

## 錯体触媒研究部門

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。なかでもピンサー錯体分子が自発的に集積することで形成する分子集合体の三次元高次構造に立脚した新しい触媒機能システムの開拓に注力しつつある。すなわち単一の錯体分子としては触媒活性を示さない（あるいは極めて低活性な）モノマー分子がベシクル等の高次構造を化学結合を介さない自己集積によって形成し，その高次構造アーキテクチャーによって初めて高度な触媒機能が駆動されるシステムの開発を進めている。

B-1) 学術論文

**Y. OE and Y. UOZUMI**, "Tandem Olefin Migration-Aldol Condensation in Water with an Amphiphilic Resin-Supported Ruthenium Complex," *Synlett* 787–790 (2011).

**G. HAMASAKA, T. MUTO and Y. UOZUMI**, "Molecular-Architecture-Based Administration of Catalysis in Water: Self-Assembly of an Amphiphilic Palladium Pincer Complex," *Angew. Chem., Int. Ed.* **50**, 4876–4878 (2011).

**A. OHTAKA, R. KUROKI, T. TERATANI, T. SHINAGAWA, G. HAMASAKA, Y. UOZUMI, O. SHIMOMURA and R. NOMURA**, "Recovery of In Situ-Generated Pd Nanoparticles with Linear Polystyrene," *Green Sus. Chem.* **1**, 19–25 (2011).

**Y. HIRAI and Y. UOZUMI**, "C–N and C–S Bond Forming Cross Coupling in Water with Amphiphilic Resin-Supported Palladium Complexes," *Chem. Lett.* **40**, 934–935 (2011).

**H. OHTA, Y. UOZUMI and Y. M. A. YAMADA**, "Highly Active Copper-Network Catalyst for the Direct Aldol Reaction," *Chem. –Asian J.* **6**, 2545–2549 (2011).

**G. HAMASAKA, T. MUTO and Y. UOZUMI**, "A Novel Amphiphilic Pincer Palladium Complex: Design, Preparation and Self-Assembling Behavior," *Dalton Trans.* **40**, 8859–8868 (2011).

**H. OHTA, Y. YUYAMA, Y. UOZUMI and Y. M. A. YAMADA**, “In-Water Dehydrative Alkylation of Ammonia and Amines with Alcohols by a Polymeric Bimetallic Catalyst,” *Org. Lett.* **13**, 3892–3895 (2011).

**S. M. SARKER, Y. UOZUMI and Y. M. A. YAMADA**, “A Highly Active and Reusable Self-Assembled Poly (Imidazole/Palladium) Catalyst: Allylic Arylation/Alkenylation,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **50**, 9437–9441 (2011).

B-4) 招待講演

魚住泰広, 「水中での触媒の有機化学合成」水科学ワークショップ「水を知る, 水を活かす, 水を創る」埼玉, 2010年12月.

**Y. UOZUMI**, “Asymmetric Suzuki-Miyaura coupling,” 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu (U.S.A.), December 2010.

**Y. UOZUMI**, “Instantaneous cross-coupling using catalytic membrane-installed microchannel devices,” 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu (U.S.A.), December 2010.

**Y. UOZUMI**, “Heterogeneous catalytic asymmetric synthesis in water with polymeric palladium complexes,” 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu (U.S.A.), December 2010.

**Y. UOZUMI**, “New Aspects of Polymeric Palladium Catalysts,” A Mini Symposium of Homogenous Catalysis in Wuhan University, Wuhan (China), January 2011.

**Y. UOZUMI**, “Organic Reactions in Water with Polymeric Palladium Complexes,” Seminar to the Centre for Sustainable Chemical Processes, Durham (U.K.), March 2011.

**Y. UOZUMI**, “Water: As a Medium of Organic Transformations,” The 14<sup>th</sup> Asian Chemical Congress, Bangkok (Thailand), September 2011.

**Y. UOZUMI**, “Efficient Organic Transformations in Water with Polymer-Supported Transition Metal Catalysts,” The 14<sup>th</sup> Asian Chemical Congress, Bangkok (Thailand), September 2011.

**Y. UOZUMI**, “Catalytic Organic Transformation in Water,” The 14<sup>th</sup> Asian Chemical Congress, Bangkok (Thailand), September 2011.

魚住泰広, 「水中での有機分子変換を実現する高分子担持遷移金属触媒」第8回触媒相模セミナー, 神奈川, 2011年11月.

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, 日本薬学会奨励賞 (2005).

魚住泰広, 第6回グリーン・サステイナブル・ケミストリー賞, 文部科学大臣賞 (2007).

魚住泰広, 平成18年度日本化学会学術賞 (2007).

山田陽一, 文部科学大臣表彰若手科学者賞 (2008).

山田陽一, Thieme Chemistry Journal Award (2008).

魚住泰広, 井上学術賞 (2010).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

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).

コンピナトリアル・ケミストリー研究会代表幹事 (1998–2009).

有機合成化学協会支部幹事 (1998–).

#### 学会の組織委員等

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 (2006–2007).

触媒学会創設50周年記念国際シンポジウム組織委員 (2007–).

#### 文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

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 (2002–2006).

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 (2004–2007).

#### 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–).

SYNFACTS 誌編集委員 (2005–).

ACS Combinatorial Science 誌エディトリアルアドバイザーボード (2010–).

The Chemical Record 編集委員 (2010–).

#### 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 (2002–2007).

理化学研究所研究チームリーダー (2007–).

経済産業省グリーン・サステナブルケミカルプロセス基盤技術開発プロジェクト 研究チームリーダー (2008–).

#### B-8) 大学での講義, 客員

東京工業大学大学院理工学研究科, 連携教授, 2010年4月–.

#### B-10) 競争的資金

科研費特定領域研究(公募研究: 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).

科研費特定領域研究(計画研究: 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).

科研費基盤研究(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).

科研費特定領域研究(計画研究: 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).

科研費新学術領域研究(研究領域提案型)「触媒膜導入マイクロ流路反応デバイスの創製」魚住泰広 (2010年–2011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).

経済産業省・戦略的技術開発グリーンサステナブルケミカルプロセス基盤技術開発,「高機能不均一触媒の開発と環境調和型化学プロセスの研究開発」魚住泰広(2009年-2012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-2008年).

科研費若手研究(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).

科研費若手研究(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).

科研費若手研究(B),「水中分子変換を実現する高分子担持銅触媒の創製」大迫隆男(2010年-2011年).

科学技術振興機構CREST研究,「反応媒体駆動原理の確立と革新的触媒プロセスの開発」魚住泰広(2011年-).

### C) 研究活動の課題と展望

2000年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。特に均一触媒系でさえ未開拓であった高立体選択的の不斉Suzukiカップリング反応を水中不均一で達成したことは大きな成果である。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てきた。他の金属種(W, Ru, Rh, Cu)に適用範囲を拡張しつつある。今後さらに基礎科学的論証を重ねる予定である。さらに金属架橋高分子の自己集積触媒の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。水中機能性固定化触媒に関するCREST研究が2008年3月に終了し、続いてその成果を実践的に発展させるため経済産業省(NEDO)プロジェクトを2008年9月に開始し、2012年2月に終了予定である。一方、環境調和型触媒反応開発からの発展としてCRETS研究「元素戦略」に採択され課題研究が2011年10月から開始されている。独自に開発してきた触媒の固定化手法を利用する「元素循環戦略」、および水中触媒機能発現において確立しつつある不均一系による触媒の高活性システムを適用した「元素減量戦略」が柱となる課題研究となる。また自己集積錯体触媒研究は理化学研究所フロンティア研究に指名され同研究所に場所を移して展開中である。すなわち、魚住グループの大きな研究の柱はCREST-NEDO-CREST, 理研へと発展的に移行している。今後、魚住の本拠地である分子科学研究所に於いては、次の研究の萌芽を見いだすべく研究に注力しており、幾つかの新機軸候補課題の中から大きな発展に繋がる新課題を見いだしたいと考えている。現状の環境・活力を維持する上で今こそ従来以上の基礎的学術研究への集中こそが重要である。