

錯体触媒研究部門

魚 住 泰 広 (教授) (2000年4月1日着任)

奥村 慎太郎 (助教)
間瀬 俊明 (特任研究員)
小島 啓佑 (共同研究員)
田澤 文 (派遣研究員)
新見 涼子 (大学院生)
水野 翔太 (大学院生)
鳥居 薫 (技術支援員)
谷分 麻由子 (事務支援員)
佐々木 時代 (事務支援員)

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きがけて成功した。
- 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

A. OHNO, T. SATO, T. MASE, Y. M. A. YAMADA and Y. UOZUMI, "A Convuluted Polyvinylpyridine-Palladium Catalyst for Suzuki-Miyaura Coupling and C-H Arylation," *Adv. Synth. Catal.* **362**, 4687–4698 (2020). DOI: 10.1002/adsc.202000742

T. SATO, Y. UOZUMI and Y. M. A. YAMADA, “Catalytic Reductive Alkylation of Amines in Batch and Microflow Conditions Using a Silicon-Wafer-Based Palladium Nanocatalyst,” *ACS Omega* **5**, 26938–26945 (2020). DOI: 10.1021/acsomega.0c04329

A. E. PURTA, S. ICHII, A. TAZAWA and Y. UOZUMI, “C–H Arylation of Thiophenes with Aryl Bromides by a Parts-per-Million Loading of a Palladium NNC-Pincer Complex,” *Synlett* **31**, 1634–1638 (2020). DOI: 10.1055/s-0040-1707213

Y. M. A. YAMADA, H. BAEK, T. SATO, A. NAKAO and Y. UOZUMI, “Metallically Graded Silicon Nanowire and Palladium Nanoparticle Composites as Robust Hydrogenation Catalysts,” *Commun. Chem.* **3**, 81 (8 pages) (2020). DOI: 10.1038/s42004-020-0332-z

R. N. DHITAL, A. SEN, T. SATO, H. HU, R. ISHII, D. HASHIZUME, H. TAKAYA, Y. UOZUMI and Y. M. A. YAMADA, “Activator-Promoted Aryl Halide-Dependent Chemoselective Buchwald-Hartwig and Suzuki-Miyaura Type Cross-Coupling Reactions,” *Org. Lett.* **22**, 4797–4801(2020). DOI: 10.1021/acs.orglett.0c01600

S. MIZUNO, H. TSUJI, Y. UOZUMI and M. KAWATSURA, “Synthesis of α -Tertiary Amines by the Ruthenium-Catalyzed Regioselective Allylic Amination of Tertiary Allylic Esters,” *Chem. Lett.* **49**, 645–647 (2020). DOI: 10.1246/cl.20010

T. OSAKO, J. SRISA, K. TORII, G. HAMASAKA and Y. UOZUMI, “Iterative Preparation of Platinum Nanoparticles in an Amphiphilic Polymer Matrix: Regulation of Catalytic Activity in Hydrogenation,” *Synlett* **31**, 147–152 (2020). DOI: 10.1055/s-0037-1611813

H. BAEK, K. KASHIMURA, T. FUJII, S. TSUBAKI, Y. WADA, S. FUJIKAWA, T. SATO, Y. UOZUMI and Y. M. A. YAMADA, “Production of Bio Hydrofined Diesel, Jet Fuel, and Carbon Monoxide from Fatty Acids Using a Silicon Nanowire Array-Supported Rhodium Nanoparticle Catalyst under Microwave Conditions,” *ACS Catal.* **10**, 2148–2156 (2020). DOI: 10.1021/acscatal.9b04784

H. HU, H. OTA, H. BAEK, T. MASE, Y. UOZUMI and Y. M. A. YAMADA, “Second-Generation *meta*-Phenolsulfonic Acid–Formaldehyde Resin as a Catalyst for Continuous-Flow Esterification,” *Org. Lett.* **22**, 160–163 (2020). DOI: 10.1021/acs.orglett.9b04084

B-3) 総説, 著書

T. OSAKO, A. OHTAKA and Y. UOZUMI, “Development of Polymer-Supported Transition Metal Catalysts and Their Green Synthetic Applications,” in *Catalyst Immobilization: Methods and Applications*, chapter 10, pp. 325–368 (2020). DOI: 10.1002/9783527817290.ch10

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

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–).

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

SYNLETT 誌アジア地区編集主幹 (2002-).

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-).

その他

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, 2015年-2020年.

B-9) 学位授与

ICHII, Shun, 「Development of Efficient Carbon-Carbon Bond Forming Reactions Using a ppb to ppm Loading Amount of a Palladium NNC-Pincer Complex」, 2020年3月, 博士(理学).

B-10) 競争的資金

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-2020年).

科学技術振興機構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-2020年).

科学技術振興機構A-STEP研究, 「超高機能触媒を用いる次世代型連続フロープロセスの開発」, 魚住泰広 (2019年-2020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), 希少元素の元素循環・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(2014年-2020年)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)。現在, 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いだしつつある。またグループ内での奥村博士との協働による遷移金属錯体光触媒の開発、分子研内外の研究者とチームで取り組み遷移金属触媒カップリング反応の極端紫外光分光を利用したオペランド観察による反応機構解析、企業との産学連携による基幹的有機化合物の工業生産プロセスへの展開研究などの共同研究に取り組みつつある。さらに、基礎研究として、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。