

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) 新規不斉触媒の開発
- b) 錯体触媒の固定化と新機能

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 最近数年間で確立しつつある両親媒性高分子担持遷移金属錯体による水中触媒反応をさらに展開し、ロジウム触媒ヒドロホルミル化、ロジウム触媒アルキン環化三量化、ロジウム触媒ボロン酸マイケル付加、パラジウム触媒ヘック反応、High-Throughput 鈴木 - 宮浦反応、パラジウム触媒菌頭反応などの完全水系メディア中での実施に成功した。
- b) 独自に見いだした有効な新規キラル素子である pyrrolo[1,2-c]imidazolone 骨格を母核とした光学活性ホスフィン配位子を開発してきた。同配位子パラジウム錯体触媒による不斉環状アリルエステル置換反応において、炭素求核剤、窒素求核剤、酸素求核剤の高立体選択的置換を確立した。
- c) 両親媒性ゲル内に遷移金属ナノ粒子を分散固定化し、その触媒機能を探索した。パラジウムナノ粒子触媒を利用した水中でのアルコール類酸素酸化を実現した。

B-1) 学術論文

H. HOCKE and Y. UOZUMI, “Polymer-Supported 2,2'-Bis(oxazol-2-yl)-1,1'-binaphthyls (boxax): Immobilized Chiral Ligands for Asymmetric Wacker-Type Cyclization,” *Synlett* 2049–2053 (2002).

Y. UOZUMI and T. KIMURA, “Heck Reaction in Water with Amphiphilic Resin-Supported Palladium-Phosphine Complexes,” *Synlett* 2045–2048 (2002).

K. SHIBATOMI and Y. UOZUMI, “New Homochiral Phosphine Ligands Having a Hexahydro-1*H*-pyrrolo[1,2-*c*]imidazolone Backbone: Preparation and Use for Palladium-Catalyzed Asymmetric Alkylation of Cycloalkenyl Carbonates,” *Tetrahedron: Asymmetry* **13**, 1769 (2002).

Y. UOZUMI and Y. NAKAI, “An Amphiphilic Resin-Supported Palladium Catalyst for High-Throughput Cross-Coupling in Water,” *Org. Lett.* **4**, 2997–3000 (2002).

Y. UOZUMI and M. NAKAZONO, “Amphiphilic Resin-Supported Rhodium-Phosphine Catalysts for C–C Bond Forming Reactions in Water,” *Adv. Synth. Catal.* **344**, 274–277 (2002).

S. NAGAI, S. TAKEMOTO, T. UEDA, K. MIZUTANI, Y. UOZUMI and H. TOKUDA, “Studies on the Chemical Transformations of Rotenoids. 6 Synthesis and Antitumor-Promoting Activity of [1]Benzofuro[2,3-*d*]pyridazines Fused with 1,2,4-Triazole, 1,2,4-Triazine and 1,2,4-Triazepine,” *J. Heterocyclic Chem.* **38**, 1097–1101 (2001).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

Y. UOZUMI, “Palladium Catalysis in Water: Design, Preparation, and Use of Amphiphilic Resin-Supported Palladium-Phosphine Complexes,” in *Polymers and Organic Chemistry*, Division of polymer chemistry, inc. (American Chemical Society) and International Union of Pure and Applied Chemistry, La Jolla CA USA: UCSD, Abs No.11 (2002).

B-3) 総説、著書

Y. UOZUMI, “Palladium Catalysis in Water: Design, Preparation, and Use of Amphiphilic Resin-Supported Palladium-Phosphine Complexes,” *J. Synth. Org. Chem., Jpn.* **60**, 1063–1068 (2002).

魚住泰広, 「有機合成手法へのコンビナトリアル・アプローチ: 触媒開発研究を中心に」, *有機合成化学* **60**, 434–441 (2002).

Y. UOZUMI, “Palladium Catalysis in Water,” in *My Favorite Organic Synthesis* The Society of Synthetic Organic Chemistry; Japan, 242–243 (2002).

Y. UOZUMI, M. KAWATSURA and T. HAYASHI, “(R)-2-DIPHENYLPHOSPHINO-2'-METHOXY-1,1'-BINAPHTHYL,” *WILEY ORGANIC SYNTHESSES* **78**, 1–13 (2002).

魚住泰広, 「固相担持遷移金属錯体を利用した水系メディア中でのファインプロセス」, *RITE NOW* (財) 地球環境産業技術研究機構, **43**, 13 (2002).

魚住泰広, 「有機合成手法へのコンビナトリアル・アプローチ: 触媒開発を中心に」, *有機合成化学* **60**, 434–441 (2002).

魚住泰広, 「ハイスループット合成を目指したパラジウム触媒固相合成」, *コンビナトリアルサイエンスの新展開* **5**, 55–72 (2002).

Y. UOZUMI and T. HAYASHI, “Solid-phase Palladium Catalysis for High-throughput Organic Synthesis,” in *Combinatorial Chemistry-A Practical Handbook*, R. Hanco, P. Göllitz, K. C. Nicolaou, Eds., Wiley-VCH; Weinheim, Germany (2002).

B-4) 招待講演

魚住泰広「水中でのパラジウム触媒反応」(社)有機合成化学会 有機化学合成化学協会東海支部総合講演会,長野, 2002年9月.

魚住泰広「新機能触媒へのコンビナトリアル・アプローチ 水中機能性不斉触媒を目指して」日本化学会・触媒学会 第90回触媒討論会,浜松 2002年9月.

魚住泰広「水中機能性固定化不斉触媒へのコンビナトリアル・アプローチ」日本化学会 第82秋季年会,大阪 2002年9月.

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

地球環境産業技術研究機構(RITE)技術評価分科会委員(2002-).

コンビナトリアル・ケミストリー研究会代表幹事(1998-).

有機合成化学協会支部幹事(1998-).

学会の組織委員

名古屋メダル実行委員(2000-).

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(1998-).

日本学術振興会科学研究費補助金第一次審査員(2002-).

学会誌編集委員

日本化学会速報誌編集委員(2001-2002).

SYNLETT誌アジア地区編集主幹(2002-).

*Tetrahedron Asymmetry*誌アドバイザリーボード(2002-).

B-7) 他大学での講義、客員

京都大学教授, 併任.

北海道大学理学部特別講義.

静岡大学, 非常勤講師.

C) 研究活動の課題と展望

水中錯体触媒は極めて順調に展開しつつあり, 完成度を高める段階にある。立体選択的触媒の開発では新規キラル素子であるpyrrolo[1,2-c]imidazolone骨格の新たな利用として同骨格を配位部位とするPincer型錯体の創製に取り組みつつある。ナノ粒子触媒の開発研究はまだその緒に就いたばかりの段階だが, 順調なスタートを切れた。さらに各種の遷移金属への同概念の適用および複合金属粒子創製への展開が課題となる。研究費の獲得も順調であり, また大学院生および博士研究員も順調に加入・転出しその回転や風通しは良い。研究に直結しない(間接的にはつながる)雑用の多さによって平均的作業時間が16時間/日であり体力的に対応できうる限界であることが大きな問題である。