

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

T. OSAKO, K. TORII and Y. UOZUMI, “Aerobic Flow Oxidation of Alcohols in Water Catalyzed by Platinum Nanoparticles Dispersed in an Amphiphilic Polymer,” *RSC. Adv.* **5**, 2647–2654 (2015).

T. OSAKO and Y. UOZUMI, “Mechanistic Insights into Copper-Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition (CuAAC): Observation of Asymmetric Amplification,” *Synlett* **26**, 1475–1479 (2015).

G. HAMASAKA, F. SAKURAI and Y. UOZUMI, “A Palladium NNC-Pincer Complex: An Efficient Catalyst for Allylic Arylation at Parts per Billion Levels,” *Chem. Commun.* **51**, 3886–3888 (2015).

F. SAKURAI, G. HAMASAKA and Y. UOZUMI, “Development of an Aquacatalytic System Based on the Formation of Vesicles of an Amphiphilic Palladium NNC-Pincer Complex,” *Dalton Trans.* **44**, 7828–7834 (2015).

A. OHTAKA, T. OKAGAKI, G. HAMASAKA, Y. UOZUMI, T. SHINAGAWA, O. SHIMOMURA and R. NOMURA, “Application of “Boomerang” Linear Polystyrene-Stabilized Pd Nanoparticles to a Series of C–C Coupling Reactions in Water,” *Catalysts* **5**, 106–118 (2015).

T. OSAKO, K. TORII, A. TAZAWA and Y. UOZUMI, “Continuous-Flow Hydrogenation of Olefins and Nitrobenzenes Catalyzed by Platinum Nanoparticles Dispersed in an Amphiphilic Polymer,” *RSC Adv.* **5**, 45760–45766 (2015).

G. HAMASAKA, F. SAKURAI and Y. UOZUMI, “A Vesicular Self-Assembled Amphiphilic Palladium NNC-Pincer Complex-Catalyzed Allylic Arylation of Allyl Acetates with Sodium Tetraarylborates in Water,” *Tetrahedron* **71**, 6437–6441 (2015).

G. HAMASAKA, H. TSUJI and Y. UOZUMI, “Organoborane-Catalyzed Hydrogenation of Unactivated Aldehydes with a Hantzsch Ester as a Synthetic NAD(P)H Analogue,” *Synlett* **26**, 2037–2041 (2015).

H. OHTA, K. YAMAMOTO, M. HAYASHI, G. HAMASAKA, Y. UOZUMI and Y. WATANABE, “Low Temperature Hydrodeoxygenation of Phenols under Ambient Hydrogen Pressure to Form Cyclohexanes Catalyzed by Pt Nanoparticles Supported on H-ZSM-5,” *Chem. Commun.* **51**, 17000–17003 (2015).

T. SATO, A. OHNO, S. SARKAR, Y. UOZUMI and Y. M. A. YAMADA, “A Convuluted Polymeric Imidazole Palladium Catalyst: Structural Elucidation and Investigation of the Driving Force for the Efficient Mizoroki-Heck Reaction,” *ChemCatChem* **7**, 2141–2148 (2015).

B-4) 招待講演

Y. UOZUMI, “Development of Heterogeneous Catalysis in Water Driven by “Umbrella Effect,”” Lectures at Institut de Chimie Moléculaire de l’ Université de Bourgogne, Bourgogne (France), March 2015.

Y. UOZUMI, “Heterogeneous Cross-Coupling Catalysis in Water,” Seminar at Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg, Strasbourg (France), March 2015.

Y. UOZUMI, “Heterogeneous Cross-Coupling Catalysis in Water,” 7th Spanish-Portuguese-Japanese, Organic Chemistry Symposium, Seville (Spain), June 2015.

Y. UOZUMI, “Molecular Architecture-Based Administration of Catalysis in Water via Self-Assembly of Amphiphilic Palladium Pincer Complex,” 17th International Symposium on relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, Utrecht (The Netherlands), July 2015.

Y. UOZUMI, “Molecular Architecture-Based Administration of Catalysis in Water via Self-Assembly of Amphiphilic Palladium Pincer Complex,” The 6th Japanese-Sino Symposium on Organic Chemistry for Young Scientists Organizing Committee, Sendai (Japan), September 2015.

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, 井上学術賞 (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).

大迫隆男, 第4回自然科学研究機構若手研究者賞 (2015).

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 (2007–2009).

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

中国湖北省三峡大学, 楚天学者講座教授, 2014年 8月–.

B-9) 学位授与

櫻井扶美恵, 「Development of Aquacatalytic Systems Based on the Self-Assembly of Amphiphilic Pincer Palladium Complexes」, 2015年9月, 博士(理学).

辻 裕章, 「ホウ素触媒による有機分子変換反応の開発」, 2015年9月, 博士(理学).

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–2016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, 「ユビキタス金属ナノ粒子の触媒機能開発」, 魚住泰広 (2014年–2015年).

科研費若手研究(B), 「ポリマー担持ユビ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–2015年).

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」, 魚住泰広 (2014年–2019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。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。

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2011年10月から課題研究を推進しつつある(2016年度終了予定)。これまでに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」において十分な進展がみられた。また鉄触媒、銅触媒、有機触媒の開発にも取り組み「元素代替戦略」にも成果を上げつつある。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-ACCEL、理研へと発展的に移行している。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。2015年度には間瀬俊明博士をACCEL 研究プロジェクトマネージャーとして強力な研究推進体制を整え、さらに同博士を本研究所特別教授としてお招きすることとなった。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。なかでも自己集積型超分子触媒開発研究に於いては分子高次構造に立脚した分子変換反応駆動を確認しており、さらなる展開を進めつつある。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。