

ナノ触媒・生命分子素子研究部門

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) 高機能金属錯体触媒・金属ナノ触媒の設計・開発
- c) 錯体触媒・ナノ触媒の固定化と新機能開拓

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) パラジウム錯体触媒, ロジウム錯体触媒などを両親媒性高分子によって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。
- b) 上記課題と関連し, 水中での触媒機能発現を視野に据えた新しい不斉金属錯体触媒を設計開発した。また高分子分散型ナノ粒子金属触媒を開発した。不斉触媒では世界にさきがけて水中での高立体選択的炭素-炭素, 炭素-窒素結合形成を実現し, またパラジウムナノ粒子触媒では水中でのアルコール酸素酸化を確立した。
- c) 不溶性両親媒性高分子レジンへの錯体触媒, ナノ触媒の固定化を経て, 水中かつ不均一条件下での高度精密有機合成が実現しつつある。特に3段階の連続した炭素-炭素結合形成を経る不斉ヒドリンダン骨格形成などにおいて大きな進歩を示した。

B-1) 学術論文

H. HOCKE and Y. UOZUMI, "PS-PEG Resin-Supported Palladium-MOP Complexes. Application in Asymmetric π -Allylic Reduction," *Tetrahedron* **60**, 9297–9306 (2004).

K. TAKENAKA and Y. UOZUMI, "Development of Chiral Pincer Palladium Complexes Bearing a Pyrroloimidazolone Unit. Catalytic Use for Asymmetric Michael Addition," *Org. Lett.* **6**, 1833–1835 (2004).

T. HAYASHII, K. YAMASAKI, M. MIURA and Y. UOZUMI, "Deuterium-Labeling Studies Establishing Stereochemistry at the Oxypalladation Step in Wacker-Type Oxidative Cyclization of an *o*-Allylphenol," *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 3036–3037 (2004).

Y. UOZUMI, H. TANAKA and K. SHIBATOMI, "Asymmetric Allylic Amination in Water Catalyzed by an Amphiphilic Resin-Supported Chiral Palladium Complex," *Org. Lett.* **6**, 281–283 (2004).

R. NAKAO, H. RHEE and Y. UOZUMI, "Hydrogenation and Dehalogenation under Aqueous Conditions with an Amphiphilic Polymer-Supported Nanopalladium Catalyst," *Org. Lett.* web edition (2004).

Y. NAKAI and Y. UOZUMI, "Cycloisomerization of 1,6-Enynes: Asymmetric Multi-Step Preparation of a Hydrindane Framework in Water with Polymeric Catalysts," *Org. Lett.* web edition (2004).

B-3) 総説、著書

Y. UOZUMI, “Recent Progress in Polymeric Palladium Catalysts for Organic Synthesis,” *Top. Curr. Chem.* **242**, 77–112 (2004).

魚住泰広, 「Heck 反応」, 第5版実験化学講座 18「有機化合物の合成 VI 金属を用いる有機合成」, 日本化学会編, 丸善, 381–393 (2004).

B-4) 招待講演

Y. UOZUMI, “Development of Heterogeneous Aquacatalysis toward Ideal Organic Synthesis,” SIOC Lecture, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Shanghai (China), October 2004.

Y. UOZUMI, “Development of Heterogeneous Aquacatalysis toward Ideal Organic Synthesis,” Invited Lecture at Pekin University, Beijing (China), October 2004.

魚住泰広, 「低環境負荷を実現する両親媒性ポリマー担持触媒による水中での有機合成」, 科学技術振興機構, 公開シンポジウム: 環境保全のためのナノ構造制御触媒及び新材料の創製, 東京, 2004年11月.

魚住泰広, 「不斉触媒の固定化」, 日本化学会, 実力養成化学講座: 第2回「キラル化学 - 不斉合成」研修コース, 東京, 2004年6月.

魚住泰広, 「高分子担持パラジウム触媒による水中不斉合成」, 日本化学会, 第39回春季年会, 西宮, 2004年3月.

魚住泰広, 「水中での精密分子変換を実現するナノ遷移金属触媒創製」, 科学技術振興機構, ナノテクノロジー分野別バーチャルラボ 全体発表会, 東京, 2004年2月.

Y. UOZUMI, “Aquacatalysis with Amphiphilic Resin-Supported Palladium-Complexes,” Organic Chemistry Seminar, Hanyang University, Seoul (Korea), January 2004.

Y. UOZUMI, “Aquacatalysis with Amphiphilic Resin-Supported Palladium-Complexes,” KAIST Organic Chemistry Seminar, Korea Advanced Institute of Science & Technology, Taejeon (Korea), January 2004.

Y. UOZUMI, “Aquacatalysis with Amphiphilic Resin-Supported Palladium-Complexes,” KRICT Lecture, Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejeon (Korea), January 2004.

Y. UOZUMI, “Aquacatalysis with Amphiphilic Resin-Supported Palladium-Complexes,” Second 21st Century COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience,” 7th SANKEN International Symposium on “Hybridization of Chemistry, Biology, and Material Science-Perspectives in Nanoscience,” Osaka, January 2004.

B-5) 特許出願

US 2004097738/JP 2004161963, “Polymer-carrying optically active binaphthyl-type oxazoline compound,” Uozumi, Yasuhiro; Hoche, Heiko; Sumi, Kenzo. U.S. Pat. Appl. Publ., 2004年.

JP 2003261584, “Preparation of solid-phase supported-bidentate phosphines and solid-phase supported-bidentate phosphine-palladium or rhodium complexes as catalysts,” Uozumi, Yasuhiro, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 2003年.

WO 2002072644, “Solid-phase-supported transition metal catalysts,” Uozumi, Yasuhiro; Nakao, Ryu, PCT Int. Appl., 2002年.

JP 2001328993, “Preparation of optically active phosphines as catalysts for asymmetric synthesis,” Uozumi, Yasuhiro; Shibatomi, Kazutaka, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 2001年.

JP 10287691, "Optically-active bisoxazolylbiaryl-palladium complexes and preparation of heterocycles by asymmetric Wacker-type cyclization using the complexes," Hayashi, Tamio; Uozumi, Yasuhiro; Kato, Kazuhiko, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 1998年.

JP 10287663, "Preparation of optically active heterocyclic compounds by asymmetric Wacker-type cyclization of olefins," Hayashi, Tamio; Uozumi, Yasuhiro, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 1998年.

JP 09235289, "Tertiary phosphines, their transition metal complexes, and regioselective and stereoselective preparation of optically active organosilicon compounds using the complexes as catalysts," Hayashi, Tamio; Uozumi, Yasuhiro, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 1997年.

JP 07247234, "Preparation of racemic or optically active 1-phenylnaphthalene derivatives," Hayashi, Tamio; Uozumi, Yasuhiro, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 1995年.

JP 07223976, "Preparation of optically active aromatic hydrocarbons," Hayashi, Tamio; Uozumi, Yasuhiro, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 1995年.

EP 647647/JP 07149776/JP 07224073, "Preparation of tertiary phosphines and their transition metal complexes as catalysts for asymmetric synthesis reactions," Hayashi, Tamio; Uozumi, Yasuhiro; Iwakura, Kazunori; Kurimoto, Isao; Minai, Masayoshi, Eur. Pat. Appl., 1995年.

JP 06199875, "Preparation of optically active trichlorosilanes," Hayashi, Tamio; Uozumi, Yasuhiro; Tanahashi, Asako, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 1994年.

JP 05255351, "Preparation of optically active silylbicycloalkane or -alkene compounds," Hayashi, Tamio; Uozumi, Yasuhiro, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 1993年.

JP 05255285, "Stereoselective preparation of vinylmorpholines or vinylpiperazines," Hayashi, Tamio; Uozumi, Yasuhiro; Tanahashi, Asako; Kyo, Takao, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 1993年.

EP 503884/JP 05017491/ JP 2733880/ US 5231202, "Preparation of optically active binaphthylphosphines as components of enantioselective hydrosilylation catalysts," Hayashi, Tamio; Uozumi, Yasuhiro; Yamazaki, Akiko; Kumobayashi, Hidenori, Eur. Pat. Appl., 1992年.

B-6) 受賞、表彰

魚住泰広, 有機合成化学協会研究企画賞 (1992).

魚住泰広, 日本薬学会奨励賞 (1997).

B-7) 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会 (2002-2004).

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-).

International Conference on Organic Synthesis 実行委員 (2002-2004).

IUPAC meeting “Polymer in Organic Chemistry 2006” 実行委員 (2004-2006).

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-).

科学振興調整費審査委員 (2003-2004).

振興調整費「新機能材料開発に資する強磁場固体NMR」研究運営委員 (2004-).

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誌アドバイザー - ボード (2002-).

その他

科学技術振興機構CREST研究「水中での精密分子変換を実現するナノ遷移金属触媒創製」, 研究リーダー.

B-8) 他大学での講義、客員

京都大学教授, 併任.

B-9) 学位授与

中井康司, 「水中機能性固定化触媒による炭素 - 炭素結合形成反応」, 2004年3月, 博士(理学)

B-10) 外部獲得資金

基盤研究(B)(展開研究)「水中での触媒的有機合成プロセス:環境負荷物質のゼロエミッション化」, 魚住泰広 (1999年-2001年).

基盤研究(B)(一般研究)「水中有機合成を実現する両親媒性固相担持触媒の開発」, 魚住泰広 (1999年-2000年).

特定領域研究(公募:領域番号283)「触媒的不斉ワッカー反応」, 魚住泰広 (1999年-2001年).

特別研究員奨励費, 「高効率アリル位不斉酸化を実現する錯体触媒の開発研究」, Heiko Hocke (2000年-2001年).

特定領域研究(公募:領域番号412)「高い不斉誘起能を持つ新規複素環ユニット開発」, 魚住泰広 (2001年-2003年).

特定領域研究(計画:領域番号420)「完全水系中での遷移金属触媒反応場」, 魚住泰広 (2002年-2005年).

基盤研究(A)(一般研究)「水中で機能する高分子分散型複合金属ナノ触媒の創製」, 魚住泰広 (2003年-2006年).

受託研究(RITE)「優秀研究企画」, 魚住泰広 (2001年-2002年).

受託研究(マイクロ化学プロセス組合:NEDO・再委託)「テーマ名」, 魚住泰広 (2002年-2004年).

受託研究(日本化学会:科学振興調整費・再委託)「テーマ名」, 魚住泰広 (2000年).

受託研究(第一製薬)「テーマ名」, 魚住泰広 (2001年-2002年).

受託研究(科学技術振興機構)「テーマ名」, 魚住泰広 (2003年-2004年).

奨学寄付金(日産化学)「新規有機合成手法開発研究助成」, 魚住泰広 (2000年-2004年).

奨学寄付金(ゼリア新薬)「学術研究助成」, 魚住泰広 (2000年-2001年).

奨学寄付金(クラレ)「学術研究助成」, 魚住泰広 (2000年-2001年).

奨学寄付金(高砂香料)「不斉合成触媒開発研究助成」, 魚住泰広 (2000年-2004年).

奨学寄付金(和光純薬)「学術研究助成」, 魚住泰広 (2000年).

奨学寄付金(旭硝子財団)「学術研究助成」, 魚住泰広 (2000年-2001年).

奨学寄付金(上原記念生命科学財団)「学術研究助成」, 魚住泰広 (2001年).

奨学寄付金(住友財団)「基礎科学研究助成」, 魚住泰広 (2001年).

研究奨励金(東レ財団)「科学研究助成」, 魚住泰広 (2002年).

科学技術振興機構CREST研究,「水中での精密分子変換を実現するナノ遷移金属触媒創造」, 魚住泰広 (2002年-2004年).

C) 研究活動の課題と展望

数年前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、現時点では高度な立体選択機能を合わせ持った触媒の開発に至り、さらには数段階の炭素-炭素結合形成を経る多段階有機合成の全工程・全操作を有機溶剤を全く用いずに実現しつつある。その過程で従来の有機合成手法では獲得し得ない疎水性相互作用に立脚した新規な反応駆動概念を提案することができた。今後さらに基礎科学的論証を重ねる予定である。

独自に開発した高立体選択的不斉ユニットであるpyrroloimidazolone骨格ならではの有効な利用を推進しつつあり、上述の水中不斉触媒プロセスの達成に加えて、新しいピンサー型錯体触媒の設計・開発に至っている。その過程で見いだしたリガンド導入法によるピンサー錯体構築は従来の種々のピンサー型錯体調製と全く異なる錯体形成経路を経ることから、従来法では合成困難であった立体規制に富むピンサー型錯体の自在調製に道筋をつけた。発展に注力したい。

ナノパラジウム粒子の高分子マトリクス内での発生・分散と固定化に成功し、アルコール酸化やハロゲン化芳香族の脱ハロゲン反応など、グリーン化学の中心課題を解決しつつある。他の金属種に適用範囲を拡張しつつある。

我々のグループでは、本年度新たに山田陽一博士を助手に任用し、研究指導・研究推進体制は格段と充実した。競争的研究資金の獲得も順調であり、研究設備などは充足している。また競争的研究資金により最近数年は常に3-4名の博士研究員の確保が達成されている。大学院生も今年度5名、来年度は7名(予定)が在籍することとなっている。研究資金および人的資源の面で問題はない。

山手地区への移動後、研究環境の整備も完了した。ますますの研究展開に注力する。