (2012–).
4th International Symposium on C–H Activation, International Committee (2018).
14th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, Organizing Committee (2018).
43rd International Conference on Coordination Chemistry, National Organizing Committee (2018).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

日本学術振興会第116委員会委員 (1998–).
科学技術振興機構CREST 研究「革新的触媒」領域アドバイザー (2015–).

学会誌編集委員

日本化学会速報誌編集委員 (2001–2002).
SYNLETT 誌アジア地区編集主幹 (2002–).
Tetrahedron Asymmetry 誌アドバイザーボード (2002–2017).
SYNFACTS 誌編集委員 (2005–).
ACS Combinatorial Science 誌エディトリアルアドバイザーボード (2010–).
The Chemical Record 編集委員 (2010–).

その他

科学技術振興機構CREST 研究「水中での精密分子変換を実現するナノ遷移金属触媒創製」 研究リーダー (2002–2007).

理化学研究所研究チームリーダー (2007–2017).

経済産業省グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発プロジェクト 研究チームリーダー (2008–2012).

科学技術振興機構CREST 研究「反応媒体駆動原理の確立と革新的触媒プロセスの開発」 研究副リーダー (2011–2016).

科学技術振興機構ACCEL 研究「超活性固定化触媒開発に立脚した基幹化学プロセスの徹底効率化」 研究代表 (2014–2019).

理化学研究所JST-ACCEL 研究ディレクター (2018–2019).

総合研究大学院大学物理科学研究科長 (2018–2020).

B-8) 大学での講義, 客員

中国三峡大学, 楚天学者教授, 2019年–.

B-9) 学位授与

Shen Guanshuo, 「The development of green catalysts for organic transformations」, 2019年9月, 博士(理学).

B-10) 競争的資金

科研費特定領域研究(計画研究: 研究項目番号A03), 「理想化学変換プロセスを実現する新しい水中機能性個体触媒の開発」, 魚住泰広 (2006年–2009年).

経済産業省・戦略的技術開発グリーンサステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発, 「高機能不均一触媒の開発と環境調和型化学プロセスの研究開発」, 魚住泰広 (2009年–2012年).

科研費若手研究(B), 「水中分子変換を実現する高分子担持銅触媒の創製」, 大迫隆男 (2010年–2011年).

科学技術振興機構CREST 研究, 「反応媒体駆動原理の確立と革新的触媒プロセスの開発」, 魚住泰広 (2011年–2016年).

科研費新学術領域研究(研究領域提案型), 「触媒膜導入マイクロ流路反応デバイスの創製」, 魚住泰広 (2010年–2013年).

科研費挑戦的萌芽研究, 「ユビキタス金属ナノ粒子の触媒機能開発」, 魚住泰広 (2014年–2015年).

科研費若手研究(B), 「ポリマー担持ユビキタスメタル触媒による高環境調和型水中フロー酸素酸化工程の開発」, 大迫隆男 (2014年–2015年).

科学技術振興機構ACCEL 研究, 「超活性固定化触媒開発に立脚した基幹化学プロセスの徹底効率化」, 魚住泰広 (2014年–2019年).

科研費新学術研究, 「高活性高分子触媒の創製と連続フローシステム化」, 魚住泰広 (2016年–).

科研費基盤研究(C), 「二酸化炭素を用いた有機分子変換の環境調和型高効率フロー反応化」, 大迫隆男 (2016年–2018年).

科学費若手研究(B), 「高活性NNC-ピンサー型錯体を活用した痕跡触媒量での有機分子変換工程開発」, 浜坂剛 (2017年–2018年).

科学技術進行機構ACCEL 研究, 「触媒開発に立脚した基幹化学プロセスの徹底的効率化」, 魚住泰広 (2012年–2019年).

科学技術進行機構A-STEP 研究, 「サリチル酸と誘導体の革新的連続フロープロセスの開発」, 松田仁史 (2019年–).

C) 研究活動の課題と展望

2000年にゼロからのスタートを切った精密有機分子変換反応のaqueous-switching, heterogeneous-switching の試みも十分な成果と蓄積を得てきた。理想の有機分子変換を標榜した当研究室の歩みの中で多くの水中機能性固定化錯体触媒, 水中

機能性固定化ナノ金属触媒を開発し、その幾つかは汎用性ある触媒として市販されるに至っている。これらの研究は科学研究費補助金(基盤研究、新学術研究など)にくわえ、多くの競争的外部研究費を得て推進してきた。即ちこれまでに水中機能性固定化触媒に関する「グリーンナノ触媒」CREST 研究(2002年10月-2008年3月)、続いてその成果を実践的に発展させる METI-NEDO プロジェクト(2008年9月-2012年2月)、稀少元素の元素循環・元素減量・元素代替に焦点を当てた「元素戦略」CREST 研究(2011年10月-2017年3月)を展開してきた。さらに2014年12月から ACCEL 研究(5年間)に採択され「超活性固定化触媒開発に立脚した基幹化学プロセスの徹底効率化」研究を進めつつある。また自己集積錯体触媒研究は2007年以降、理化学研究所フロンティア研究に指名され、現在同研究所・環境資源科学研究センターにて展開した(2007年-2019年)。2019年度までは競争的研究資金の獲得も順調であり、大学院生ならびに博士研究員の確保も問題ない。魚住の本拠地である分子科学研究所に於いては、次の研究の萌芽を見いだし育てる研究にも大いに注力しており、幾つかの新機軸候補課題の中から大きな発展に繋がる新課題を見だしつつある。なかでも最近は未開拓元素群の触媒反応性(とくにCu, Fe, Ag)の探索と確立、さらには分子の自己集積化に立脚した触媒機能の自発的獲得などを目指した研究開発を推進しつつある。加えてこれまでの高活性触媒の設計概念と駆動原理を駆使し、従来パーセント量の利用が常識であった化学変換触媒を ppm-ppb 量のレベルへと転換すべく研究に取り組んでいる。これは触媒活性の 10^4 - 10^7 向上を意味し、「改善」を凌駕する「飛躍」が要求される圧倒的な高活性化であり、学術的にも大きなチャレンジである。