

ナノ触媒・生命分子素子研究部門

魚 住 泰 広 (教授)(2000年4月1日着任)

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) 高機能ハイブリッド金属錯体触媒・金属ナノ触媒の設計・開発
- c) 新しい遷移金属錯体の創製

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。水中不均一での高立体選択的触媒反応の開発を世界にさがけて成功した。
- b) 高分子分散型ナノ粒子金属触媒(有機高分子-金属粒子のハイブリッド),メソポーラスシリカ担持分子性遷移金属錯体(無機担体-有機金属のハイブリッド),金属架橋高分子の自己集積触媒(架橋構造と触媒機能のハイブリッド)を開発した。マイクロ流路内の層流界面での自己集積錯体触媒膜の創製に成功した。
- c) 新しいピンサー錯体の合成方法論を確立した。新方法論によって従来にない全く新しいピンサー錯体合成が可能となり,その物性,反応性を明らかとしつつある。

B-1) 学術論文

K. TAKENAKA, M. MINAKAWA and Y. UOZUMI, "NCN Pincer Palladium Complexes: Their Preparation *via* Ligand Introduction Route and Their Catalytic," *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 12273–12281 (2005).

Y. UOZUMI and M. KIMURA, "Asymmetric π -Allylic Etherification of Cycloalkenyl Esters with Phenols in Water Using a Resin-Supported Chiral Palladium Complex," *Tetrahedron: Asymmetry*, web-edition, doi:10.1016/j.tetasy.2005.11.021 (2005).

Y. UOZUMI and M. KIKUCHI, "Controlled Monoarylation of Dibromoarenes in Water with a Polymeric Palladium Catalyst," *Synlett* 1775–1778 (2005).

Y. NAKAI and Y. UOZUMI, "Cycloisomerization of 1,6-Enynes: Asymmetric Multistep Preparation of a Hydrindane Framework in Water with Polymeric Catalysts," *Org. Lett.* **7**, 291–293 (2005).

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.* **7**, 163–165 (2005).

Y. M. A. YAMADA, H. TABATA, M. ICHINOHE, H. TAKAHASHI and S. IKEGAMI, "Oxidation of Allylic Alcohols, Amines, and Sulfides Mediated by Assembled Triphase Catalyst of Phosphotungstate and Non-Cross-Linked Amphiphilic Copolymer," *Tetrahedron* **60**, 4087–4096 (2004).

Y. M. A. YAMADA, K. TAKEDA, H. TAKAHASHI and S. IKEGAMI, “Assembled Catalyst of Palladium and Non-Cross-Linked Amphiphilic Polymer Ligand for the Efficient Heterogeneous Heck Reaction,” *Tetrahedron* **60**, 4097–4105 (2004).

K. C. NICOLAOU, S. VYSKOCIL, T. V. KOFTIS, Y. M. A. YAMADA, T. LING, D. Y. -K. CHEN, W. TANG, G. PETROVIC, M. O. FREDERICK, Y. LI and M. SATAKE, “Structure Revision and Total Synthesis of Azaspiracid-1, Part 1: Intelligence Gathering and Tentative Proposal,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **43**, 4312–4318 (2004).

K. C. NICOLAOU, T. V. KOFTIS, S. VYSKOCIL, G. PETROVIC, T. LING, Y. M. A. YAMADA, W. TANG and M. O. FREDERICK, “Structure Revision and Total Synthesis of Azaspiracid-1, Part 2: Definition of the ABCD Domain and Total Synthesis,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **43**, 4318–4324 (2004).

Y. M. A. YAMADA, “Self-Assembled Complexes of Non-Cross-Linked Amphiphilic Polymeric Ligands with Inorganic Species: Highly Active and Reusable Solid-Phase Polymeric Catalysts,” *Chem. Pharm. Bull.* **53**, 723–739 (2005).

H. HAMAMOTO, Y. SUZUKI, Y. M. A. YAMADA, H. TABATA, H. TAKAHASHI and S. IKEGAMI, “A Recyclable Catalytic System Based on a Temperature-Responsive Catalyst,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **44**, 4536–4538 (2005).

Y. M. A. YAMADA, “Development of Novel Solid-phase Polymeric Catalysts for Organic Syntheses,” *J. Pharm. Soc. Jpn.* **125**, 749–770 (2005).

B-3) 総説、著書

魚住泰広, 「高分子固定化遷移金属錯体触媒による水中有機変換反応」, *触媒* 550–555 (2005).

山田陽一、魚住泰広, 「精密高分子錯体の環境触媒への応用」, *高分子* **54**, 83 (2005).

山田陽一, 「スクリプス研究所ニコラウ研へようこそ」, *化学* (3), 50–53 (2005).

山田陽一, 「次世代型固相担持遷移金属触媒」, *ファルマシア* **41**, 639–644 (2005).

山田陽一, 「新しい固相触媒の創製とその応用」, *薬事日報* 平成17年3月25日号 (2005).

B-4) 招待講演

Y. UOZUMI, “Development of Heterogeneous Aquacatalysis toward Ideal Organic Synthesis,” 科学技術振興機構, Symposium on “New-Generation Catalysis for New-Generation Synthesis,” 福岡, 2005年1月.

Y. UOZUMI, “Heterogeneous Aquacatalysis with Amphiphilic Resin-Supported Palladium Complexes,” 2nd International Conference on Green and Sustainable Chemistry, Washington, DC (U.S.A.), June 2005.

Y. UOZUMI, “Heterogeneous Aquacatalysis with Amphiphilic Resin-Supported Palladium Complexes,” 9th Annual Green Chemistry and Engineering Conference, Washington, DC (U.S.A.), June 2005.

魚住泰広, “Heterogeneous Aquacatalysis toward Ideal Organic Synthesis,” 有機合成化学協会関西支部, 明日の有機合成化学, 大阪, 2005年9月.

Y. UOZUMI, “Asymmetric Heterogeneous Aquacatalysis Toward Ideal Organic Synthesis,” The Third International Symposium on Integrated Synthesis 2005, Osaka, September 2005.

Y. UOZUMI, “Heterogeneous Aquacatalysis toward Ideal Organic Synthesis,” Department Lecture, Chinese University of Hong Kong, Hong Kong (China), October 2005.

Y. UOZUMI, “Heterogeneous Aquacatalysis toward Ideal Organic Synthesis,” Department Lecture, Hong Kong University, Hong Kong (China), October 2005.

Y. UOZUMI, "Aquacatalysis with Polymeric Palladium Complexes toward Ideal Organic Synthesis," The International Symposium on Dynamic Complexes, Sendai, October 2005.

Y. UOZUMI, "Aquacatalysis with Polymeric Palladium Complexes toward Ideal Organic Synthesis," Joint US-Japan Workshop on Sustainable Chemical Synthesis, Honolulu (U.S.A.), December 2005.

山田陽一, 「新しい固相触媒の創製と有機合成反応への展開」, 大阪大学産業科学研究所セミナー, 大阪, 2005年2月.

山田陽一, 「新しい固相触媒の開発と有機合成反応への展開」, 第125回日本薬学会年会(日本薬学会奨励賞受賞講演), 東京, 2005年3月.

山田陽一, 「新しい固相触媒の創製とその応用」, 名古屋市立大学特別講演会(日本薬学会東海支部共催), 2005年5月.

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-phenyl-naphthalene 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; Kyoi, 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.

特開2005-47864, 「芳香族オレフィンの新規合成法」, 池上四郎、山田陽一、高橋秀依、竹田幸司, 2003年.

特開2003-236388, 「新規遷移金属錯体触媒 およびそれを用いるピアリール化合物の合成法」, 池上四郎、山田陽一、高橋秀依, 2002年.

特開2003-33659, 「新規タングステン触媒 およびそれを用いるアリル型アルコールのエポキシ化法」, 池上四郎、山田陽一、高橋秀依, 2001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).

山田陽一, 有機合成化学協会研究企画賞 (1998).

山田陽一, 井上研究奨励賞 (2000).

山田陽一, 日本薬学会奨励賞 (2005).

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-).

SYNFACT誌編集委員 (2005-).

*Tetrahedron Asymmetry*誌アドバイザー - ボード (2002-).

*SYNFACT*誌寄稿委員, 山田陽一 (2005-).

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, 2002年-2005年.

B-10) 外部獲得資金

基盤研究(BX 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(BX 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(AX 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) 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) 魚住泰広 (2000年).

受託研究(第一製薬) 魚住泰広 (2001年-2002年).

受託研究(科学技術振興機構) 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-2005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-2005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-2007年).

若手研究(B),「高活性な相間移動固相触媒の創製と有機合成反応への展開」, 山田陽一 (2002年).

若手研究(B),「高分子マトリックス化金属固相触媒の創製」, 山田陽一 (2004年-2007年).

留学助成金(上原生命科学記念財団)「海外留学助成金」, 山田陽一 (2003年).

奨学寄付金(上原記念生命科学財団)「学術研究助成」, 山田陽一 (2005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。

また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。さらにメソポーラスシリカ担持分子性遷移金属錯体、金属架橋高分子の自己集積触媒を開発に注力しつつあり、マイクロ流路内の層流界面での自己集積錯体触媒膜の創製に成功した。

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。

現時点では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。大学院生ならびに博士研究員の確保も問題ない。しかし2年以内に現在の競争的研究資金は終了することから、その先の研究環境・活力を維持する上で今こそ従来以上の学術成果の達成が重要である。