

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) 自己集積型金属錯体触媒の設計・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，ロジウム，銅錯体触媒などを両親媒性高分子に固定化するとともに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。とくに最近では鉄ナノ粒子触媒の固定化と水中での水素化触媒を実現した。
- b) 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，さらに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。前項で開発した高分子触媒をカラムカートリッジ化することで実用性に富む連続フロー反応システムを構築した。
- c) 新しいピンサー錯体の合成方法論を確立し，それら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。
- d) 水中での反応加速，連続フローシステムに依る効率化，ピンサー錯体触媒化学における新しい反応形式などに立脚して各種反応の ppm-ppb 触媒化を進めつつある。

B-1) 学術論文

Y. M. A. YAMADA, Y. YUYAMA, T. SATO, S. FUJIKAWA and Y. UOZUMI, “A Palladium-Nanoparticle and Silicon-Nanowire-Array Hybrid: A Platform for Catalytic Heterogeneous Reactions,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **53**, 127–131 (2014).

M. MINAKAWA, Y. M. A. YAMADA and Y. UOZUMI, “Driving an Equilibrium Acetalization to Completion in the Presence of Water,” *RSC Adv.* **4**, 36864–36867 (2014).

Y. ITO, H. OHTA, Y. M. A. YAMADA, T. ENOKI and Y. UOZUMI, “Bimetallic Co–Pd Alloy Nanoparticles as Magnetically Recoverable Catalysts for the Aerobic Oxidation of Alcohols in Water,” *Tetrahedron* **70**, 6146–6149 (2014).

Y. ITO, H. OHTA, Y. M. A. YAMADA, T. ENOKI and Y. UOZUMI, “Transfer Hydrogenation of Alkenes Using Ni/Ru/Pt/Au Heteroquaternary Nanoparticle Catalysts: Sequential Cooperation of Multiple Nano-Metal Species,” *Chem. Commun.* **50**, 12123–12126 (2014).

G. HAMASAKA and Y. UOZUMI, “Cyclization of Alkynoic Acids in Water in the Presence of a Vesicular Self-Assembled Amphiphilic Pincer Palladium Complex Catalyst,” *Chem. Commun.* **50**, 14516–14518 (2014).

D. PI, K. JIANG, H. ZHOU, Y. SUI, Y. UOZUMI and K. ZHOU, “Iron-catalyzed C(sp³)-H Functionalization of Methyl Azaarenes: A Green Approach to Azaarene-Substituted α - or β -Hydroxy Carboxylic Derivatives and 2-Alkenylazaarenes,” *RSC Adv.* **4**, 57875–57884 (2014).

T. OSAKO and Y. UOZUMI, “Enantioposition-Selective Copper-Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition for Construction of Chiral Biaryl Derivatives,” *Org. Lett.* **16**, 5866–5869 (2014).

B-4) 招待講演 (* 基調講演)

Y. UOZUMI, “Development of Silicon Nanowire Array as a Platform for Catalytic Heterogeneous Reactions,” Asian CORE Winter School on Frontiers of Molecular, Photo-, and Material Sciences, Taipei (Taiwan), February 2014.

魚住泰広, 「両親媒性高分子反応場: 「雨宿り効果」に立脚する反応駆動システム」第11回岡山理科大学グリーン元素科学シンポジウム, 岡山, 2014年3月.

Y. UOZUMI, “Amphiphilic Polymeric Reaction Environment: Reaction Driving Based on the ‘Umbrella Effect,’” Institute for Chemical Research International Symposium 2014, Kyoto (Japan), March 2014.*

Y. UOZUMI, “Development of Polymer-Supported Catalysts: Green Processes for Green Materials,” “Glorious Three Gorges” Summer Camp of Japanese College Students & Sino-Japanese Seminar on Utilization of Biological Resources and Eco-environmental Protection, Hubei (China), August 2014.

魚住泰広, 「固定化触媒による水中化学合成でトリプルプレー!」第4回CSJ化学フェスタ2014, 東京, 2014年10月.

Y. UOZUMI, “Development of Silicon Nanostructure-Supported Palladium Nanoparticle Catalysts and Their Application to Organic Transformations,” The 7th Kansai-CMDS Meeting on OMCOS 2014, Gifu (Japan), October 2014.

Y. UOZUMI, “Highly Active Self-Assembled Polymeric Transition Metal Catalysts for Coupling Reactions,” 18th Malaysian International Chemical Congress (18MICC), Kuala Lumpur (Malaysia), November 2014.*

Y. UOZUMI, “Highly Active Self-Assembled Polymeric Transition Metal Catalysts for Coupling Reactions,” Vietnam Malaysia International Chemical Congress (VMICC) 2014, Hanoi (Vietnam), November 2014.

Y. UOZUMI, “Highly Active Self-Assembled Polymeric Transition Metal Catalysts for Coupling Reactions,” The Ninth International Symposium on Integrated Synthesis (ISIS-9), Awaji (Japan), November 2014.*

B-5) 特許出願

PCT/CA2013/050995, 「HYDROGENATION CATALYST」A. MOORES, R. HUDSON, Y. YAMADA, Y. UOZUMI, 小川和彦 (McGill University, 理化学研究所, 自然科学研究機構) 2012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, 日本薬学会奨励賞 (2005).

魚住泰広, 第6回グリーン・サステナブル・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, 井上學術賞 (2010).
浜坂 剛, 第1回「名古屋大学石田賞」(2012).
大迫隆男, 有機合成化学協会研究企画賞 (2013).
魚住泰広, 文部科学大臣表彰科学技術賞 (2014).

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).
コンビナトリアル・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 (2007–2009).

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・サステイ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 (2008–2012).
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」研究副リーダー (2011–2016).
科学技術振興機構ACCEL 研究「超活性固定化触媒開発に立脚した基幹化学プロセスの徹底効率化」研究代表 (2014–2019).

B-8) 大学での講義，客員

総合研究大学院大学物理科学研究科，「錯体触媒化学」2014年1月。

中国湖北省三峡大学，楚天学者講座教授，2014年8月-。

B-10) 競争的資金

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)。

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-)。

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-2013年)。

科研費挑戦的萌芽研究，「コピキタス金属ナノ粒子の触媒機能開発」魚住泰広(2014年-)。

科研費若手研究(B)，「ポリマー担持コピキタスメタル触媒による高環境調和型水中フロー酸素酸化工程の開発」大迫隆男(2014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月に終了した。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。さらに2014年12月からACCEL研究(5年間)に採択され「超活性固定化触媒開発に立脚した基幹化学プロセスの徹底効率化」研究を開始した。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-ACCEL、理研へと発展的に移行している。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し育てる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。加えてこれまで開発してきた触媒およびその駆動方法論をACCEL研究において実践的なステージへと展開したい。