

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きがけて成功した。
- 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

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* **17**, 161–166 (2006).

Y. M. A. YAMADA and Y. UOZUMI, "A Solid-Phase Self-Organized Catalyst of Nanopalladium with Main-Chain Viologen Polymers: α -Alkylation of Ketones with Primary Alcohols," *Org. Lett.* **8**, 1375–1378 (2006).

T. KUBOTA, Y. SAKUMA, K. SHIMBO, M. TSUDA, M. NAKANO, Y. UOZUMI and J. KOBAYASHI, "Amphezanol A, a Novel Polyhydroxyl Metabolite from Marine Dinoflagellate *Amphidinium* sp.," *Tetrahedron Lett.* **47**, 4369–4371 (2006).

T. KIMURA and Y. UOZUMI, "PCP Pincer Palladium Complexes and Their Catalytic Properties: Synthesis via the Electrophilic Ligand Introduction Route," *Organometallics* **25**, 4883–4887 (2006).

Y. UOZUMI, T. SUZUKA, R. KAWADE and H. TAKENAKA, " π -Allylic Azidation in Water with an Amphiphilic Resin-Supported Palladium-Phosphine Complex," *Synlett* 2109–2113 (2006).

Y. KOBAYASHI, D. TANAKA, H. DANJO and Y. UOZUMI, "A Combinatorial Approach to Heterogeneous Asymmetric Aquacatalysis with Amphiphilic Polymer-Supported Chiral Phosphine-Palladium Complexes," *Adv. Synth. Catal.* **348**, 1561–1566 (2006).

Y. M. A. YAMADA, Y. MAEDA and Y. UOZUMI, "Novel 3D Coordination Palladium-Network Complex: A Recyclable Catalyst for Suzuki-Miyaura Reaction," *Org. Lett.* **8**, 4259–4262 (2006).

Y. YOZUMI and T. SUZUKA, “ π -Allylic C1-Substitution in Water with Nitromethane Using Amphiphilic Resin-Supported Palladium Complexes,” *J. Org. Chem.* **71**, 8644–8646 (2006).

B-3) 総説、著書

魚住泰広、山田陽一, 「次世代型錯体触媒による水系有機分子変換：固体化と高機能化」科学フロンティア (16) (2006).

B-4) 招待講演

魚住泰広, “Heterogeneous Aquacatalysis with Polymeric Palladium Complexes toward Ideal Organic Synthesis,” Catalysis Society of Japan-Junior Association, Hakone (Japan), August 2006.

魚住泰広, 「『水と油』が助け合う化学」文部科学省科学研究費補助金「研究成果公開発表(A)」ものづくり 化学の不思議と夢, 東京, 2006年10月.

Y. UOZUMI, “Asymmetric Heterogeneous Aquacatalysis Toward Ideal Organic Synthesis,” Gratama Workshop 2006, Awajishima (Japan), October 2006.

Y. UOZUMI, “Asymmetric Heterogeneous Aquacatalysis with Amphiphilic Polymeric Palladium,” Sino-Japanese Symposium on Green Chemical Synthesis, Beijing (China), October 2006.

Y. M. A. YAMADA, “Preparation of Self-Organized Catalysts and Their Application to Organic Transformations,” Sino-Japanese Symposium on Green Chemical Synthesis, Beijing (China), October 2006.

Y. UOZUMI, “Heterogeneous Aquacatalytic Organic Reactions with Amphiphilic Polymer-Supported Palladium Complexes and Nanoparticles,” SIOC Seminar, Shanghai (China), December 2006.

山田陽一, 「自己組織化による不溶性超分子金属触媒創製」Organometallic Seminar XXXIV「錯体触媒のニューフェーズ」, 東京, 2006年12月.

B-5) 特許出願

特願 2006-056193, 「マイクロリアクターでの触媒調整と反応」魚住泰広、山田陽一、福山尚志、別府朋彦、北森武彦、上野雅晴, 2006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).

OMCOS 14 組織委員 (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 誌アドバイザリ - ボード (2002-).

SYNFACTS 誌寄稿委員 (2005-) (山田陽一)

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

京都大学大学院工学研究科, 非常勤講師, 2006 年 4 月 1 日-9 月 30 日.

名古屋大学工学部工学研究科, 非常勤講師, 2006 年 4 月 10 日-2007 年 3 月 31 日.

鳥取大学工学部物質工学科, 非常勤講師, 2006 年 10 月 1 日-2007 年 3 月 31 日.

B-9) 学位授与

皆川真規, “Preparation of NCN imino pincer palladium complexes and their properties,” 2006 年 3 月, 博士(理学)

木村将浩, “Transition Metal-Catalyzed Asymmetric Allylic Etherifications,” 2006 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).

特定領域研究(計画:研究項目番号 A03)「理想化学変換プロセスを実現する新しい水中機能性個体触媒の開発」魚住泰広 (2006年-2009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-2006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り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2007年にCREST 研究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こそが重要である。