

錯体触媒研究部門

魚 住 泰 広 (教授)*)

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) 完全水系メディア中での触媒的有機変換反応
- b) 新規不斉錯体触媒の開発と触媒的不斉合成反応
- c) 固定化高機能錯体触媒の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 触媒的有機変換反応の中でも高い効率性と汎用性を示す遷移金属錯体触媒反応の完全水系メディア中での実施を試みた。特に基礎化学的研究対象としても工業的応用面でも重要なパラジウム触媒、ロジウム触媒に関して検討した。その結果、両親媒性高分子であるポリエチレングリコール上に担持されたこれら金属錯体は水中での有機変換を円滑に触媒することを確立した。具体的には、後周期遷移金属種に対する最も一般的な配位子であるトリアリールホスフィンをポリエチレングリコール上に共有結合で接続し、同ホスフィンとパラジウム、ロジウムとの配位結合を経る錯体形成に基づき高分子担持錯体を調製した。パラジウム錯体は、パラジウム固有の代表的触媒反応であるアリル位置換反応、挿入反応、交差カップリング反応に関して水中で十分な触媒機能を示した。ロジウム錯体はアルキン類の3量化によるベンゼン環形成反応、アルケン類のヒドロホルミル化反応を水中で触媒した。
- b) 新しい不斉配位子の設計・合成と同配位子と遷移金属種との錯体形成による不斉触媒創製を検討した。不斉配位子の設計においては、既存のキラル素子の利用範囲を越えるべく、全く新しいキラル素子の探索から研究を開始した。シンコナルカロイド類は種々の不斉有機合成上有効なキラル素子である。その構造的特徴を範として、橋頭位にキラル中心窒素を有するピシクロアミンのコンビナトリアル合成法を確立した。調製された光学活性ピシクロアミンライブラリーを用いた幾つかのスクリーニング実施によりピロロ[1,2-c]イミダゾロン骨格が不斉誘起能力の高いユニットとして特定された。同骨格を基本ユニットとする新しいキレート型不斉配位子を合成し、その遷移金属錯体触媒不斉反応への適用を検討しつつある。
- c) 以上に述べたa)、b)の成果は全てポリスチレン高分子ビーズ上への固定化が実施され、不均一系での高機能触媒へと展開されている。これにより簡便に回収再利用が可能な実用性に富む触媒となっている。

B-1) 学術論文

T. HAYASHI, S. HIRATE, K. KITAYAMA, H. TSUJI, A. TORII and Y. UOZUMI, "Modification of Chiral Monodentate Phosphine (MOP) Ligands for Palladium-Catalyzed Asymmetric Hydrosilylation of Styrenes," *Chem. Lett.* 1272 (2000).

M. KAWATSURA, Y. UOZUMI, M. OGASAWARA and T. HAYASHI, "Palladium-Catalyzed Asymmetric Reduction of Racemic Allylic Esters with Formic Acid: Effects of Phosphine Ligands on Isomerization of π -Allylpalladium Intermediates and Enantioselectivity," *Tetrahedron* **56**, 2247 (2000).

K. SHIBATOMI, T. NAKAHASHI and Y. UOZUMI, "Michael Reactions in Water Using Amphiphilic Resin-Supported Quaternary Ammonium Hydroxides," *Synlett* **11**, 1643 (2000).

B-3) 総説、著書

魚住泰広,「両親媒性固相担持パラジウム錯体触媒」, *和光純薬時報* **68**, 6-8 (2000).

魚住泰広,「均一系触媒開発におけるコンビナトリアルケミストリーの展開」, *化学工業* **51**, 59-65 (2000).

魚住泰広, 青木一真, 新開一郎, 福山透,「創薬に活躍する有機金属」, *ファルマシア* **36**, 597-602 (2000).

魚住泰広, 水野哲孝,「コンビケム手法の触媒開発への応用」, *化学工学* **64**, 279-280 (2000).

B-4) 招待講演

魚住泰広,「完全水系メディア中での遷移金属触媒反応」, TAKASAGO SYMPOSIUM 2000年, 東京, 2000年5月.

魚住泰広,「完全水系メディア中での遷移金属触媒反応」, Banyu 85th Anniversary Symposium, 仙台, 2000年6月.

魚住泰広, “Water-Based Catalyses by Using of Amphiphilic Resin-Supported Palladium-Phosphine Complexes” 「固相合成を利用した遷移金属触媒創製への新しいアプローチ」, 大阪工研協会有機合成セミナー, 大阪, 2000年10月.

魚住泰広,「非有機溶媒中の高効率触媒的不斉合成」, 新化学発展協会先端化学技術部会講演会, 東京, 2000年11月.

Y. UOZUMI, “Palladium-catalyzed organic reactions in water by use of PEG-PS resin-supported palladium-phosphine complexes,” *Pacificchem 2000, Hawaii (U. S. A.)*, December 2000.

Y. UOZUMI, “Novel immobilized palladium-phosphine complexes for asymmetric catalysis in water: Identified and optimized from parallel synthetic libraries, *Pacificchem 2000, Hawaii (U. S. A.)*, December 2000.

B-6) 学会および社会的活動

日本学術振興会第116委員会委員(2000).

有機合成化学協会評議員(2000).

化学技術戦略推進機構分科会委員(2000).

コンビナトリアル・ケミストリー代表幹事(2000).

B-7) 他大学での講義、客員

北海道教育大学, 2000年4月 - 9月.

名古屋市立大学薬学部, 2000年4月 - 9月.

東京工業大学理工学部, 2000年12月 - 2001年3月.

名古屋大学工学部, 2000年4月 - 5月.

C) 研究活動の課題と展望

現在遂行中の研究課題は「研究活動の概略」項にて述べた通り順調に推進されておりネガティブな問題点は皆無である。特に水中での有機変換工程を実施する一般的手法として、両親媒性高分子担体の利用を提案、実施し、その高機能性を示したことは、今後の完全水系メディア中での有機分子変換研究の基本手法となりえる。生体内有機分子変換は完全水系でなされるものの、それら分子変換現象を分子レベルで理解し、利用する試みは極めて稀である。我々の手法により有機変換は「試験管内での純化学的手法」で水中実施が可能となる。例えば疎水性相互作用により駆動し制御される有機変換工程の理解、設計、実施を試み、次世代における有機反応制御の新概念へと繋ぎたい。

錯体触媒を利用した有機変換工程としては種々の酸化反応を試みる。酸化反応は有機変換の根幹を形成する大きな変換

形式であるにも関わらず、未だに工業的利用が可能な有用な手法はほとんど存在しない。有機合成反応開発の命題ともいえるこの課題の解決は基礎化学的なブレークスルー無しには達成できないだろう。我々はすでに錯体触媒反応の水中実施を進めつつあり、例えば過酸化水素水を利用するなど、水中反応実施の基本手法、基本概念を自家薬籠中のものとする我々にこそ試行可能な標的反応である。

従来の有機変換の枠組みを越えた反応系である水中有機分子変換の波及効果は計り知れない。

* 2000年4月1日着任