

3-8 錯体化学実験施設

錯体化学実験施設は1984年に専任教授と流動部門(錯体合成)より始まり、次第に拡大してきた。現在の研究活動としては、錯体触媒研究部門での、主として後周期遷移金属を利用した次世代型有機分子変換に有効な新機能触媒の開発を推進している。従来の不斉錯体触媒開発に加え、遷移金属錯体上へ両親媒性を付与する新手法を確立することで、「水中機能性錯体触媒」「高立体選択的錯体触媒」「分子性触媒の固定化」を鍵機能とした錯体触媒を開発している。また、遷移金属錯体に特有の反応性に立脚し、遷移金属ナノ粒子の新しい調製法の開発、調製されたナノ金属の触媒反応特性の探索を実施しつつある。錯体物性研究部門では、プロトン濃度勾配を利用した水の酸化的活性化による新規酸化反応活性種の創造ならびに金属錯体による二酸化炭素の活性化を行っている。熱力学的に有利な反応から不利な反応へのエネルギー供給を目指して酸化反応と還元反応を組み合わせによるエネルギー変換の開発も行っている。また、窒素、硫黄、セレン等と金属の間に結合をもつ無機金属化合物の合成と多核集積化を行い、錯体上での新しい分子変換反応の開発を目指し研究を進めている。客員部門として配位結合研究部門があり、超分子化学と金属クラスターの化学を研究している。これらの現在の研究体制に将来新たに専任部門などを加えてさらに完成した錯体研究の世界的拠点となるべく計画を進めている。

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反応
- b) 高立体選択的触媒
- c) 高分子ゲルに担持した新触媒

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 以前より展開してきた両親媒性高分子を利用した遷移金属錯体触媒による水中有機変換工程の開発研究を進展させ、パラジウム、ロジウム錯体触媒の水系メディア中での高度な触媒機能を実現した。特にパラジウム触媒ではb)項に述べる立体選択的触媒工程に大きな成果をあげている。ロジウム錯体触媒工程ではアルケン類のヒドロホルミル化、アルキン類の環化3量化、不飽和カルボニル基へのマイケル型付加反応の水中触媒化を達成した。
- b) 橋頭位にキラル窒素有する光学活性ピシクロアミンライブラリーのコンビナトリアル調製と、それを利用した新規不斉アミンユニット探索からpyrrolo[1,2-c]imidazolone骨格を有効な不斉アミンとして見いだしている(前年度レポートに報告)。本骨格を母核としホスフィノ基を導入したimidazoindolephosphineを独自の不斉錯体触媒の配位子として開発した。このアミノホスフィンのパラジウム錯体触媒はアリルエステル類のパラジウム触媒不斉置換反応を極めて高い立体選択性を持って触媒し、アルリ位のアミノ化、アルキル化において最高で99.5/0.5以上の選択性を

達成した。これは従来実現が容易ではなかった環状鎖状両方のアリルエステルに有効な汎用性に富む不斉錯体触媒である。さらに、同錯体触媒を両親媒性高分子ゲルに担持することで、水中での不均一系触媒という次世代型触媒プロセスの理想的反応系を構築しつつ世界に先駆けて99%以上の立体選択性過剰率を達成した。

- c) 現在、高分子ゲルマトリクス内に金属錯体を精密に構築後、さらにその錯体を分解することで高分子ゲルに分散したナノ金属粒子の創製と触媒機能について検討しつつある。

B-1) 学術論文

S. -I. NAGAI, T. MIYACHI, T. NAKANE, T. UEDA and Y. UOZUMI, "Synthesis and Potential Central Nervous System Stimulant Activity of 5,8-Methanoquinazolines and Bornano[1,2,4]triazines Fused with Imidazole and Pyrimidine," *J. Heterocyclic Chem.* **38**, 379 (2001).

Y. UOZUMI, T. ARII and T. WATANABE, "Double Carbonylation of Aryl Iodides with Primary Amines under Atmospheric Pressure Conditions Using Pd/PPh₃/DABCO/THF System," *J. Org. Chem.* **66**, 5272 (2001).

T. HAYASHI, J. W. HAN, A. TAKEDA, J. TANG, K. NOHMI, K. MUKAIDE, H. TSUJI and Y. UOZUMI, "Modification of Chiral Monodentate Phosphine Ligands (MOP) for Palladium-Catalyzed Asymmetric Hydrosilylation of Cyclic 1,3-Dienes," *Adv. Synth. Catal.* **343**, 279 (2001).

T. HAYASHI, S. HIRATE, K. KITAYAMA, H. TSUJI, A. TORII and Y. UOZUMI, "Asymmetric Hydrosilylation of Styrenes Catalyzed by Palladium-MOP Complexes: Ligand Modification and Mechanistic Studies," *J. Org. Chem.* **66**, 1441 (2001).

Y. UOZUMI and K. SHIBATOMI, "Catalytic Asymmetric Allylic Alkylation in Water with a Recyclable Amphiphilic Resin-Supported *P*, *N*-Chelating Palladium Complex," *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 2919 (2001).

Y. UOZUMI, K. YASOSHIMA, T. MIYACHI and S. -I. NAGAI, "Enantioselective desymmetrization of *meso*-cyclic anhydrides catalyzed by hexahydro-1*H*-pyrrolo[1,2-*c*]imidazolones," *Tetrahedron Lett.* **42**, 411 (2001).

Y. UOZUMI, K. MIZUTANI and S. -I. NAGAI, "A parallel preparation of a bicyclic *N*-chiral amine library and its use for chiral catalyst screening," *Tetrahedron Lett.* **42**, 407 (2001).

B-2) 総説、著書

魚住泰広, 「完全水系メディア中でのパラジウム触媒反応」, *化学と工業* **75**, 540-545 (2001).

魚住泰広, 「分子性触媒開発へのコンビナトリアル・アプローチ」, *触媒* **43**, 316-320 (2001).

魚住泰広, 「多元的反応圏での分子の能動的挙動に立脚した反応駆動・制御」, *有機合成化学* **59**, 434-435 (2001).

B-4) 招待講演

Y. UOZUMI, "Palladium Catalysis in Water," Okazaki COE Conference, Okazaki (Japan), October 2001.

魚住泰広, 「完全水系メディア中での有機変換を実現する高分子担持遷移金属触媒の開発」, 有機合成化学協会夏期セミナー, 大阪, 2001年9月.

魚住泰広, 「多様化・集積化に立脚した新機能触媒開発: 水中機能性錯体触媒へのコンビナトリアル・アプローチ」, 日本化学会 第15回精密重合フォーラム討論会, 東京, 2001年1月.

魚住泰広, 「多様化・集積化に立脚した新機能触媒開発: 水中機能性錯体触媒へのコンビナトリアル・アプローチ」, 第5回

創薬ゲノム自動化展, 東京, 2001年2月.

魚住泰広, 「完全水系メディア中での遷移金属触媒反応」, 科学技術振興事業団 単一分子・原子レベルの反応制御シンポジウム——錯体から『触媒』へ——, 京都, 2001年10月.

Y. UOZUMI, “Catalytic Asymmetric Allylic Alkylation in Water with a Recyclable Amphiphilic Resin-Supported *P*, *N*-Chelating Palladium Complex,” SICC-II, Singapore, 2001年12月.

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

有機合成化学協会評議員.

コンビナトリアル・ケミストリー研究会代表幹事.

学会の組織委員

名古屋メダル選考委員.

文部科学省、学術振興会等の役員等

日本学術振興会第116委員会委員.

学会誌編集委員

日本化学会速報誌委員.

B-7) 他大学での講義、客員

京都大学大学院理学研究科特別講義.

北海道大学理学部特別講義.

C) 研究活動の課題と展望

研究活動は順調である。現在その緒に就いたばかりである研究課題(c項)ではヘテロバイメタリックなナノ金属粒子の自在な調製が可能か否かが大きな課題であるが、問題点としての課題ではなく、大きな展望と考えている。特に来年度は分子科学研究所の「ナノ元年」ともいえる重要な時期であると認識し、我々のナノ金属触媒の第1報を早急に完成させるべく注力している。

研究を支える重要な要素に人材、経済、時間、設備などがあるが、大学院生、博士研究員の人材確保は普遍的な課題である。また研究の進捗に伴い実験研究以外の活動に費やす時間が増しており、来年度も減る見込みが無いことは大きな問題である。それ以外に大きな問題は無い。