

## 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)  
田澤 文 (研究員 (派遣))  
新見 涼子 (大学院生)  
ZHANG, Kaili (大学院生)  
高橋 輝気 (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) 光触媒を利用した分子変換反応の開発
- 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) 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。
- c) 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。
- d) 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。
- e) 遷移金属錯体を用いた光触媒反応による新しいカルボニル化合物の活性化と，それに立脚した分子変換反応の開発を遂行しつつある。特に光触媒によるカルボニル基の極性転換に成果を上げつつある。

B-1) 学術論文

**H. BAEK, T. SATO, Y. UOZUMI and Y. M. A. YAMADA**, “Highly Reusable and Active Nanometal–Silicon–Nanowire Array Hybrid Catalysts for Hydrogenation,” *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021(8)**, 708–712 (2021). DOI: 10.1002/ejic.202001006  
**S. KOSHINO, S. HATTORI, S. HASEGAWA, N. HARAGUCHI, T. YAMAMOTO, M. SUGINOME, Y. UOZUMI and Y. HAYASHI**, “Amphiphilic Immobilized Diphenylprolinol Alkyl Ether Catalyst on PS-PEG Resin,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **94(3)**, 790–797 (2021). DOI: 10.1246/BCSJ.20200355

**T. SUZUKA, R. NIIMI and Y. UOZUMI**, “Cyanide-Free Cyanation of Aryl Iodides with Nitromethane by Using an Amphiphilic Polymer-Supported Palladium Catalyst,” *Synlett* **33(1)**, 40–44 (2022). DOI: 10.1055/a-1675-0018

**M. KAWASE, K. MATSUOKA, T. SHINAGAWA, G. HAMASAKA, Y. UOZUMI, O. SHIMOMURA and A. OHTAKA**, “Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reaction with Potassium Aryltrifluoroborate in Pure Water Using Recyclable Nanoparticle Catalyst,” *Synlett* **33(1)**, 57–61 (2022). DOI: 10.1055/a-1661-3152

**S. HIRATA, T. OSAKO and Y. UOZUMI**, “Palladium-Catalyzed Aminocarbonylation of Aryl Halides with *N,N*-Dialkylformamide Acetals,” *Helv. Chim. Acta* **104(11)**, e2100162 (6 pages) (2021). DOI: 10.1002/hlca.202100162

**S. OKUMURA and Y. UOZUMI**, “Photocatalytic Carbinol Cation/Anion Umpolung: Direct Addition of Aromatic Aldehydes and Ketones to Carbon Dioxide,” *Org. Lett.* **23(18)**, 7194–7198 (2021). DOI: 10.1021/acs.orglett.1c02592

#### B-4) 招待講演

**Y. UOZUMI**, “Polymer-supported transition metal catalysts: Design, preparation, and their use under aqueous conditions,” Symposium on Development of New Reactions and Technologies Adaptable to Process Chemistry, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (Pacifichem 2021), Honolulu (U. S. A.) (online), December 2021.

#### B-6) 受賞, 表彰

奥村慎太郎, 有機合成化学協会 富士フィルム研究企画賞 (2022).

#### 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 (1998–2021).

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–).

#### B-9) 学位授与

新見涼子, 「両親媒性ポリマー担持銀, パラジウム触媒を用いた環境調和性の高い水中有機分子変換反応の開発: カルボニル選択的水素化反応, Cyanide-free シアノ化反応, ニトリルの水和反応」, 2022 年 3 月, 博士 (理学).

#### B-10) 競争的資金

科研費挑戦的研究 (萌芽), 「カルボニル化合物を求核剤とした分子変換反応の開拓」, 魚住泰広 (2021 年–2023 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(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。なかでも最近は無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目指した研究開発を推進しつつある。また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。また特に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を推進し, 従来にないカルビノール基の極性転換反応を開発・展開しつつある。本課題は今後の魚住グループの大きな潮流となる。