# 進　歩　賞〔無機化学・分析化学系分野（基礎および応用）〕

岡田健司 氏　大阪公立大学准教授（大学院工学研究科）　博士（工学）

## 無機物質と有機分子の精密界面設計に基づく機能性材料創出

Fabrication of Functional Materials Based on Precise Interface Design between Inorganic Materials and Organic Molecules

ナノチューブやナノロッドに代表される１次元ナノ材料は，大きな構造異方性により，物理的・化学的性質に異方性が生じるといった特性も兼ね備えていることから，様々な分野での利用が進んでいる。金属水酸化物は水溶液プロセスを用いることで形態制御したナノ構造体として得られる。表面酸・塩基点やイオン交換サイトを有し，高い比表面積を示すことから触媒，吸着体等へ向けた研究が進められてきた。しかしながら，金属水酸化物は，表面水酸基の活性が高く，凝集や配向性の制御あるいはパターン形成などが困難であることから，広くは応用が開拓されていない。これらメソ～マクロスケールにおける構造制御により，金属水酸化物の新たな可能性を見いだすことは，環境調和型あるいは電子・光機能性など高効率デバイスの実現に大きく貢献することが期待される。

岡田健司氏は，水溶液プロセスを駆使し，非平衡状態における構造制御や有機化合物との融合により，メソ領域からマクロ領域の構造を制御した新しい無機ナノ材料の創製を行ってきた。そして，これら構造制御した無機ナノ材料（特に１次元無機ナノ材料）を基盤として，その表面と有機分子との界面を精密に設計することで，環境応答型超撥水表面や異方的電子・光学特性を示す膜などを実現した。以下に同氏の主な研究業績を紹介する。

### 1. 垂直配向チタン酸ナノチューブ（TNT）の形成と機能性表面の創出

チタン酸ナノチューブ（TNT）は，一般的に，結晶性酸化チタンの強塩基性水溶液での水熱処理により得られる。しかし，形成過程でのナノチューブの凝集により，配向成長が困難とされていた。岡田氏は，前駆体である酸化チタン薄膜表面での不均一核生成を誘起することで，基板に対して垂直に配向したTNTの形成手法を見いだした。さらに，その無機ナノチューブ表面を疎水性の有機分子で修飾することで，１次元ナノ構造体が基板全面で基板に対して垂直に配向した高い構造異方性に基づいた超撥水性と吸着性を両立する表面の形成に成功した。さらに，この吸着性は，TNTの表面状態の制御により可逆的に変化した。これは可逆的な吸着性を示す金属水酸化物撥水表面に関する初めての報告であり，学術的意義は大きい。また，熱膨張係数の大きな高分子で垂直配向TNT薄膜表面を覆うことで発現する外部温度による表面ラフネスの変化に起因した温度応答性撥水表面など，機能性表面を実現している。一般的にはTNTは粉末として得られることから，その利用も触媒や吸着体に限定されてきたが，岡田氏は基板に対して垂直にTNTを配向成長する手法を見いだしたことで，機能性表面への利用を通した，TNTの新たな応用展開を行っている。

### 2. 金属水酸化物上を足場とした金属有機構造体（MOF）の形成

有機分子や高分子，金属ナノワイヤー等の物質は，イオン性あるいは双極子相互作用を活かすように互いの方位や間隔を精密に制御し，最適な空間配置とすること（配向制御）で，本来有する機能性を最大限に発揮することができる。近年，機能性物質の配向制御のための鋳型として規則的なミクロ細孔を有する金属有機構造体（metal-organic framework : MOF あるいは Porous Coordination Polymer : PCP。以下 MOF と記載）が期待されている。MOF は金属イオン（金属クラスター）と多官能性の有機配位子が自己組織化により規則正しく連結した骨格から形成され，その間隙にミクロ細孔を有する。金属種や有機配位子の種類を適切に選択することで，細孔の大きさや形を制御できるだけでなく，有機と無機のハイブリッド化が織りなす機能を利用できることから，MOF自体の化学的・物理的特性も広く制御できる。この設計性の高さから，MOF による新奇の電子・光学・熱輸送・磁気特性の創出および，それら MOF の機能を利用した次世代デバイスの開発に関心が集まっている。しかし，MOF由来の機能を最大限活かしたデバイス作製のための最も大きな障壁の１つが実用的なスケールの固体基板上で MOF 結晶の向きをそろえる MOF の配向成長であった。岡田氏は「金属水酸化物の表面水酸基は，結晶構造を反映して規則的に配列している」ことに着目し，金属水酸化物の表面水酸基の規則性と MOF の有機配位子の規則性を整合することで，世界で初めて MOF のエピタキシャル成長による大面積で配向した MOF 薄膜の形成を達成した。既存の研究では金属基板上に形成した自己組織化膜を結晶成長の足場として MOF の配向成長は試みられてきたものの，３次元方向に対する配向の完全な制御には至っていなかった。金属水酸化物の配向薄膜の形成手法を確立し，無機物質（金属水酸化物）と有機物質（有機配位子）の反応サイトが分子/格子スケールで整合した界面を精密に設計することで，大きなブレークスルーに繋がったと言える。その後もこの独自のアプローチを発展させることで，多岐にわたる MOF の配向薄膜を実現し，異方的電子・光学特性を達成している。

以上のように，岡田氏は，溶液プロセスを駆使し，無機物質と有機分子の界面を制御することで，メソ領域からマクロ領域における形態・配向を制御した材料の合成を行い，そのユニークな構造に由来した特異な機能の創出を行ってきた。これら一連の研究成果は，無機化学，材料化学，界面化学をはじめとした広範な分野に大きな波及効果を与えるものと期待されることから，日本化学会進歩賞に値するものと認められた。

# 進　歩　賞〔物理化学系分野（基礎および応用）〕

川脇徳久 氏　東京理科大学講師（理学研究科）　博士（工学）

## 精密設計に基づく配位子保護金属微粒子の創製と光電気化学的な応用

Precise Synthesis of Ligand-Protected Metal Nanoparticles and Nanoclusters for Photoelectrochemical Applications

金属のサイズを小さくしていくと，そのサイズに応じた特異的な物性を示すようになる。粒径が『数 nm から数百 nm のもの』，『1 nm 前後のもの』は，それぞれ『金属ナノ粒子』，『金属クラスター』と呼ばれ，物性も大きく異なる。これらの金属微粒子は特定の有機配位子にて保護することによって化学的に合成することが可能である。しかし，金属微粒子のサイズ，構造，配位子，異元素ドープといった数多なパラメータを完全に制御してそれらを合成・応用することはいまだ容易ではない。

川脇徳久氏は，精密かつ高度に設計された新規な金属微粒子群を合成し，その光電気化学的な応用の可能性を開拓することで，当該分野の進展に大きく貢献した。以下に同氏の主な研究業績を紹介する。

**1. チオラート保護金クラスター担持触媒における配位子脱離過程の解明**

微細な配位子保護金属クラスターの電子/幾何構造を活かした，新規不均一系触媒創製に関する研究は世界でも盛んに行われている。こうした触媒創製においては一般に，焼成をはじめとした前処理により配位子を除去するが，その配位子がどのように脱離していくかについては長らく不明であった。川脇氏は，金属酸化物に担持されたチオラート保護金 25 量体クラスターについて，焼成時の配位子脱離過程を追跡した。その結果，1）金クラスターと担持金クラスターでは配位子の脱離過程が異なること，2）担体上では金クラスターから脱離した配位子が一度担体上に吸着した後，除去されることを初めて明らかにした。

**2. チオラート保護金属クラスターの電極触媒活性**

従来の研究では，熱触媒としての金属クラスター応用がほとんどであったが，川脇氏は電気によって反応を誘起する電極触媒としても，金属クラスターは応用しうると考えた。そこで，水素を起点としたエネルギーシステムにおいて重要とされる水素生成・酸素生成・酸素還元の反応に対して，原子精度でサイズ制御された金 25 量体クラスターを中心とした金クラスターの電極触媒応用を目指した。その結果，いずれの反応に対しても，『金クラスターの構成原子数の減少』，『配位子導電性の向上』および『パラジウムによる置換』は，活性向上を誘起し，これらが反応中間体の吸着しやすさに起因することを明らかにした。さらに，卑金属クラスターの合成を試み，ニッケル 5 量体クラスターが活性サイトの露出および幾何学的安定性が酸素生成反応活性へ有利なため，特異的に高活性を示すことを見いだした。

**3. 配位子保護白金クラスターの合成と酸素還元電極触媒活性**

次世代エネルギー社会構築の上でのコア技術として期待される固体高分子形燃料電池は，カソードにおける酸素還元反応が律速段階である。一般的に多孔質カーボン上に粒径 2 から 3 nm の白金ナノ粒子が担持された触媒が広く利用されている。川脇氏は，粒径 1 nm ほどの白金クラスターを，簡便かつ容易に合成する手法を確立し，従来の市販白金ナノ粒子触媒よりも高い酸素還元反応活性を示すことを明らかにした。さらに，原子精度にて合成可能な白金 17 量体クラスターを用いてその高活性化メカニズムを明らかにした。

**4. 水分解光触媒の微細助触媒の開発：白金クラスターによる水分解水素生成活性の向上**

次世代エネルギーキャリアである水素を，水と太陽光のみから製造できる水分解光触媒の開発は長年注目を集めている。多くの可視光応答光触媒が報告されているが，実際の反応サイトとなる助触媒については，特に粒径 1 nm 前後の微細領域においていまだ詳細な検討がなされていなかった。川脇氏は，液相法によって合成した白金 51 量体クラスターを，光触媒上に担持する手法を確立し，助触媒の粒径と電子状態の精密制御を目指した。その結果，硫黄にて白金クラスターを保護することで酸化が抑制された微細白金助触媒の創製に成功し，有望な可視光応答光触媒である窒化炭素の白金使用量当たりの水分解水素生成量を，従来法の最大 53 倍まで高めた。

**5. 局在表面プラズモン共鳴を用いた光電気化学的な増強**

粒径数十 nm 程度の金や銀のナノ粒子は，局在表面プラズモン共鳴によって，光を吸収し，その周囲に強い局在電場を発生する。これにより，光増感剤の励起効率を増強し，太陽電池や光触媒の特性を向上することができる。川脇氏は，ナノ粒子-増感剤間距離，ナノ粒子間距離，ナノ粒子形状，ナノ粒子-電極間距離といった要素が，太陽電池の光電流増強効果に与える影響を明らかにした。川脇氏は，このような光電流増強効果は，同様に光電気化学反応である光触媒水分解反応の活性向上にも有用であると考えた。設計および合成された銀-硫化銀-硫化カドミウムヘテロナノ粒子は，銀由来の局在表面プラズモン共鳴によって可視光領域で強い光吸収を示し，硫化銀層が硫化カドミウムから銀への逆電子移動だけを阻害する機能的なブロッキング層として働くことで，高い光触媒活性および耐久性を示した。

以上のように，川脇氏は，配位子で保護された微細な金属粒子を精密かつ高度に設計して合成することに成功し，その光電気化学的な機能性を開拓した。これにより，配位子保護金属微粒子の表面における反応理解が大きく進展し，実用的に産業利用しうる配位子保護金属微粒子の潜在機能を複数見いだした。この研究成果は分子科学・電気化学・物理化学をはじめとした広範な分野で高く評価されている。よって，同氏の研究業績は日本化学会進歩賞に値するものと認められた。

進　歩　賞〔材料化学・高分子化学系分野〕

北尾岳史 氏　東京大学助教（大学院工学系研究科）　博士（工学）

# 錯体ナノ空間が可能にする新規 π 共役物質の創製

Synthesis of Novel π-Conjugated Materials Enabled by Coordination Nanospaces

π 共役高分子やナノカーボンなどの π 共役物質は，電子の非局在化による多彩な光電子機能を有しており，様々な光電子磁気デバイスへの応用が期待されている。しかし，π 共役物質は，分子間の強い π-π 相互作用のせいで溶解性が低いため，溶液合成の際に反応途中で沈殿が生じるなど，不溶性問題が多くの π 共役物質合成の障害となっていた。

北尾岳史氏は，この問題を解決するため，ナノ多孔性錯体（Metal-organic framework : 以下 MOF と略す）を反応場として用いる新規合成法を開発した。ナノ細孔内では，空間的な制約によって位置選択的に連結反応が進行するだけでなく，分子鎖が常に孤立した状態で合成できるため，不溶性問題からの脱却が可能となる。北尾氏は，本手法を用いることで，これまで理論上の存在でしかなかった新奇 π 共役物質を合成することに成功した。また，MOF を単なる反応場として用いるだけではなく，ホストゲスト協奏効果によって，π 共役物質単独では実現が困難な創発機能を生み出すことにも成功し，新しい現象の発見や機能性ナノ複合材料の創出に大きな貢献をした。以下に同氏の主な研究業績を紹介する。

**1. 巨大 π 共役物質“グラフェンナノリボン”の精密合成**

近年，グラフェンをテープ状に切り出した構造をもつグラフェンナノリボン（GNR）が大きな注目を集めている。GNR はエッジ構造やリボン幅を変えることで，バンドギャップ，キャリア移動度，スピン状態などの物理的性質を自在に制御できる。しかし，リボン構造に基づく特異な物性は，理論研究が先行しており，物性解明や材料応用のためには，GNR の合理的作製技術の開発が強く求められてきた。MOF は高い構造設計性に加えて，配位結合によって骨格が構築されているため，キレート剤を用いることで温和な条件で骨格の除去が可能である。北尾氏は，MOF がもつこれらの特徴に着目し，MOF のナノ細孔内で多環芳香族化合物を整列させ，結合位置を制御することで，GNR を原子レベルの緻密さで合成することに成功した。この成果は，錯体化学をベースとした MOF 空間が，ナノカーボンの精密合成に有用であることを示した初めての例である。

本技術は，これまで理論研究の対象でしかなかった未踏の GNR の具現化をも可能にした。中でも，ベンゼン環が無数に連なり，最も幅の狭いジグザグエッジ GNR であるポリアセンは，トポロジカル物性の発現が理論予測されており，有機エレクトロニクスの材料として大きな注目を集めている。しかし，既存の作製手法では，効率的にベンゼン環を延ばすことは困難であるため，1912 年にペンタセンが合成されてから 100 年以上たった現在でも，その最長はベンゼン環 12 個にとどまっていた。北尾氏は，MOF を用いることで，これまでの最長記録を大幅に更新する，ベンゼン環が数十個連結したポリアセンを合成することに世界で初めて成功し，その物理化学的性質の一端を明らかにした。MOF 鋳型法はスケールアップができるため，太陽電池や触媒など様々な分野における GNR の利用が可能になることから，材料科学分野への波及効果は極めて大きいと考えられる。

**2. MOF/ π 共役物質複合化による機能の創発**

北尾氏は精密合成場としての MOF の利用に加え，内包された π 共役物質と MOF との光電子相互作用に着目した新物質群の創製に成功した。

キラルな π 共役物質は，円偏光発光材料や分子ソレノイドなどへの応用が期待されている。これまでキラリティを誘起する手法として，キラル置換基の利用が挙げられるが，置換基の導入によって導電性や蛍光など，共役物質本来の性質が変化してしまう可能性があった。北尾氏は，π 共役物質をキラルな MOF に内包することで，MOF のキラル情報がゲストへ転写されることを見いだした。その結果，最も対称性の高い分子として知られるフラーレンや無置換ポリチオフェンにキラリティを誘起することに成功した。π 共役物質の光電子磁気特性にキラルな性質を付与することで，円偏光発光やスピン選択輸送能を示す新しいキラル材料群の創製が期待できる。

また，ドナーおよびアクセプター分子は，ナノレベルで組み合わせることで，電荷分離などの単独では発現させることができない機能を示すことから，様々な電子デバイスの核となる構造体として盛んに研究がなされている。効率的な電荷移動と電荷分離の観点から，有機太陽電池ではドナーとアクセプターが交互に配列した構造が理想的とされているが，通常それらは無秩序に混合された構造をとるため，その制御は困難を極める。北尾氏は，アクセプター材料として知られる酸化チタンナノワイヤーを骨格に含む MOF を合成し，その一次元ナノ細孔内でドナー性のポリチオフェンを合成することで，ドナーとアクセプターが分子レベルで完全に交互に配列した構造体を創製し，長寿命の電荷分離状態を作り出すことに成功した。

以上のように，北尾氏は，錯体ナノ空間の自在設計によって，従来法では合成が困難であった新規 π 共役物質を作り出すことに成功した。今後，本手法を用いることで，π 共役物質のさらなる応用展開が可能になることが期待される。本研究成果は，高分子化学，錯体化学，ナノカーボン化学，構造有機化学を横断した学際的なものとして，高く評価されている。よって，同氏の研究業績は日本化学会進歩賞に値するものと認められた。

# 進　歩　賞〔無機化学・分析化学系分野（基礎および応用）〕

栗山翔吾 氏　東京大学助教（大学院工学系研究科）　博士（工学）

## 遷移金属錯体を用いた新規触媒的窒素固定反応の開拓

**Development of Novel Catalytic Nitrogen Fixation Systems by Using Transition Metal Complexes**

工業的窒素固定法であるハーバー・ボッシュ法は高温高圧の反応条件下で進行するエネルギー多消費型プロセスである。一方，自然界の窒素固定を担う窒素固定酵素ニトロゲナーゼは，その活性中心に遷移金属クラスター構造を有し，常温常圧で窒素分子をアンモニアへと変換している。そのため，遷移金属錯体を用いた常温常圧での窒素固定法の開発は大きな注目を集めている。しかし，遷移金属錯体を用いた触媒的窒素固定反応の成功例は限定的であり，有効な触媒の設計指針にも欠いていた。

栗山翔吾氏は，触媒分子の精密設計に基づく窒素固定反応のための新規反応系の開拓を行った。特に，モリブデン窒素固定触媒を用いた効率的アンモニア生成反応に加えて，未解明であった後周期遷移金属錯体による触媒的窒素固定反応の開発に成功した。以下に同氏の主な研究業績を紹介する。

**1. モリブデン錯体を用いた触媒的アンモニア生成反応の開発**

窒素固定酵素ニトロゲナーゼの活性中心にモリブデンが含まれていることから，モリブデンは窒素固定反応に対し優れた反応性を有することが期待できる。栗山氏は，ピンサー配位子を有する窒素架橋二核モリブデン錯体を用いた触媒的アンモニア生成反応において，配位窒素分子のプロトン化と中心金属の還元が触媒反応の律速段階であることを明らかにし，それらの段階を促進する置換基を配位子に導入することで触媒活性を飛躍的に向上させることに成功した。この一連の研究成果はより高活性な触媒開発の指針を与える重要な知見となった。

上述の知見を踏まえて，同種および異種二核錯体の設計および合成に成功するとともに，触媒的窒素固定反応へと応用した。さらに環境調和型の窒素固定反応の開発を目的とした光酸化還元触媒と組み合わせた可視光エネルギー駆動型触媒的アンモニア生成反応の開発に貢献した。

**2. 後周期遷移金属錯体を用いた触媒的アンモニアおよびヒドラジン生成反応の開発**

ハーバー・ボッシュ法の触媒やニトロゲナーゼの活性中心に鉄が含まれているため，鉄錯体の窒素固定能に大きな興味が持たれる。栗山氏は，ソフトなホスフィンとハードなアニオン部位のピロール骨格を持つピンサー配位子を有する鉄窒素錯体を触媒として新規に設計および合成し，この鉄錯体が，常圧の窒素分子からアンモニアおよびヒドラジンを生成する触媒として働くことを見いだした。この成果は遷移金属錯体を用いた窒素分子からの触媒的ヒドラジン生成反応の初めての例である。さらに，ニトロゲナーゼがその活性中心に鉄-炭素結合を有することに着想を得て，ベンゼン骨格を含むピンサー配位子を持ち，鉄-炭素結合を有する鉄窒素錯体を新規に合成し，この鉄錯体がアンモニアおよびヒドラジン生成反応において非常に高い触媒活性を示すことを見いだした。

一方，モリブデンおよび鉄以外のほかの元素を中心金属とする窒素錯体の触媒能は未解明であった。栗山氏は６族モリブデン錯体と７族レニウム錯体とが類似の反応性を有すると考え，モリブデン錯体と同様の構造を持つ二核レニウム窒素錯体を新規に設計および合成し，この錯体を触媒として用いて常圧の窒素分子からのアンモニア生成反応が進行することを見いだした。さらに栗山氏は，８族鉄錯体と９族コバルト錯体の類似性に着目し，鉄錯体と同様の構造を持つコバルト窒素錯体を新規に設計および合成し，このコバルト錯体が常圧の窒素分子からアンモニアを生成する触媒として働くことを見いだした。このようにニトロゲナーゼの活性中心に含まれない７族および９族金属錯体を用いた窒素固定反応を先駆けて開発することに成功した。

**3. 窒素分子からの触媒的シリルアミン生成反応の開発**

シリルアミンは加水分解によって容易にアンモニアへと変換できるため，シリルアミンはアンモニア等価体である。それゆえ，温和な反応条件下における窒素分子からのシリルアミン生成反応は窒素固定反応の別法である。栗山氏は後周期遷移金属錯体を用いた触媒的シリルアミン生成反応の開発を行った。その結果，ベンゼン骨格を含むピンサー配位子を持つ新規コバルト窒素錯体が窒素分子からのシリルアミン生成反応に対して最高の活性を示す触媒として働くことを見いだした。さらにコバルトと同じ後周期金属であるロジウムおよびイリジウム錯体を触媒として用いたシリルアミン生成反応を見いだし，未開拓であった９族元素錯体の触媒能を明らかにすることに成功した。これらは後周期遷移金属錯体の新たな一面を明らかにしたものである。

以上のように，栗山氏は，モリブデンと鉄およびコバルトに代表される後周期遷移金属錯体を用いた触媒的窒素固定反応の開発に成功し，新たな突破口を開くことに成功した。本研究で得られた成果は，当該分野の飛躍的な発展に大きな貢献をすると同時に，より効率的な触媒的窒素固定反応の設計指針となる極めて重要な知見を与えるものである。これら一連の研究成果は，錯体化学や有機金属化学だけでなく関連する諸分野において高く評価される。よって，同氏の研究業績は日本化学会進歩賞に値するものと認められた。

# 進　歩　賞〔複合領域分野〕

信田尚毅 氏　横浜国立大学助教（大学院工学研究院）　博士（工学）

## 電解液と電極触媒の合理的設計に基づく有機電解反応系の開拓

Development of Electrosynthetic Systems Based on Rational Design of Electrolytes and Electrocatalysts

カーボンニュートラル実現に向け，化学産業の熱プロセスからの転換が求められている。電気分解により有機化合物の分子変換を行う有機電解合成は，電気エネルギーの直接利用が可能であり，有機合成プロセスを「電化」する技術として注目されている。しかしながら，有機電解反応系には反応選択性の制御やエネルギー効率の面で課題が残されており，社会実装を実現する上での障壁となっている。

信田尚毅氏は，電気化学特有の反応系構成成分である電解液と電極触媒に着目し，これらを合理的に設計することで反応選択性制御とエネルギー効率向上を推進しており，革新的電気化学的分子変換プロセスを開拓してきた。以下に同氏の代表的な業績の概要を述べる。

**1. 電解液設計に基づくラジカルイオン種の反応性制御**

一般に有機電解反応においてはイオン伝導を担保するため，有機溶媒に支持電解質を溶解した電解液を反応メディアに用いる。一方，電気化学的に発生する活性種と支持電解質や溶媒との相互作用が反応に及ぼす影響に関する系統的知見は，これまで報告されてこなかった。信田氏は，閉殻で中性な有機分子の１電子酸化により発生するラジカルカチオンに対し，アニオンや溶媒が相互作用することでその電子状態に影響を及ぼし，反応に支配的な影響を与えることを明らかとしてきた。

例えば，電解反応により開始される正孔触媒型 Diels-Alder 反応において，反応の効率がアニオンや溶媒のドナー性に依存して大きく変化することを見いだした。同反応においては，支持電解質のアニオンや溶媒のドナー性が大きいほど収率が低下する。これは，ドナー性の大きなアニオンや溶媒はラジカルカチオンと強固に相互作用し求電子性を低下させるためである。この知見から，有機電解反応においては，発生する中間体に対するイオンや溶媒の配位を考慮した電解液設計が重要であることを提案した。同様の概念は共役系分子の電気化学的レドックスにも適用でき，複素芳香族化合物や縮合多環芳香族炭化水素の電気化学的酸化過程挙動においてはアニオン種の配位により，１電子/2 電子酸化や，後続化学反応の有無が変化することを見いだした。さらにこのような概念に基づき，様々な新規電解液の設計にも成功している。

**2. 電極触媒設計に基づく反応選択性と反応速度の向上**

電極触媒は，所望の電気化学反応のエネルギー効率と反応速度を向上させる上で重要な構成要素である。しかしながら，多種多様な反応を対象とする有機電解合成において，適切な触媒を合目的に選定することは現在でも困難である。信田氏は，固体高分子電解質電解技術に基づく電極触媒のスクリーニングを通じ，各種反応に対するナノ粒子状金属の影響を網羅的に検証し，合理的な触媒設計に取り組んできた。例えば，水素発生を担う白金と水素化反応を担うパラジウムから構成される合金触媒を開発し，アルキンの選択的還元を実現した。また，適切な電極触媒の設計により，アルコールの選択的酸化，芳香族化合物の核水添，アリル位酸化といった産業的利用価値の高い反応を実現している。さらに，電極触媒表面に発生する反応性化学種をオペランド赤外分光測定技術の開発し，反応中間体の直接観測にも成功している。

**3. 革新的有機電解合成プロセスの実現**

信田氏は，上述した電解液と電極触媒それぞれの合理的設計に関する知見を踏襲することで，経済性，安全性，環境調和性を兼ね備えた次世代型有機電解合成システムを開発している。本系では，水と環状ケトンを原料とし，電気エネルギーによって香料の中間体であるシス体アルコールを選択的に 5 g スケールでの 72 時間にわたる長時間の安定運転や，分子量 300 を超える化合物の固体高分子電解質電解にも世界で初めて成功している。この反応には，電解液のデザイン，固体高分子型電解セルの設計，触媒表面の反応場制御いずれも重要な要素となっており，同氏が積み重ねてきた知見を結集した研究成果といえる。

以上のように，信田氏は電解液と電極触媒の合理的設計に関する系統的な研究を推進し，有機電解合成分野の学理構築に貢献し，さらに持続可能性に資する革新的有機電解合成プロセスを開発した。持続可能な化学産業の実現に向け，有機合成プロセスの電化は，医農薬品，香料，電子材料といった機能性化学品の製造において今後広く推進されるものと考えられ，本業績はその実現に向けた道を拓くものである。よって，同氏の研究業績は日本化学会進歩賞に値するものと認められた。

# 進　歩　賞〔有機化学系分野（基礎および応用）〕

長尾一哲　氏　京都大学助教（化学研究所）　博士（理学）

## 有機電子供与体の触媒的発生を基軸とした新規合成反応の開発

Catalytic Generation of Organic Electron Donors and the Application to New Synthetic Reactions

有機電子供与体は，化学反応における非金属還元剤として，これまで利用されてきた。有機電子供与体は，金属還元剤と同様に一電子移動を介することで，基質から炭素ラジカルや炭素アニオンを発生させることができる。しかし，有機電子供与体の低い還元力や，生成した炭素ラジカル・炭素アニオンの画一的な反応性が問題となり，多様な合成反応に適用することは困難であった。

長尾氏は，有機電子供与体を触媒として機能化することで，新しい合成反応を開発した。有機電子供与体から基質へ一電子移動後に生じるラジカル種どうしをカップリングさせることで，有機電子供与体による反応性の制御が可能になると着想した。広範な基質への一電子移動を保証する「高い還元力を持つ有機電子供与体の触媒的発生」と短寿命な炭素ラジカルの捕捉を可能とする「有機電子供与体由来のラジカル種の熱力学的および速度論的安定化」の２点を分子性触媒の設計指針とし，多様な合成反応に適用することに成功した。以下に同氏の主な研究業績を示す。

**1. N-ヘテロ環カルベン触媒を活用したラジカル介在型アシル官能基化反応の開発**

N-ヘテロ環カルベン（NHC）触媒とアルデヒドから生じるBreslow中間体は，アシルアニオン等価体として振る舞い，極性不飽和化合物への付加反応に適用されてきた。一方で，Breslow中間体のエノール部位が塩基により脱プロトン化されたエノラート型Breslow中間体は，高い還元力をもち，一電子移動後に生じるケチルラジカル種は，キャプトデイティブ効果により安定化されていることが知られていた。長尾氏は，これらの特徴に注目し，エノラート型Breslow中間体によるアルキル求電子剤への一電子移動と生成したケチルラジカル種とアルキルラジカル種のラジカル-ラジカルカップリングを経る，アルデヒドとアルキル求電子剤との結合形成反応を設計した。ケチルラジカル種の速度論的安定化を期待して，窒素上に嵩高い置換基を導入したチアゾリウム型NHC触媒と塩基触媒を用いると，アルデヒドと脂肪族カルボン酸誘導体との脱炭酸型クロスカップリング反応が進行することを見いだした。本手法は，従来のNHC触媒反応では困難なアルデヒドの第三級および第二級アルキル化を実現した。ラジカルが介在している特徴を活かして，アルケンのラジカルリレー型二官能基化や水素引き抜き過程を介した$sp^3$炭素-水素結合直接アシル化反応へと展開した。

**2. 有機硫黄光触媒を活用した炭素-ヘテロ原子結合形成反応の開発**

長尾氏はNHC触媒で実証した概念を有機硫黄光酸化還元触媒（N-アリールフェノチアジン触媒）に適用することで，炭素-ヘテロ原子結合形成反応の開発に成功した。長尾氏は，以下２点に着目し，触媒を設計した。1）N-アリールフェノチアジンは，可視光で励起して高い還元力を示し，一電子移動後に生じる硫黄ラジカルカチオン種は単離可能なほど安定である。2）硫黄ラジカルカチオン種とアルキルラジカルのカップリングで生じるアルキルスルホニウムはカルボカチオン等価体として作用する。その結果，青色LED照射下，N-フェニルベンゾ[*b*]フェノチアジン触媒を用いるとヘテロ原子求核剤と脂肪族カルボン酸誘導体との脱炭酸型クロスカップリングが進行することを見いだした。本手法は，アルコール，アミン，フッ素アニオンや亜リン酸エステルなどの幅広い求核剤をアルキル化することができた。強酸を用いずにカルボカチオンを発生させることができるため，医薬品や生体関連分子の化学修飾に適用できた。本成果は，製薬企業との共同研究であり，第一線の創薬研究の現場で使用される合成手法として高く評価されている。本手法は，アルケンを加えた三成分カップリングや古典的なカルボカチオン転位であるセミピナコール転位へと展開することで，入手容易な原料から一挙に複雑な骨格を構築する手法を提供した。

**3. 光駆動型コバルト協働触媒システムを活用したアルケンの分岐選択的ヒドロ官能基化反応の開発**

アルケンは，安価かつ入手容易な化学原料である一方で，還元電位が低く，アルキルラジカル前駆体として用いることは困難であった。長尾氏は，分岐選択的な水素原子移動によりアルケンからアルキルラジカルを発生できるコバルト触媒を前述の有機硫黄光触媒もしくはNHC触媒と協働させることを着想した。その結果，可視光照射下，コバルト触媒とプロトン移動を制御するブレンステッド酸触媒を有機硫黄光触媒と協働させることで，アルコールを用いたアルケンの分岐選択的ヒドロアルコキシ化反応が進行することを見いだした。さらに，コバルト触媒をブレンステッド塩基触媒，有機光触媒，NHC触媒と協働させるとアルデヒドを用いたアルケンの分岐選択的ヒドロアシル化にも適用できることを示した。これら手法は高付加価値の有機分子を高い原子効率で供給することができる。

以上のように，長尾氏は，化学量論量の還元剤としか捉えられていなかった有機電子供与体の化学に，独自の着想とそれを実現する合理的な触媒設計を取り入れることで，新しい合成反応の開発に成功した。本研究成果は，有機化学・有機光化学・創薬化学をはじめとした広範な分野で高く評価されている。よって，同氏の研究業績は日本化学会進歩賞に値するものと認められた。

# 進　歩　賞〔有機化学系分野（基礎および応用）〕

永島佑貴 氏　東京工業大学助教（物質理工学院）　博士（薬科学）

## 元素の特性を活かした光励起種の開発と有機光反応への応用

**Development of Photoexcited Species Utilizing the Characteristics of Elements and Their Application to Organic Photoreactions**

光反応とは，光照射によって分子が励起状態へ移行することで促進される化学反応のことである。熱反応とは異なる反応性や選択性を有することから，医農薬や機能性材料など様々な分子合成に光反応は利用されている。原料・触媒・中間体のいずれかを光吸収させることが鍵であり，これまでに多数の光反応が開発されてきた。しかし，光吸収を担う化学種，すなわち光励起種に関して，構成する「元素」の観点から見直すと，炭素・酸素・窒素・ハロゲンなどの電気陰性度の大きい典型元素や，特定の遷移金属元素など，周期表の中でいまだ偏りが存在する。

永島佑貴氏は，光反応への利用が限られていた元素として，電気陰性度の小さい（電気陽性な）典型元素である「ホウ素・ケイ素・スズ」と，遷移金属元素である「ロジウム」に着目し，元素の特性を活かした光励起種を開発することで，従来とは異なる観点から光反応を切り拓いた。理論と実験の両面から光励起種を設計することで，高い活性・選択性を有する有機光反応の開発に成功した。以下に同氏の主な研究業績を紹介する。

**1. 電気陽性な低周期典型元素：ホウ素やケイ素の光励起**

ジボロンは，ホウ素-ホウ素結合を有する安定なホウ素化反応剤であるが，残念ながら単独では光を吸収できない。そのため，高い活性が期待される光励起状態を利用した化学反応は未開拓であった。永島氏は，光を吸収しないジボロンに光を吸収するアニオン性分子を加え，光吸収可能なジボロン錯体を設計することで，「アセチリドの4重ホウ素化反応」が紫外光照射下で進行することを見いだした。実験と理論計算による解析の結果，励起状態にてホウ素-ホウ素結合が高い反応性を獲得し，熱的には困難な分子変換を促進することを明らかにした。

さらに永島氏は，ホウ素と同様に電気陰性度が小さいケイ素へも展開し，ケイ素-ホウ素結合を有するシリルボランの光励起種を開発した。アルキルリチウムによるキノリンへの求核付加体を組み合わせ，光吸収可能なシリルボラン錯体を設計することで，「キノリンの脱芳香族的シリルホウ素化反応」が青色光照射下で進行することを見いだした。実験と理論計算による解析の結果，励起状態にてケイ素-ホウ素結合が高い反応性を獲得し，熱的には困難な分子変換を促進することを明らかにした。これらの結果は，電気陽性な典型元素間の化学結合を光励起する戦略が，周期表横断的に適用できることを示唆する重要な成果である。

**2. 電気陽性な高周期典型元素：スズの光励起**

有機スズ化合物は，有機合成における中間体として極めて重要である。これらを合成するためのスズ化学種は，カチオン・アニオン・ラジカルと，それらの等価体があげられる。永島氏は光励起を利用することで，ここに新たな化学種であるジラジカルを加えることに成功した。高周期元素であるスズは，低周期元素であるホウ素やケイ素とは異なり，錯形成せずとも光吸収できることが理論計算により期待された。スズアニオン種の励起状態を実験的に検証した結果，「アルキンのヒドロスタニル化反応」や「フッ化アリールの脱フッ素スタニル化反応」が青色光照射下で進行することを見いだし，光励起がもたらす新活性種「スズジラジカル」の特性を明らかにした。

**3. 遷移金属元素：ロジウムの光励起**

典型元素だけでなく遷移金属元素においても，光反応において未開拓の元素が存在する。光増感剤として多数の光反応に利用されるイリジウムやルテニウムとは対照的に，周期表上で隣合せに位置するロジウムは，光触媒としての利用が限られる。永島氏は，シクロペンタジエニルロジウム錯体に注目し，ロジウム元素の特性を活かした光触媒としての機能を創出した。まず，可視光を吸収しない従来のロジウム触媒を光増感剤と組み合せることで，二価のロジウム錯体が生成できることを見いだし，「アレーンのC($sp^2$)-Hホウ素化反応」を青色光照射下で触媒できることを明らかにした。本反応は，光励起状態における性質の違いに起因して，塩基性配向基を有する化合物に極めて高い選択性を有する。次に永島氏は，スピロ部位を介してπ共役ユニットを増大させた新規ロジウム錯体が，可視光を吸収可能な新規光触媒として利用できることを見いだし，「アレーンのC($sp^2$)-Hホウ素化反応」や「かさ高いジインとアルキンを用いた[2+2+2]付加環化反応」を青色光照射下で触媒できることを明らかにした。本反応は，一電子移動が起こりにくいロジウムの特性を反映し，非ラジカル型機構で促進される。こうした機構は従来の遷移金属光触媒では実現困難であり，ロジウム元素が光触媒に新しい可能性をもたらすことを示す重要な成果である。

以上のように永島佑貴氏は，多様な元素の特性を活かした光励起種を設計・開発・応用することで，従来とは異なる観点から光反応を切り拓き，様々な分子変換法の開発に成功した。これらの光反応は，有機化合物のケミカルスペースを熱反応とは異なる方向に拡大する有用な手法であり，開拓された新たな分子群の機能を創出していくことで，新たな医薬品や有機材料の開発にも貢献すると期待される。これら一連の研究成果は，有機合成化学，有機光化学，典型元素化学，有機金属化学といった多岐にわたる分野で高く評価されている。よって同氏の研究業績は日本化学会進歩賞に値するものと認められた。

# 進　歩　賞〔複合領域分野〕

中室貴幸 氏　東京大学特任准教授（総括プロジェクト機構）　博士（工学）

## 原子分解能電子顕微鏡による非平衡確率過程の高速映像撮影と定量的解析

**High-Speed Imaging and Quantitative Analysis of Non-Equilibrium Stochastic Processes Using Atomic-Resolution Electron Microscopy**

イオンや分子（以下，分子と呼ぶ）が集まり構造体を与えるプロセスは，混沌から秩序への移り変わりとも言える非平衡の確率過程であり，化学研究の中で最も挑戦的な研究テーマの１つである。これはアンサンブル平均の情報を与える分光法や回折法などの分析法では，分子の確率論的な挙動を検知するのが困難とされてきたためある。これに対して，単分子時間分解分析法を用いることで，分子ごとの振る舞いを時間発展的に追跡することが可能であり，これが新たな化学的洞察をもたらすと期待される。しかし，時空間分解能の両立した測定を行うための適切なナノ観察場の開発には制約があった。

中室貴幸氏は，有機合成化学の研究経験を活かし，透過電子顕微鏡法（TEM）における新たなナノ空間の創出を通じて，単分子原子分解能時間分解電子顕微鏡法（SMART-EM）を駆使することで化学現象の定量的解析に成功した。これらの一連の研究成果は電子顕微鏡化学の基礎理論の進展をもたらしただけでなく，映像から化学現象を考察する研究方式の創出にも成功した。

以下に同氏の主な研究業績を紹介する。

**1.「ナノサイズの試験管」内での 2D および 3D 結晶核生成と映像記録**

混沌から秩序が生まれる化学変化の代表例が結晶化である。中室氏は，食塩（NaCl）の結晶化に焦点を当て，NaCl イオン対が集まって結晶になる全過程を，原子分解能の TEM を用いて高速撮影した。水溶性のカーボンナノチューブ（CNT）を「ナノサイズの試験管」として利用し，その中に食塩水溶液を詰め，真空中で乾固し，映画やテレビなどと同じフレームレートである１コマ 40 ミリ秒の速度で TEM 観察を行った。CNT 内で食塩イオン対が離合集散を繰り返し，まず 48 個のイオン対からなる直方体型の結晶核を生成し，その後に結晶へと成長する過程を連続９回にわたり撮影した。その結果，これまでの核生成理論では議論されていない，結晶核前駆体の構造揺らぎ，すなわち周期と非周期との間で確率論的に相互変換しながら成熟する挙動を発見した。また，NaCl の結晶化を捉えた分子映像を，「結晶ができる瞬間をカメラで捉えた！」と題した短編教育映画にまとめ，大きな国際的かつ社会的インパクトを与えた。

また結晶成長過程をさらに詳しく知るために，無欠陥の食塩（100）面上での二次元エピタキシー過程を１コマ３ミリ秒の映像として捉えた。ここでは，Floating Island と命名した結晶表面を滑らかに拡散する過渡中間体を発見した。この発見を起点とし，CNT 内の結晶の揺動が結晶成長を加速することを提案し，「溶液の攪拌が結晶成長を加速する」という古来の常識が，ナノレベルでの毛細管現象に起因することを明らかにした。このように高速映像撮影を通じ，実験化学的な大きな挑戦として位置付けられてきた，無秩序から秩序が生まれる瞬間や，そこで生じる過渡的な中間体に関する研究を達成した。

**2. 柔軟性の高い分子集合体の構造決定と動的挙動の映像化**

中室氏は独自の「化学釣り針」を開発して，柔軟性が高く従来の手法では分析困難な分子集合体の構造ダイナミクスの研究に挑んだ。2.5 nm 角の深青色発光性の鉛ペロブスカイト量子ドット（PVQD）を釣り上げるために，1,3,5-ベンゼントリカルボン酸で化学修飾した CNT を合成し，釣り上げた PVQD が 64 個の鉛原子から成る立方体構造であることを明らかにした。さらに，１コマ３ミリ秒で記録した動的挙動と，バルク溶液中での安定性との間に強い相関があることを発見した。

さらに，ペプチド凝集挙動の解明を目指してアシルボラートで化学修飾した CNT を設計した。この化学釣り針を利用して環状リポペプチド抗生物質 Daptomycin の第１級アミンを選択的アシル化し，ペプチド１分子を CNT 上に釣り上げて構造解析した。さらには，この分子を「おとり」として使い，１分子から３分子の Daptomycin を釣り上げ SMART-EM で構造決定した。TEM で構造決定した多量体の大きさと，水中での動的光散乱で求めた大きさを比較して，環状四量体が生理活性の本体である可能性が高いことを報告した。同氏は，さらに最近急速に発展している電子線結晶構造解析の重要性に着目した。長距離秩序に乏しい微結晶を用いて，この手法で超分子ポリマーや有機ラセミ固溶体の構造決定を報告した。

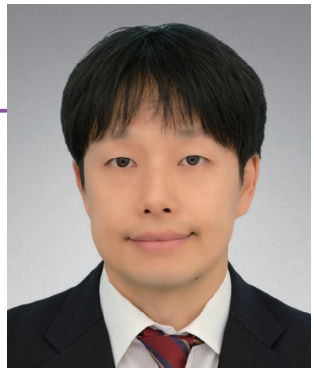
**3. SMART-EM 法による化学反応機構の統計力学的研究**

次に「ナノスケールの試験管」および「化学釣り針」の手法を展開し，化学反応機構の統計力学的研究に取り組んだ。まず CNT 中に詰めたフラーレンの二量化反応事象を１つ１つ数えて，その動力学的パラメーターの加速電圧依存性を調べた。その結果，加速電圧を上げていくとラジカルカチオン，三重項，一重項の選択的な生成を発見し，電子線でできた CNT 励起子からのエネルギー移動が引き起こす反応であると結論づけた。さらに，この手法を不均一系触媒の反応機構研究に展開した。

以上のように，中室氏は，合目的的に電顕観察場を創出することで化学現象の高速映像撮影と定量的解析に成功した。アンサンブル平均の分析手法では窺い知ることができなかった分子動態に対する知見獲得は，化学現象を分子レベルで考察するための第一歩となり，実際に結晶化現象をはじめとした様々な過程へと応用した。これら一連の研究成果は，有機化学，無機化学，超分子化学，結晶学といった多岐にわたる分野に広く貢献すると期待できる新手法として，高く評価されている。よって同氏の業績は日本化学会進歩賞に値するものと認められた。

# 進　歩　賞〔材料化学・高分子化学系分野〕

西川　剛 氏　京都大学助教（大学院工学研究科）　博士（工学）



## ビニルボロン酸類をモノマーとする連鎖重合の開拓と機能創出

Chain-Growth Polymerization of Vinylboronic Acid Derivatives and Development of Polymer Function

ビニルポリマーは対応する構造を持つビニル化合物の連鎖重合により合成されるが，重合の可否はビニル基上の置換基に強く依存するため，合成可能なポリマーの分子構造には多くの制約が存在する。一方で，有機化学においては含ホウ素化合物のユニークな反応性を活用した合成技術の発展により，合成可能な分子構造が大きく広がっている。西川剛氏は高分子合成における有機ホウ素化合物の活用という視点に立脚し，ビニルボロン酸類のラジカル重合性の発見および重合後の炭素-ホウ素結合の変換に基づいて，従来法では合成困難であった様々なポリマーを得る手法を開発した。加えて，ポリマー主鎖に直結したルイス酸性ホウ素を用いることによりユニークな高分子機能の創出が可能になることを明らかとし，ホウ素の活用を鍵としたより自在な高分子合成・機能創出への道を拓いた。

以下に同氏の主な研究業績を紹介する。

**1. ビニルボロン酸類のラジカル重合性の発見**

ホウ素は空のｐ軌道によって隣接ラジカルの安定化が可能であり，有機化学でこれを利用した反応開発や機能材料創出が行われている。西川氏はホウ素の特性を踏まえ，ビニル基にホウ素が直接結合したアルケニルボロン酸エステルはホウ素により成長ラジカル種が適度に安定化されることでラジカル重合性を示しうると着想した。イソプロペニルボロン酸ピナコールエステル（IPBpin）は鈴木-宮浦クロスカップリングの試薬として市販されているが，ビニルモノマーと認識されていなかった。IPBpin を典型的なフリーラジカル重合の条件に付したところ速やかに対応するポリマーを与え，アルケニルボロン酸エステルがラジカル重合のモノマーとして利用できることが初めて明らかとなった。さらにビニルボロン酸ピナコールエステル（VBpin）のラジカル重合性，IPBpin や VBpin の汎用モノマー（スチレン・メタクリレート等）との共重合性も明らかにし，可逆的不活性化ラジカル重合による分子量や末端基の制御も実現した。

**2. ホウ素保護基設計に基づくビニルボロン酸類の重合性制御**

西川氏は，有機化学でホウ素化合物の反応性・選択性がホウ素上保護基によって様々に制御されている点に着目し，ピナコール以外のホウ素保護基を用いてホウ素モノマー設計を拡張することで多様な重合挙動を示すことを見いだした。例えば，アントラニルアミド保護基を用いることでモノマーのラジカル（共）重合性を大幅に向上させ，量子化学計算によって保護基間の相互作用が高い（共）重合性の鍵であることを示した。また，アントラニルアミドを適切に修飾することで重合中の分岐構造生成の有無や立体規則性の制御にも成功した。

**3. 重合後の炭素-ホウ素結合変換による高分子合成**

有機化学で開発された炭素-ホウ素結合の多様な変換反応を活用し，高分子反応によって主鎖上ホウ素を様々な元素に置き換えることで従来法では合成困難な様々なポリマーを得た。例えば，IPBpin の単独重合体の酸化，アミノ化反応によって，ほかの手法では合成困難であったポリ（α-メチルビニルアルコール）やポリ（α-メチルビニルアミン）を得ることに成功した。また，IPBpin の RAFT 重合により得られたポリマーに対してコバルト触媒による末端オレフィン化と末端選択的鈴木-宮浦カップリング，さらに繰り返し単位の酸化によって，末端官能性ポリマーを得た。また，共重合体に対する後変換によって，スチレンと酢酸ビニルの共重合性が極めて低いために合成が難しいスチレン-ビニルアルコール共重合体を得た。加えてホウ素保護基設計により重合後の変換性を高めることで，ホウ素のプロトン化によりエチレン-アクリレート共重合体を合成した。さらに，VBpin の単独ラジカル重合における連鎖移動反応を活用し，ほかに合成例のない分岐構造を有するポリビニルアルコール（PVA）を合成し，基礎的性質（結晶性・溶解性等）の変化を明らかにした。また，ホウ素保護基設計による立体規則重合で得られたポリマーを変換し，イソタクチック PVA の合成に成功した。

**4. 主鎖上ホウ素のルイス酸性を活用した高分子機能の開拓**

ホウ素化合物がホウ素のルイス酸性を反映した特異な挙動を示す点を踏まえ，ホウ素が主鎖に直結したユニークな構造を活用した高分子機能の開拓にも成功した。例えば，VBpin と無水マレイン酸からなる共重合体において，マレイン酸側鎖が隣接する VBpin のルイス酸性ホウ素により特異的に活性化されることに気付き，これを利用してカルボン酸とアルコールの直接エステル化反応触媒を開発した。また，塩基による活性化を起点として炭素-ホウ素結合がラジカル的に切断できる点に着目し，外部刺激に応答して主鎖分解を示すポリマーの開発にも成功した。この系は塩基と光触媒作用による二重の活性化を介して初めて主鎖分解を示すため，通常時の安定性と随意の時点での分解性を両立するために主鎖上ホウ素が有用であることを示した。

以上のように西川氏は，ビニルボロン酸類のラジカル重合性の発見を起点とし，ホウ素のユニークな特性を鍵とする新しい高分子化学への道を拓いた。上記手法によって得られるポリマーの多くは既存の高分子化学では合成困難であり，興味深い特性・機能が見いだされつつある。これらの成果は高分子化学のみならず有機化学・材料科学の発展にも寄与するものであり，高く評価されている。よって同氏の業績は日本化学会進歩賞に値するものと認められた。

# 進　歩　賞〔有機化学系分野（基礎および応用）〕

安川知宏 氏　パリ市立工業物理化学高等専門大学（博士研究員）　博士（理学）

## 高機能不均一系金属触媒の開発とグリーン有機合成への展開

Development of Highly-functionalized Heterogeneous Metal Catalysts for Green Organic Synthesis

有機合成化学において，持続可能な社会の実現に向けた，不均一系触媒を用いたフロー法による連続合成が注目されている。フロー法は安全性・生産性に優れ，多相系の混合効率の良さゆえバッチ法と比べて優位な反応性を示すことがある。効率的なフロー合成を実現するには，高活性・高選択性・長寿命の不均一系触媒が必要である。しかし，不均一系触媒は分析が難しく，化学反応の精密な制御を必要とする有機合成への適用は，均一系触媒に比べ困難である。

安川知宏氏は，高分子担体や，従来有機合成分野ではほとんど用いられることのなかった窒素ドープカーボンを活用し，種々の新規固定化触媒を開発した。これらの触媒により，酸化反応，水素化反応のみならず不斉炭素-炭素結合生成反応など様々な有機分子変換を固相で行うことに成功し，フロー法への応用も行った。以下に同氏の主な研究業績を紹介する。

**1. 高分子担持キラル金属ナノ粒子触媒**

金属ナノ粒子は，固相担体へ容易に担持可能で，高い活性と物理的安定性を併せ持ち，高寿命な不均一系触媒として期待される。安川氏は，ポリスチレンを基盤とする高分子および活性炭を複合担体として用いた，固定化ロジウム・銀二元ナノ粒子触媒を開発し，二級アミドを有するキラルジエン配位子存在下で，アリールボロン酸類による不斉アリール化反応が高収率・高エナンチオ選択性で進行することを見いだした。本触媒系は，計 100 種類以上の広範な基質に適用可能であり，金属漏出や大幅な活性の低下なしに，複数回の再利用が可能であった。金属ナノ粒子は，解離した錯体触媒が凝集した不活性な残骸としばしば捉えられ，それまで有機合成の触媒として用いられた例は酸化反応などに限定されていた。それに対して安川氏は，広く炭素-炭素結合生成反応へ展開し，さらには高立体選択的不斉合成反応を達成し，金属ナノ粒子触媒による精密有機合成を実現した。

**2. 窒素ドープカーボン担持金属ナノ粒子触媒**

金属ナノ粒子に強く配位する担体を用いれば，活性点の電子密度調整や金属漏出の抑制が可能になると考えられる。そのような“配位能を有する担体”として安川氏は窒素ドープカーボンに着目し，ナノ粒子触媒のさらなる展開を行った。

安川氏は，ポリビニルピリジンで金属ナノ粒子を囲い込み，これを熱分解することで調製する窒素ドープカーボン担持金属ナノ粒子触媒（NCI 触媒）を開発し，種々の酸化還元反応や炭素-炭素結合生成反応に対し高い活性を示すことを見いだした。

また，NCI-Pd が，ニトロアルケンを常圧水素雰囲気下で高選択的にオキシムへ還元できることを見いだした。窒素ドーパントを含まない触媒においては，選択性は発現せず，複雑な混合物を与えた。さらに，アルデヒドとニトロメタンの脱水縮合・ニトロアルケンの選択的水素化・オキシムの水和の三段階反応をフロー法によって達成し，形式的にニトロメタンを炭素源とするアルデヒド類の一炭素増炭反応を実現した。

NCI-Rh がキラルリン酸共触媒存在下で，ジアゾエステルへのアミンの不斉挿入反応に機能することを見いだした。本触媒系はフロー反応においても，高活性・高選択性を計 90 時間以上維持し，キラル源の回収も可能であった。

開発したいずれの反応も金属の漏出は観測されず，窒素ドーパントなしには反応は進行しなかった。以上，窒素ドープカーボンの金属種の活性化と安定化に寄与する「配位能を有する担体」としての性質を見いだし，不均一系金属触媒による有機合成の発展に大きく貢献した。

**3. 触媒固定型電極を用いた電解有機合成の開発**

安川氏は，窒素ドープカーボン担持触媒の安定性と導電性に着目し，これらを電極として用いた新規電解有機合成への展開を行った。固定化した触媒種に，直接電気を流し酸化還元を行うという手法は，均一系金属触媒ではなし得ない反応の開発が可能になると考えられる。燃料電池への応用など電気化学の分野ではこのようなアプローチは行われているが，有機合成に適用した例は安川氏の例が初めてとなった。

有機金属試薬を用いた反応は，最も信頼性の高い炭素-炭素結合形成反応の 1 つであるが，化学量論量の金属廃棄物が発生する。安川氏は亜鉛を用いた Barbier 反応において，金属を固定化し，電気化学的還元によりゼロ価の亜鉛を再生できれば，金属由来廃棄物を出さない反応が実現できると考えた。しかし，NCI-Zn 触媒では，金属漏出を抑えることができなかった。そこで，複数の窒素原子の配位により安定化された単原子亜鉛触媒を導入した。この触媒を陰極に用いることで，イミンの臭化アリルによる電気化学的アリル化反応が，触媒量の亜鉛かつ最小限の金属漏出で達成できた。本反応はフロー法にも適用でき，最小限の金属廃棄物で目的物を連続的に得ることに成功した。単原子亜鉛触媒を用いた電極はバルク亜鉛電極より高い反応性を示した。

以上のように，安川氏は不均一系触媒を用いた有機合成において革新的な成果をあげた。これらの成果は，医薬品などファインケミカルズのクリーンな合成新手法として期待される。開発した不均一系触媒は均一系触媒と異なる性質を示しており，単なる固定化に留まらない新たな有機合成の手法を切り開いた。よって，同氏の研究業績は日本化学会進歩賞に値するものと認められた。