

戦略的創造研究推進事業
ナノテクノロジー分野別バーチャルラボ

研究領域「**環境保全のためのナノ構造制御触媒
および新材料の創成**」

研究課題「**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**」

研究終了報告書

研究期間 平成14年11月～平成20年3月

研究代表者：魚住 泰広
(独) 自然科学研究機構 分子科学研究所
錯体触媒研究部門 教授

1 研究実施の概要

(背景, 構想, 実施, 成果の概要)

本 CREST 研究のリーダーである魚住泰広(分子科学研究所・教授)は 1996 年より「人にも環境にも優しく、望みとする物質を簡便に効率・選択性よく合成する理想の化学変換プロセス」を目指し、水中で機能する固定化触媒の創製に取り組み、成果をあげてきた。特に両親媒性高分子マトリクスに担持した分子性金属錯体触媒および金属ナノ粒子触媒の創製と、それによる水中での化学合成の実現は次世代型有機合成化学の新潮流と言える。これらの独創と成果を基礎とし、さらなる展開、飛躍、完成度の向上を達成すべく本 CREST 研究課題「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」は構想・実施されてきた。

研究の開始にあたって大きな眼目として[1]–[3]の3項目を掲げ、さらに研究期間内に[4][5]の課題を新たに設定し成果を得た。

[1]高分子ゲル担持疎水性ナノ反応場を利用した遷移金属触媒反応

[2]水中での高選択的触媒反応

[3]水中機能性遷移金属ナノ粒子触媒の設計、自在調製、機能開発

[4]自己集積型金属架橋高分子錯体触媒の創製と水中触媒機能

[5]ピンサー型錯体の新調製法開発と高度触媒機能開発

- [1] は魚住グループが既に成果を上げつつあった研究課題であり、両親媒性ポリスチレンーポリエチレングリコール高分子ゲルを水中で取り扱う際にマトリクス内で形成される疎水性ナノ反応場を巧みに利用し、その疎水性反応場に触媒機能を有する遷移金属錯体を安定に担持することで水中での種々の有機分子変換を実現しようとするものである。具体的にはポリスチレンーポリエチレングリコール高分子ゲルにリン配位子、窒素配位子部位を共有結合で接合し、さらにパラジウム、ロジウム、プラチナ、ルテニウムなどの代表的後周期遷移金属との錯体形成を経て、高分子錯体触媒を種々設計・調製した。それら高分子担持錯体触媒の水中での反応性を検討し、特にパラジウム錯体が触媒する代表的な反応である Heck 反応、Suzuki-Miyaura 反応、Tsuji 反応、Sonogashira 反応、carbonylation 反応、cycloisomerization 反応、hydroformylation 反応、などを全く有機溶剤を使用することなく実施できることを明かした。疎水性相互作用に基づき、有機基質が高分子マトリクス内に自発的に拡散し高濃度な反応場を発生させるため、従来手法である有機溶剤中均一系での反応実施よりもむしろ良好な反応性を示したことは特筆に値する成果である。
- [2] は魚住グループがかねてより均一系反応システムにおいて大きな成果を上げてきた光学活性錯体触媒の精密設計とそれによる触媒的不斉合成工程を、固定化触媒による水中反応で実現しようとするチャレンジングな課題である。独自の設計による光学活性イミダゾインドールホスフィンを上記課題で見出した両親媒性ポリスチレンーポリエチレングリコール高分子マトリクスにおける水中反応性に組み合わせることで、高分子光学活性配位子を開発し、さらに同高分子配位子に遷移金属を錯体形成させ両親媒性高分子不斉錯体触媒を調製した。この不斉触媒は環状アルケニルエステル基質の不斉求核置換反応を水中で触媒し、その際の立体選択性は最高99%の立体選択性にまで達している。また研究期間途中からは反応選択性、化学選択性に優れた水中機能性錯体触媒開発に携わる小江グループ(当時阪大;現九大)の参加を得て、標的とする反応および選択性の幅を広げ成果を得た。
- [3] は魚住グループと佃グループ(分子研)が展開し、魚住グループでは主としてパラジウムおよびプラチナ、佃グループは金の水中機能性ナノ粒子触媒開発にあたった。魚住グループは課題[1][2]と連動し両親媒性ポリスチレンーポリエチレングリコール高分子マトリクス内に構築した金属錯体をマトリクス内で還元的に分解しナノ粒子を析出・固定化することで所期のナノ粒子触媒を得た。また佃グループでは塩化金酸を出発として金ナノ粒子表面を安定化する保護有機配位子共存下で還元的に金ナノ粒子を調製している。特に佃グループによる金ナノ粒子のサイズ選択的調製法、サイズ分離手法、一定サイズ粒子の大量合成手法の確立はナノ粒子触媒研究の基本的学術知見として本学術

領域の発展に大きく寄与する成果として広く国際的にも認知されている。パラジウム、プラチナ、金のナノ粒子触媒の水中機能として種々の反応性を検討したが、特に有機溶剤中では実現が困難であった酸素、過酸化水素など安全安価な酸化剤を利用するアルコール類の水中触媒的酸化工程の確立は大きな成果であった。交差カップリング反応や還元的脱ハロゲン化触媒工程の水中実施に関しても成果を上げている。

- [4] さらに、これら提案研究課題の検討途上において、配位分子と金属種との錯体形成を利用した、金属架橋型配位性高分子錯体触媒の創製への取り組みを開始し、金属ネットワーク高分子触媒、イオン性コンボリューション高分子触媒などを開発した。これら高分子触媒の水中触媒機能、ナノ粒子発生マトリクスとしての利用、高分子膜触媒への展開、マイクロリアクター流路内での ship-in-a-bottle 調製、などなど特徴ある成果へと繋がった。
- [5] ピンサー型錯体触媒は、その化学安定性ゆえに固定化と水中機能開発に興味を持たれたものの、汎用性ある自在合成手法さえ未開拓な要素が大きく、魚住グループにおいて極めて基礎的な錯体調製手法の開発・確立から着手することとし、既に幾つかの成果に到達している。

2 研究構想及び実施体制

(1) 研究構想

(1-A) 魚住グループ

魚住グループは本 CREST 研究推進の中核であり、上述の課題[1]–[5]の全項目に関して研究構想と研究遂行にあたった。以下に所期の目標と計画概要を記す。

課題[1] 高分子ゲル担持疎水性ナノ反応場を利用した遷移金属触媒反応

項目(1) 両親媒性高分子担持錯体触媒の開発

[目標・概要]: 両親媒性高分子ゲルとしてポリスチレン–ポリエチレングリコールを利用し、同高分子上への遷移金属錯体の安定な固定化手法を確立する。とくにリン配位子、窒素配位子の共有結合を介した高分子固定化と、それら配位子と遷移金属種(パラジウム、ロジウム、ルテニウム、プラチナなど)の錯体形成による遷移金属錯体の高分子担体への固定化の汎用性に富む方法論を提出する。

項目(2) 水中での錯体触媒反応

[目標・概要]: 調製した高分子固定化錯体触媒を利用し、種々の有機分子変換反応を水中で実施する。固定化触媒の利点である回収再利用に関しても検討し、簡便な回収再利用法を完成する。特に両親媒性高分子ゲル上に疎水性遷移金属錯体を固定化することでナノサイズの疎水性反応ポケットを発生させ、基質との疎水性相互作用を駆動力とする反応加速効果を獲得し高度な触媒活性を示す水中機能性固定化触媒を開発する。

課題[2] 水中での高選択的触媒反応

項目(1) 両親媒性高分子担持不斉触媒の開発

[目標・概要]: 両親媒性高分子ゲル上に光学活性金属錯体を担持し、水中不均一条件下での高立体選択的な化学変換プロセス(触媒的不斉合成)を実現する。一般に既存の触媒的不斉合成は顕著に E-factor の大きなプロセスであり、その水中実施、触媒回収、高立体選択性の実現は重要な挑戦となる。

項目(2) 水中不斉触媒を利用した精密有機合成

[目標・概要]: 確立した触媒的不斉合成手法の汎用性を拡張し、さらには実用性を示すため、有用有機化合物への合成的利用を実践する。

課題[3] 水中機能性遷移金属ナノ粒子触媒の設計、自在調製、機能開発

項目(1) 両親媒性高分子担持ナノ金属触媒の開発

[目標・概要]: 両親媒性高分子ゲル上に構築した遷移金属錯体を高分子マトリクス内で還元的に分解することで高分子マトリクスに分散した金属ナノ粒子を調製する。具体的にはパラジウム、プラチナのナノ粒子を両親媒性ポリスチレン-ポリエチレングリコール高分子ゲル分散として調製する。

項目(2) 水中での高難度分子変換反応

[目標・概要]: 調製したパラジウムあるいはプラチナナノ粒子を水中機能性固定化触媒として利用し、とくにナノ粒子触媒に期待される特有の高い触媒機能を発現させる。標的反応としてはアルコール類の酸素酸化など高難度の精密分子変換に取り組む。

課題[4] 自己集積型金属架橋高分子錯体触媒の創製と水中触媒機能

※ 研究期間中に発生した新課題

項目(1) 自己集積型金属架橋高分子触媒の開発

[目標・概要]: 所期の計画課題[1]-[3]では予め用意した両親媒性高分子を担体として触媒活性種の固定化の足場としていたのに対し、より低分子の配位子や溶解性の直鎖高分子配位子を金属種を架橋剤とすることでクロスリンクし、架橋度の高い不溶性(不均一)高分子錯体触媒とする。

項目(2) イオン性コンポリューション高分子触媒の開発

[目標・概要]: 直鎖陽イオン性高分子(ポリピリジニウムやヴィオロゲンなど)の対陰イオンとして金属アート塩を利用することで不溶性のイオン性コンポリューション高分子触媒を創製する。また同金属イオンを還元しナノ粒子を形成させ金属ナノ粒子含有コンポリューション高分子触媒へと展開する。

課題[5] ピンサー型錯体の新調製法開発と高度触媒機能開発

※ 研究期間中に発生した新課題

項目(1) 配位子導入ピンサー錯体形成法の開発

[目標・概要]: ピンサー錯体はその構造的な安定性から固定化工程、水中反応条件などにおいて構造や活性を損なうことなく利用できる固定化候補分子群である。

そこで、高度な触媒活性や立体選択性を兼ね備えたピンサー錯体触媒の創製を目標とし、その自在かつ汎用性ある合成法を確立する。

項目(2) 光学活性ピンサー錯体触媒による立体選択的分子変換

[目標・概要]: 開発した独自の自在合成法により、光学活性ピンサー錯体触媒の創製を実施検討する。

(1-B) 佃グループ

佃グループは課題[3]に述べた金属ナノ粒子創製の中心的推進グループであり、中でも水中触媒機能性金ナノ粒子の創製に注力した。以下に所期の目標と計画概要を記す。

課題[3] 水中機能性遷移金属ナノ粒子触媒の設計、自在調製、機能開発

項目(1) 有機・金クラスター複合体の精密合成法の開発

[目標・概要]: バルク金属をナノメートル領域まで微細化すると、比表面積の増加に伴って触媒反応効率が飛躍的に向上する。さらに1nm以下まで微小化して得られる金属クラスターは、特異的な化学的性質を示し、構成原子数に対して劇的な変化を示すものと期待される。本研究では、原子分解能でサイズが揃った金属クラスターを系統的に合成する方法の開発に取り組む。具体的には、チオラートやホスフィンなどの有機配位子によって表面が保護された「金クラスター」を対象として、汎用性・再現性の高い精密合成法を開発する。サイズによる反応活性点の電子構造の制御に加えて、保護有機分子の特徴を生かした高次機能(分子認識能や立体選択性など)を併せ持つナノ触媒の創製へと繋げたい。

項目(2)有機・金クラスター複合体の水中触媒機能探索

[目標・概要]:有機分子で安定化された金クラスターが、水に分散した状態でどのような触媒作用を示すかを探索する。特に、空気中の酸素分子を酸化剤とするアルコールの酸化反応や炭素-炭素結合形成(カップリング)反応などの、有機合成上重要かつ基本的な反応を中心に検討する。触媒作用と複合体の構造因子の相関を調べることによって、触媒作用の発現機構を明らかにし、ナノ触媒の設計指針を打ち出すことを目指す。

項目(3)モデル触媒系の創成と機能解明

[目標・概要]:水中に分散した状態の金クラスターの触媒反応は基質・溶媒・クラスター表面などが複雑に関与しながら進行しており、これを本質的に理解するためにはモデル化した触媒を利用した研究が有効である。そこで、化学的に合成した有機・金クラスター複合体を前駆体として、サイズの揃った金クラスターが高密度で表面上に担持されたモデル系を創製し、表面化学的な手法を用いて反応機構の解明を目指す。

(1-C)小江グループ

小江グループは研究期間の途中より参画し、特に課題[2]に関して pH 選択的な水中触媒工程開発など幾つかの研究課題に取り組んだ。以下に所期の目標と計画概要を記す。

課題[2]水中での高選択的触媒反応

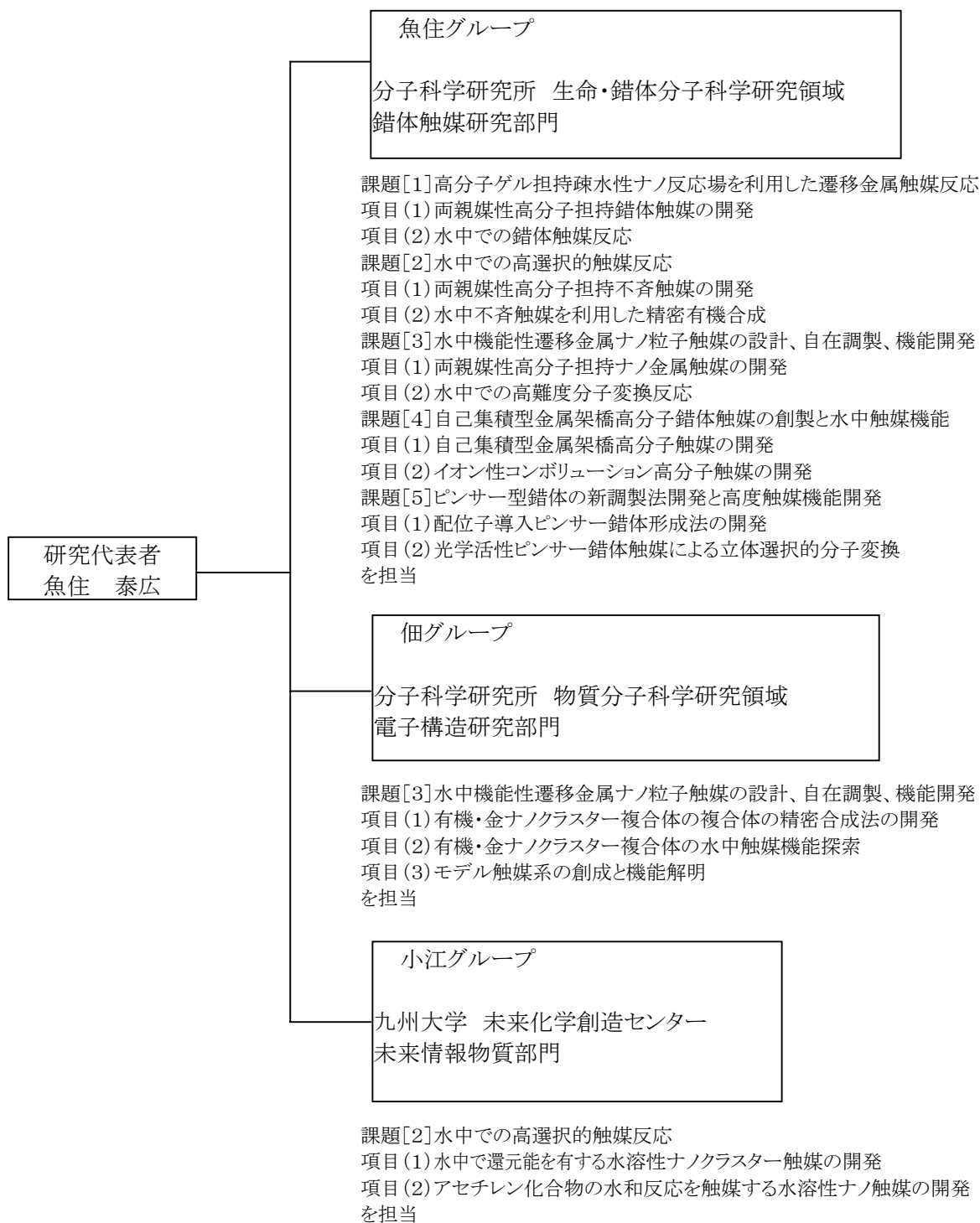
項目(1)水中で還元能を有する水溶性ナノクラスター触媒の開発

[目標・概要]:水溶液中で pH 選択的に水素発生を伴うことにより水素分子を活性化するという新しいコンセプトに基づいて、水素発生を伴うことにより可能となる(a)硫酸還元、(b)窒素固定、(c)炭酸固定を触媒する水溶性ナノクラスター触媒を開発し、エネルギー環境問題を根本的に解決する。

項目(2)アセチレン化合物の水和反応を触媒する水溶性ナノ触媒の開発

[目標・概要]:アセチレン化合物の水和反応によりケト酸を合成し、アンモニアを窒素源、ヒドリド化合物を水素源として用い、ケト酸の還元的アミノ化反応による連続的なアミノ酸合成を触媒する水溶性ナノ触媒を開発する。

(2)実施体制



3 研究実施内容及び成果

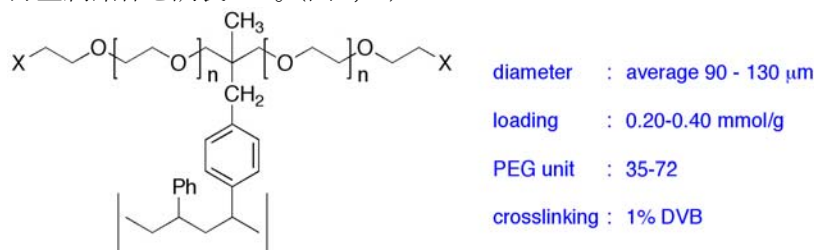
3.1 分子科学研究所 魚住グループ:

- 課題[1] 高分子ゲル担持疎水性ナノ反応場を利用した遷移金属触媒反応
- [2] 水中での高選択的触媒反応
- [3] 水中機能性遷移金属ナノ粒子触媒の設計、自在調製、機能開発
- [4] 自己集積型金属架橋高分子錯体触媒の創製と水中触媒機能
- [5] ピンサー型錯体の新調製法開発と高度触媒機能開発

[1] 高分子ゲル担持疎水性ナノ反応場を利用した遷移金属触媒反応

(1) 実施内容・成果

両親媒性ポリスチレン-ポリエチレングリコール共重合レジン(PS-PEG)に化学的安定性に富むアミド結合を介してアリールホスフィン部位を導入し、そのホスフィン部分を配位子としてパラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)、ルテニウム(Ru)などの遷移金属種と錯体形成させることで PS-PEG 担持金属錯体を調製した。(図1, 2)



A Typical Structure of Polystyrene-Poly(ethylene glycol) copolymer Resin (PS-PEG)

図1. 典型的な両親媒性ポリスチレン-ポリエチレングリコール共重合レジン(PS-PEG)の分子構造例

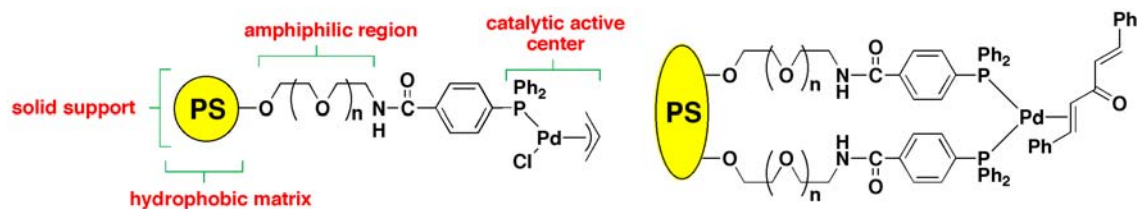


図2. 典型的な PS-PEG 担持パラジウム-ホスフィン錯体の分子構造例

調製した高分子錯体は水中で種々の遷移金属触媒反応を触媒し、中でも合成的な汎用性・有用性が確立されているパラジウム錯体触媒反応に関しては特に重点的に検討し、ロジウム触媒反応においても基本的な知見を得た。水中不均一で達成された代表的な反応形式を図3にまとめる。これらの反応系では環境調和型化学合成に求められる既存工程の「aqueous-switching」と「heterogeneous-switching」が一举に達成され、また使用した高分子触媒は濾過操作で簡便に回収再利用が可能である。

(2) 今後期待される効果

すでにいくつかの高分子担持錯体触媒および担持配位子は国内外の複数の試薬メーカーから市販されるに至っており、広く潜在的な利用者が見込まれることの証左といえる。関連研究や実用化研究がますます進むことと期待できる。実際にすでに米国メルク社研究所からは本触媒を利用した交差カップリング反応の実用研究結果も報告されている。また複数の企業からも実用化を目差した応用研究の相談、打診を受けている。上述の基礎学術的波及効果に加えて実用面での展開が期待できる。

[2] 水中での高選択的触媒反応

(1) 実施内容・成果

両親媒性高分子担体を利用した錯体触媒の固定化により、水中機能性不均一系触媒を分子レベルで創製することに成功した我々は、次に水中不均一下での不斉触媒反応開発に挑戦することとした。まず水中機能性固相担持不斉触媒探索の初期段階において我々は固相有機合成の利点の一つであるコンビナトリアル合成手法の利用により、不斉触媒ライブラリーの構築を検討した。PS-PEG 上に光学活性アミノ酸ユニットとホスフィンユニットを直列に繋ぎ、その2ユニットの組み合わせによってライブラリーを調製した。ライブラリー構築された不斉触媒群の機能評価はアリル位置換反応において検討され、その結果、図5に示した天然型アラニン／軸不斉ピナフル／単座ホスフィン／パラジウムとの組み合わせによる高分子錯体触媒が90%鏡像異性体過剰率をあたえる水中機能性不斉触媒として特定された。

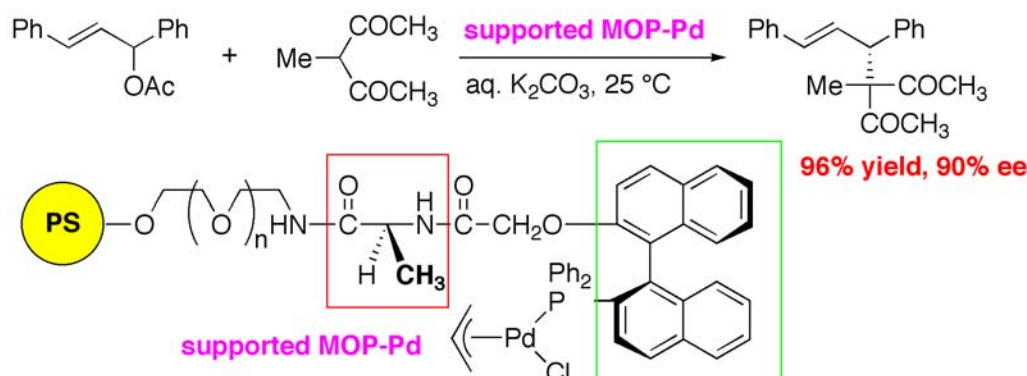


図5. 高分子担持光学活性錯体触媒(1)

さらに、有機溶剤中の均一系不斉触媒をもってしても実現が容易ではない環状アルケニルエステル類の不斉置換反応を目差して検討した結果、我々が独自に設計・開発した光学活性配位子イミダゾインドールホスフィンを鍵構造とする高分子担持パラジウム錯体(図6)を利用することで初期の目的である環状基質置換反応を最高99%の立体選択性で触媒することに成功した。この両親媒性高分子錯体触媒は極めて広い適用範囲で高立体選択性を実現する。すなわち、求核置換試剤としてマロン酸などの活性メチレン化合物にくわえて各種のアミン類(N求核剤)、フェノール類(O求核剤)が利用でき、環状基質としては5員環、6員環、7員環、複素環、が適用可能である。いずれの基質-求核剤の組み合わせにおいても90%を越える高い立体選択性が達成されている。

ニトロメタンは爆発性ゆえに利用が制限される C1 求核剤である。本触媒系は水中で実施可能であるため、爆発のリスクを完全に回避してニトロメチル化が可能であることも特筆される点である。複素環へのニトロメチル化により生物活性物質イソファゴミンの合成中間体を光学活性体として得ることができた。

また、6員環基質へのマロン酸求核剤の反応生成物はさらに二段階の完全水系メディア中の反応によってテルペン類の基本骨格となるヒドリンダンへと誘導することができた。

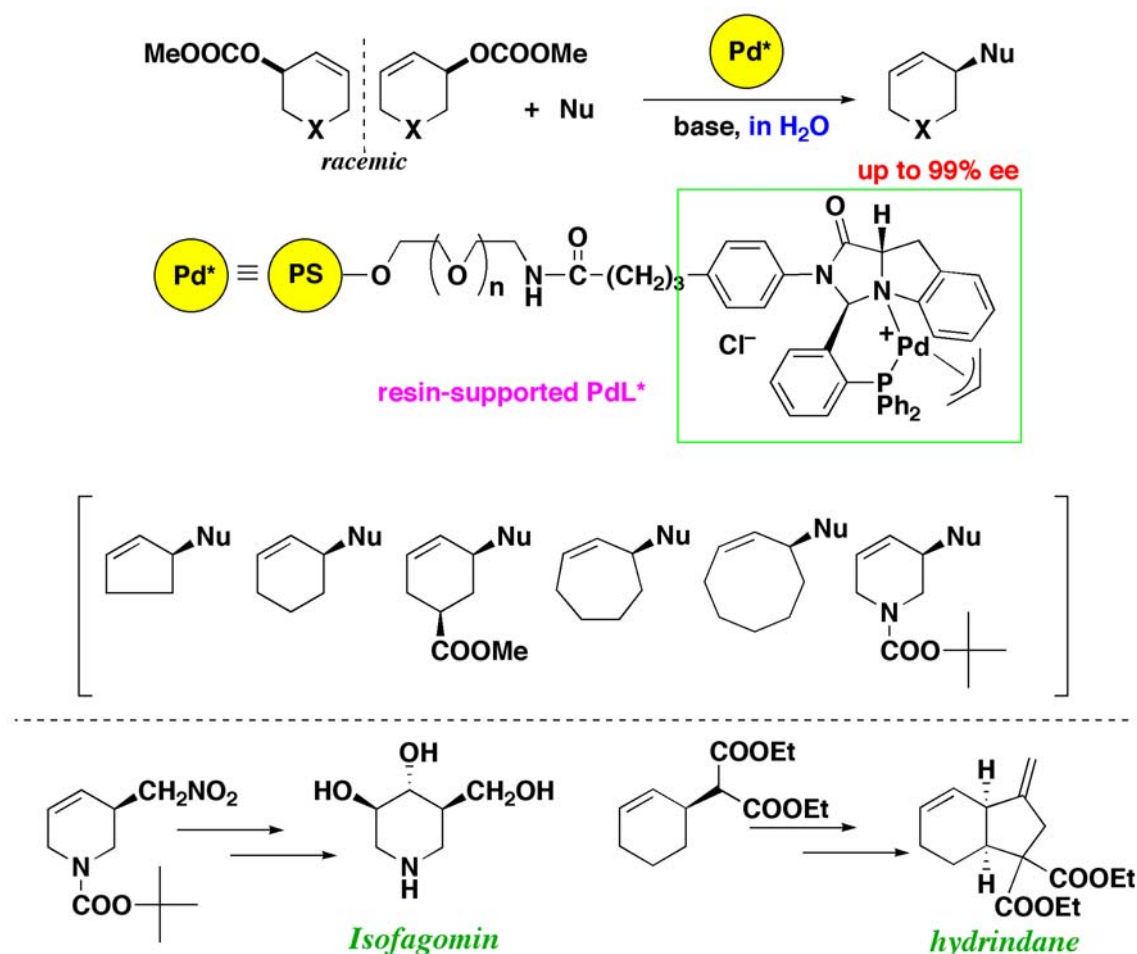


図6. 高分子担持光学活性錯体触媒(2)

【類似研究との比較、研究成果の位置付け】

図6に示した環状アルケニルエステル基質への不斉求核置換触媒は従来研究報告が豊富な均一系での触媒研究においても成功例が少なく、我々が報告した時点では90%を越える立体選択性の実現例はわずか3例に過ぎなかった。すなわち、不斉触媒工程としてのアウトプットだけを見ても世界のトップレベルにあり、さらには水中、不均一条件にて触媒回収再利用を実現しつつ99%の選択性を達成しえたことは比肩し得る先例のない先駆的な触媒系であると断言できる。発表した論文は既に100を超える引用を受けており、その学術的波及効果は明白である。すなわち、学術的独創と波及効果に富む極めて先駆的な成果であり、関連研究と比較しても世界をリードする位置付けに有る。

(2) 今後期待される効果

世界の不斉触媒開発の潮流はいまだに有機溶剤中での均一系触媒反応開発を中心としている。これは不斉合成のような極めて精密な有機分子変換は現時点でまだ発展途上の段階にあり、また生成物の付加価値が高いことからE-factorが高かろうとも選択性さえ高ければ評価されるためである。すなわち、世界の研究の潮流は未だに本研究のレベルに追い付いていない。本研究で達成した先駆的な研究成果が触媒的不斉合成工程開発研究のスレッショールドを一段あげるであろうことは間違いない。

[3]水中機能性遷移金属ナノ粒子触媒の設計、自在調製、機能開発

(1) 実施内容・成果

近年、金属ナノ粒子が示す特異な反応性、高い触媒活性が注目を集めている。もしも両親媒性高分子担体の中に触媒活性が期待できる遷移金属ナノ粒子を分散・埋包させることができたならば、両親媒性高分子が実現する水中反応性、回収再利用性にナノ粒子による触媒機能が加わることで従来にない高機能触媒に直結することが期待できる。我々は両親媒性PS-PEGにピピリジン配位子を導入、酢酸パラジウムと安定な錯体を形成させた後、酢酸パラジウムを穏和な条件で還元し高分子マトリクス内で低原子価(0価)パラジウム種を発生させた。発生したパラジウム(0)種は集積、析出しパラジウムの微細結晶を与える。このとき、その析出がマトリクス内で進行するため、結晶成長および集積化に制限がもたらされることで、高分子マトリクス内にナノサイズのパラジウム粒子が分散した両親媒性高分子-Pd ナノ粒子コンポジットが得られる(図7)。同様にアミノ基とプラチナの錯体形成-ナノ粒子生成をへて両親媒性高分子-Pt ナノ粒子コンポジットが調製された。われわれはこれらコンポジットを Amphiphilic Resin-Dispersion of Particles の意味で ARP と呼称している。

またカチオン性高分子であるヴィオロゲンの対アニオンを陰2価パラダートとすることでヴィオロゲンがイオンの的に架橋され「こんがらがった(=convolute)」不溶性固体高分子金属塩を与える。このイオン架橋高分子金属塩を還元し低原子価金属を高分子マトリクス内で発生させればヴィオロゲン担持の ARP-金属ナノ粒子が得られる。

Preparation of Amphiphilic Resin-Dispersion of Particles (ARP)

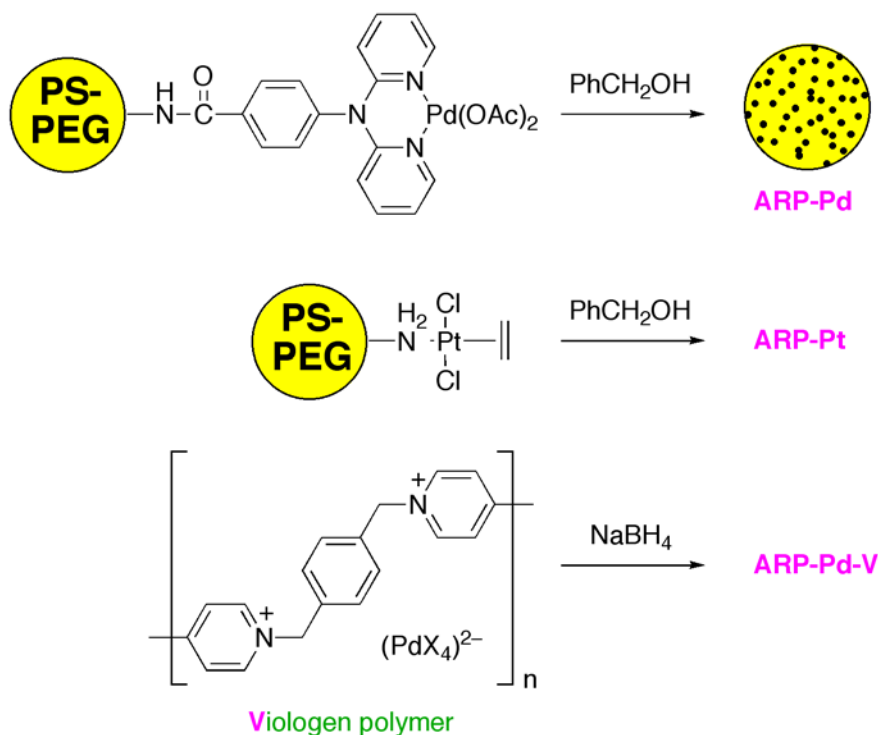


図7. 高分子分散ナノ粒子触媒 ARP-Metal の調製

このように調製された ARP-Pd、ARP-Pt は水中不均一条件下において特徴ある高い触媒活性を示した。すなわち、Pd、Pt の酸化還元電位から期待される Pd(0)、Pt(0)の分子状酸素による酸化と、Pd(II)、Pt(II)によるアルコールの脱水素酸化が水中で連続して執行することに成功し、結果として水中でのアルコール類の酸素酸化触媒反応を成立させることに成功した。アルコールの酸化反応は有機分子変換の基幹をなす変換工程でありながら未だに汎用性に富む実用反応系が開発されていない工程である。我々が開発した水中、不均一、回収再利用性の触媒的酸素酸化反応はベンジルアルコールやアリルアルコールなどの活性アルコールの酸化に留まらず、不活性なアルコール基質にも広範に適用可能であり、現時点で世界で最も実用に近い触媒

的酸素酸化であろうと自負している。

またこれら ARP 触媒は還元反応にも適用可能であり、例えばハロベンゼン類のギ酸による水中での脱ハロゲン化を触媒することができる。PCB 汚染水の無毒化などに有効であり、環境触媒として期待される。

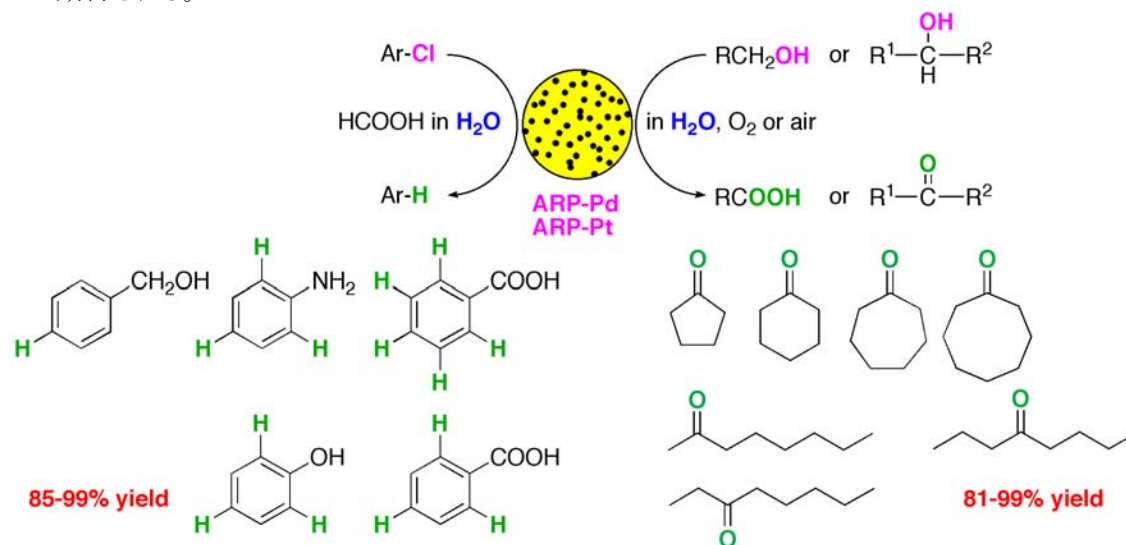


図8. ARP 触媒による水中での酸化還元触媒反応

また、ナノパラジウムの酸化還元触媒機能に着目し、ケトン類のアルコールによるアルキル化という新触媒系の開発にも到達している。すなわち、図9に示すように、アルコールの酸化によるアルデヒド発生、塩基共存によるケトン基質とのアルドール縮合、そして初期酸化段階で発生するヒドリドを水素源とするオレフィンの飽和化をへてアルキル化にいたる多段階連続的な分子変換が実現した。ここでは検討の結果、ヴィオロゲン高分子が担体として有効であった。

【類似研究との比較、研究成果の位置付け】

高分子によって固定化されたナノパラジウム、ナノプラチナは多くの先行的研究報告がある。また均一系パラジウム、プラチナによるアルコールの酸化反応も知られていた。しかし、ナノパラジウム、ナノプラチナを利用した高活性な触媒的酸素酸化は先例がなく、我々の報告が世界を先行することとなった(Angew. Chem. 誌の Hot Paper に選定)。その後、多くの類似研究報告が我々を追随している。

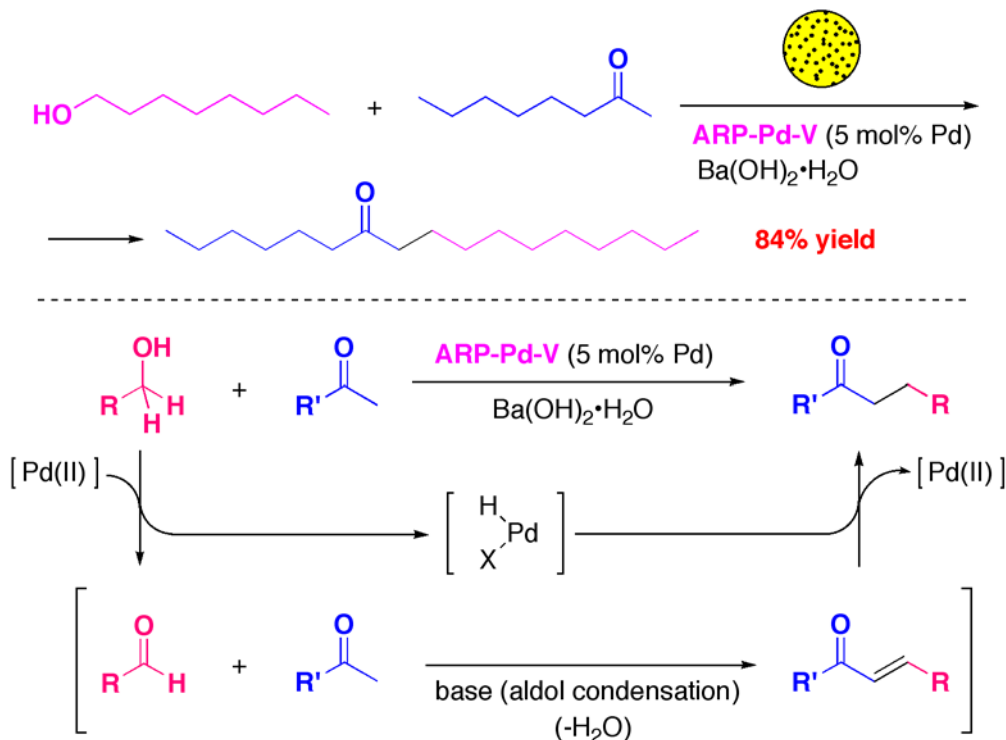


図9. アルコールによるケトンのアルキル化触媒

(2) 今後期待される効果

酸素酸化反応については既に JST を通じて国際特許としての申請を行っており、また民間企業から実用化に向けた共同研究を申し込まれ進行中である。さらなる最適化を経て、工業プロセス触媒として確立したい。

[4] 自己集積型金属架橋高分子錯体触媒の創製と水中触媒機能

(1) 実施内容・成果

我々は直鎖陽イオン性高分子(ポリピリジニウムやヴィオロゲンなど)の対陰イオンとして金属アート塩を利用することで不溶性のイオン性コンボリューション高分子触媒を創製している。前項で述べたヴィオロゲン担持分散ナノ粒子触媒の創製は、本課題成果に立脚している。他にも同様のコンセプト(図10)からタングステン酸によるイオン架橋コンボリューション高分子触媒の創製に成功している。

また、多数の配位部位をもつ低分子ハブ型配位子とパラジウムなどのコネクター金属種からネットワーク型高分子錯体触媒の創製にも成功している。

調製されたパラジウム、タングステンを含む自己集積型金属架橋高分子錯体触媒は水中での Suzuki-Miyaura 反応や酸化反応に各々利用され水中不均一触媒機能を実現している。



図10. イオン性架橋コンポリューションの概念とタングステン酸の実施例

【類似研究との比較、研究成果の位置付け】

自己集積型金属架橋高分子錯体触媒の創製は、本 CREST 研究の途中より研究参加した山田博士(魚住 G)の独創に依っている。同博士による初期の研究報告が Tetrahedron 誌の the most cited paper (2004-2007)として表彰されていることからその先駆性と波及効果は明白である。

(2) 今後期待される効果

現在、自己集積型金属架橋高分子錯体調製手法をマイクロ流路内で遂行することで流路内部に触媒機能を持った高分子膜触媒を“ship-in-a-bottle”調製する試みを開始しており、すでに第一報をアメリカ化学会誌に速報した。マイクロ流路型反応デバイスへの展開可能性が確認されたことで、自己集積型金属架橋高分子錯体触媒の利用価値は飛躍的に向上している。本 CREST 研究での成果に基づき理化学研究所において客員研究部門を立ち上げて本項目関連研究を発展推進させることが決定している(2007年10月発足)。

[5]ピンサー型錯体の新調製法開発と高度触媒機能開発

(1) 実施内容・成果

ピンサー錯体はその構造的な安定性から固定化工程、水中反応条件などにおいて構造や活性を損なうことなく利用できる固定化候補分子群である。高度な触媒活性や立体選択性を兼ね備えたピンサー錯体触媒の創製を目標とし、その自在かつ汎用性ある合成法を確立した。すなわち従来法では、あらかじめピンサー配位子を調製したうえで金属を導入し錯体形成を行なう金属導入法が知られていた。しかしたとえば立体的に嵩高い配位子を調製すると金属導入ができななど十分に自在な分子設計・錯体調製に適しているものではなかった。我々は後に配位子となる手がかりをもった金属錯体を構築し、最終段階で嵩高い配位子部位を合成する配位子導入ルートを提唱した(図11)。

実際に多くの嵩高いピンサー錯体や良好な立体選択性を発現する光学活性ピンサー錯体を合成することで、配位子導入ルートの優位性を示すことに成功している。

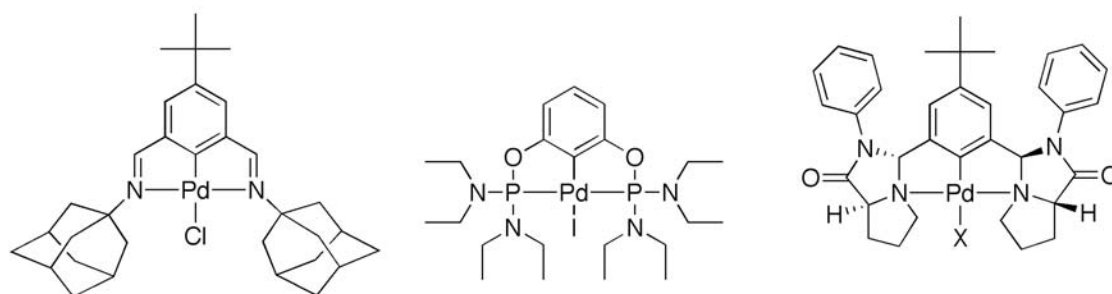
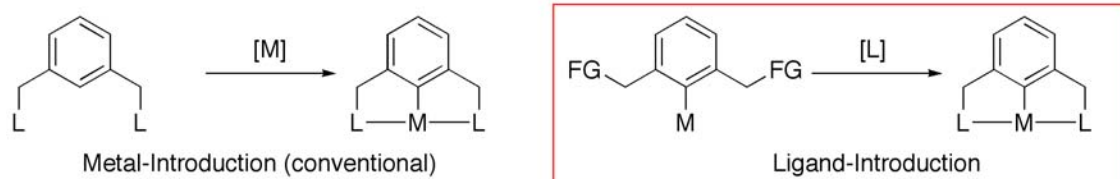


図11. 配位子導入ルートによるピンサー錯体合成:コンセプトと代表的合成錯体構造

【類似研究との比較、研究成果の位置付け】

ピンサー錯体合成手法としては従来法とは全くリバーズな合成経路であり、その錯体調製方法論そのもので高い評価を得ている(アメリカ化学会誌報告)。

(2) 今後期待される効果

既に錯体触媒としての基本性能が十分であることを確認している。今後、合成経路の柔軟性・自在性を活用し、水中機能性ピンサー錯体触媒の創製を目差している。

3.2 分子科学研究所 佃グループ

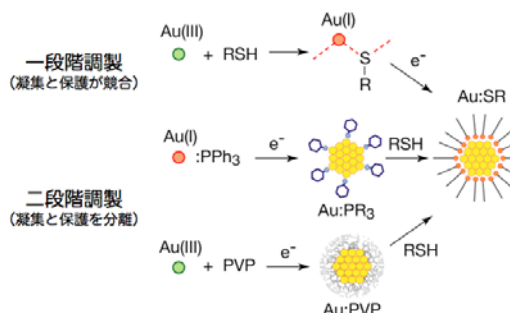
課題 [3]水中機能性遷移金属ナノ粒子触媒の設計、自在調製、機能開発

(1)研究実施内容と成果

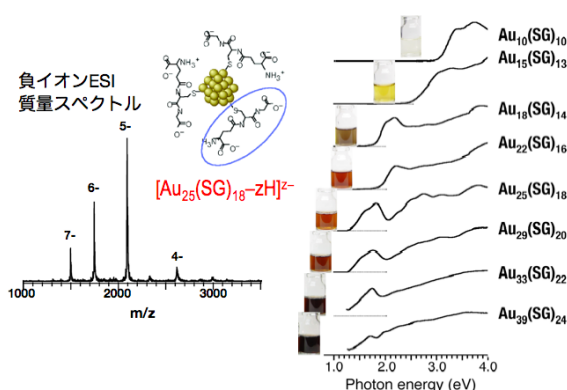
項目 (1)有機・金クラスター複合体の精密合成

バルクの金属をナノメートルサイズまで微細化した超微粒子（金属ナノ粒子）は、離散的な電子構造を持ち、表面積の割合が高いため、バルクでは見られないユニークな構造や物性を示す。例えば、金は化学的に極めて安定な元素として知られているが、金ナノ粒子では触媒活性が観測されている。金属ナノ粒子の多くの性質は、「粒径」をパラメーターとするスケージングによって予測できる。これに対して、構成原子数 100 個以下の金属クラスターでは、その予測から大きく逸脱した特異的な構造・物性が発現し、「構成原子数」に応じて劇的に変化する。金属クラスターの特質を生かした触媒を創製するためには、その表面を有機分子で保護・安定化するとともに、金属クラスターのサイズを原子レベルで制御することが重要である。そこで我々は、化学組成（金属原子数と有機分子数）が厳密に規定された有機配位子（チオラートやホスフィン）で保護された金属クラスターの合成法の開発に取り組んだ。さらに、基本的な構造・物性・機能の評価を行い、組成との相関を調べた。

チオラート(RS)配位子で保護された金クラスター(Au:SR クラスター)は、金(I)チオラートオリゴマーを水素化ホウ素ナトリウムで還元することによって調製した。このとき、大過剰のチオールを共存させ、反応相の温度をさげることによって、比較的容易にサブナノ〜2nm 領域の金クラスターを調製することができた。またその他にも、ホスフィン保護金クラスターの配位子交換やポリマー安定化金クラスターのチオール化などを用いて、Au:SR クラスターを調製した(図1)。しかし、こうして得られたクラスターは様々なサイズの混合物であるため、サイズ選択的な合成を行うためには、原子レベルの分解能と高い再現性をもつ分離・評価法を確立する必要がある。そこで我々は、水溶性/疎水性のAu:SR クラスターに対して、以下に挙げるような方法でこの課題を克服した。実例を挙げながら紹介する。

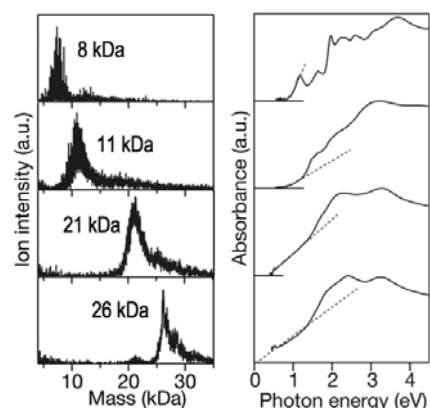


【図1】チオラート保護金クラスターの湿式調製法。Brust法(上), 配位子交換法(中), チオール化法(下)。



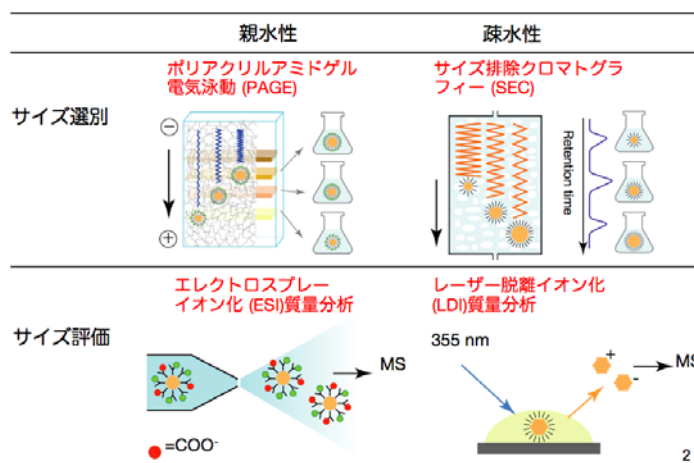
【図2】PAGEで分画したグルタチオン保護金クラスターのESI質量スペクトルの例(左)および吸収スペクトル(右)。吸収スペクトルから、電子構造が離散化しており、サイズの変化に対して敏感に変化する様子がわかる。

水溶性チオール为例として、グルタチオン (GSH) と呼ばれるトリペプチドで保護された金クラスタのサイズ選択的合成について述べる。まず、平均コアサイズが 1 nm 程度のグルタチオン保護金 (Au:SG) クラスタを湿式法によって調製した。ポリアクリルアミドゲル電気泳動 (PAGE) によって、これを複数のバンド成分に分離した。このとき用いたゲルの架橋度は、通常のタンパク質の分離精製の場合と比べて圧倒的に高く設定した。各バンドごとにゲルを切り出し、水中に放置することによってクラスタを溶出させ、真空乾燥によって粉末固体として回収した。次に、各分画成分の化学組成 (コアの金原子数と配位チオールの数) を、自作のエレクトロスプレーイオン化 (ESI) 質量分析装置で調べた。-3kV を印加したシリジニードルからク



【図 3】リサイクル SEC で分画したアルカンチオラート保護金クラスタの LDI 質量スペクトル (左) および吸収スペクトル (右)。

ラスタ分散液 (水-メタノール混合液) を一定流量で送り出す。クラスタを含む液滴を通电加熱したキャピラリーを通過させ、クラスタを破壊することなく脱溶媒させる。生成したクラスタを飛行時間型質量分析法で分析したところ、各成分にはほぼ単一組成の金クラスタが含まれていることが分かった (図 2)。一方、アルカンチオール保護金クラスタなど有機溶媒に分散するクラスタは、



【図 4】チオラート保護金クラスタの精密合成法

ポリマーの精製などに使われるサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) を用いてサイズ分離した。カラムを繰り返し通過 (リサイクル) させることによって分離分解能を向上させ、様々な魔法数クラスタの単離に成功した。これをレーザー脱離イオン化 (LDI) 法によってイオンとし、質量分析を行った。この場合にはレーザー光励起によって、アルカンチオールのすべての C-S 結合が解離し、 $Au_nS_m^+$ や $Au_nS_m^-$ として観測された (図 3)。我々の開発した精密合成法を図 4 にまとめた。

この精密合成技術に基づいて得られた代表的な成果を以下に示す。Au:SR クラスタの構造や機能を分子科学的な視点から研究例は皆無に等しいと言える。

(i) チオラート保護金クラスタの魔法組成の決定

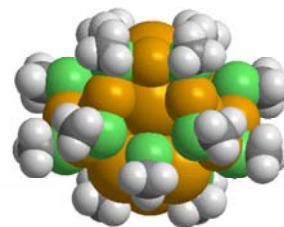
Au:SR クラスタの組成を系統的に調べたところ、これまでの通念に反して、合成ルート (図 1) やチオール分子の骨格に応じて単離されるクラスタサイズが変化することがわかった。特に、もっとも広く利用されている Brust の方法では、コアの成長に対して速度論的に安定化された、準安定クラスタが得られることが明らかとなった。熱力学的に安定なクラスタ組成を決定するために、チオールによる金コアのエッチング反応に対する安定性を調べた。その結果、 $Au_{25}(SG)_{18}$ が他の組成のクラスタと比べて特異的に安定であることを見出した。この特質を利用して、ホスフィン保護金クラスタからの配位子交換反応によって、 $Au_{25}(SG)_{18}$ を選択的かつ大量に (1 バッチで 100mg スケール) 合成することを実証した。

(ii) 魔法組成の起源: 新しい金—硫黄界面構造の発見

魔法組成クラスタ $Au_{25}(SR)_{18}$ の安定性の起源を調べた。真空中に孤立した金クラスタやホスフィンで保護された金クラスタの安定性は、「電子シェルモデル」によって説明されている。すなわち、これらの魔法数クラスタでは、総価電子数が 8, 18, 20, 34, ... の時に閉殻の電子構造を取るために大きな安定性を示すことが知られている。そこで、 $Au_{25}(SC_6H_{13})_{18}$ の酸化・還元

対する安定性を調べ、電子的要因の寄与を考察した。[Au₂₅(SC₆H₁₃)₁₈]⁰を Ce(SO₄)₂ や NaBH₄ でそれぞれ酸化・還元し、その ESI 質量スペクトルを測定したところ、非解離イオン [Au₂₅(SC₆H₁₃)₁₈]^x (x=+1, -1)のみが観測された。さらに、Au₂₅(SC₆H₁₃)₁₈ は可逆的なレドックス挙動を示した。これらの結果は、Au₂₅(SC₆H₁₃)₁₈ が電荷状態に関わらず安定であることを示しており、電子的な要因が安定性の直接的な起源でないことを表している。

その他の安定性の起源として構造的な要因が考えられるが、幾何構造が単結晶 X 線構造解析によって決定された Au:SR クラスタはこれまで一例も報告がない。そこで我々は、理論研究と共同して、幾何構造の解明に取り組んだ。信定らの DFT 計算によると、[Au₂₅(SCH₃)₁₈]¹⁺では 3 種類の構造異性体のうち最安定構造が、Au₂₅(SG)₁₈の吸収スペクトル、粉末 X 線回折パターン、¹⁹⁷Au メスバウワースペクトルを良く再現した。その骨格構造を図 5 に示す。平面六角形構造の金 7 量体をコアとして、その上下を二つの Au₃(SCH₃)₃ 環状オリゴマーが挟み込み、面内外周を Au₁₂(SCH₃)₁₂ オリゴマーが取り囲んでいる(“core-in-cage”構造)。同様の二層構造が Au₃₈(SCH₃)₂₄ でも予測されていることから、微小な Au_n(SR)_m クラスタは Au_{n-m} コアと [-Au-SR-]_m オリゴマー表面層からなる構造をもつものと推定される。このクラスタでの界面構造は、いわゆる 2次元金表面上のチオール自己組織化膜(SAM)の吸着構造とは大きく異なる。我々が見出したスピン偏極やフォトルミネッセンスなどの Au:SR クラスタ固有の性質も、[-Au-SR-]_m オリゴマー界面に起因するものと思われる。



【図 5】理論的に予想された [Au₂₅(SCH₃)₁₈]¹⁺の骨格構造(T. Iwasa and K. Nobusada, J. Phys. Chem. C 111, 2007, 45.). メチル基は省略した。

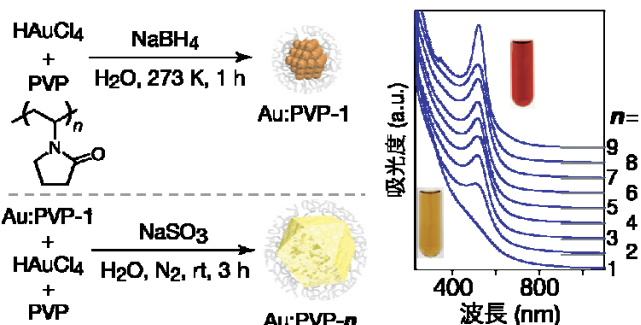
(iii) 表面修飾による機能化

機能性有機分子との複合化によって、金クラスタに新たな機能を付与することを試みた。我々は、BINAP で保護した金クラスタ[Au₁₁(BINAP)₄Cl₂]¹⁺を合成し、円二色性を観測した。これは、2座配位によって金クラスタの構造にキラリティーが誘起されたためと考えられる。また、第一級アルコールをチオール化したシクロデキストリン(CD-SH)を多座配位子として、金クラスタ(直径 1.0 nm)を合成した。この金クラスタは 2 分子のシクロデキストリンが配位したユニークな構造を持ち、フェロセンダイマーとの反応によって一次元に配列した。これらのクラスタは有機分子の特質を生かした触媒作用を示すことが期待される。

項目(2)有機・金クラスタ複合体の水中触媒機能

春田らによって担持金クラスタがバルクと対照的な触媒活性を示すことが明らかにされて以来、その発現機構の解明や実用化に向けた研究が精力的に繰り広げられている。一般に担持触媒では、活性や実用性が高い反面、サイズ分布の制御が難しく、担体との相互作用が複雑である

ために、触媒機構の解明が容易ではない。有機分子保護金属クラスタでは、サイズ・組成だけでなく金属-有機分子の接合界面の構造も規定できる可能性がある。我々は有機保護金クラスタ触媒の創製と触媒作用の解明を目指して、poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP)で保護された金クラスタをサイズ選択的に調製し、アルコール酸化反応や炭素-炭素結合形成反応などの、基本的で重要な有機合成反応に対する触媒活性を探索し(分子研櫻井英博准教授との共同研究)、定量的に評価した。水溶性ポリマーPVP は金属コロイドの代表的な安定化剤であり、弱い多点配位によって凝集を立体的に阻害するため、基質のアクセスが可能であると予想される。さらに、サ



【図 6】 Au:PVP-*n* の調製法 (左) 吸収スペクトル (右)

【表 1】 Au:PVP-*n* の平均コアサイズ

<i>n</i>	1	2	3	4	5
<i>d</i> (nm)	1.3±0.3	2.3±0.4	3.3±0.5	3.5±0.6	4.3±0.6
<i>n</i>	6	7	8	9	
<i>d</i> (nm)	4.7±0.6	5.0±0.7	5.9±0.6	9.5±1.0	

量的に評価した。水溶性ポリマーPVP は金属コロイドの代表的な安定化剤であり、弱い多点配位によって凝集を立体的に阻害するため、基質のアクセスが可能であると予想される。さらに、サ

イゾ特異的な触媒活性の起源について、電子構造との相関から考察した。

PVP の存在下で、AuCl₄ を 0°C 水溶液中 NaBH₄ で還元することによって 1.3 ± 0.3 nm の Au:PVP-1 を調製した。粉末 X 線回折、X 線吸収微細構造から、fcc 構造を持つ 55 量体相当 (1.3 nm) のクラスターの生成を確認した。Au:PVP-1 を種としてさらに AuCl₄ を還元し成長させることによって、粒径 2~10 nm の単分散クラスターを調製した (図 6, 表 1)。透析によって不純物を除去し、触媒として用いた。

(i) 触媒作用の探索

水中に分散した Au:PVP-1 が、図 7 に挙げた種類の反応に対して触媒活性を示すことを見出した。

例えば、アルコール酸化 (i) や過酸化水素生成 (ii) のように酸素分子の活性化に基づく酸化反応や、C-C 結合形成反応 (iii) や分子内ヒドロアルコキシル化 (iv) のように酸素分子が吸着した表面での Lewis 酸的な触媒反応に対して、比較的穏やかな条件で活性を示すことがわかった。これらすべての反応が無酸素条件では進行しないことから、Au:PVP-1 は酸素分子を活性化する能力が高いことが示された。

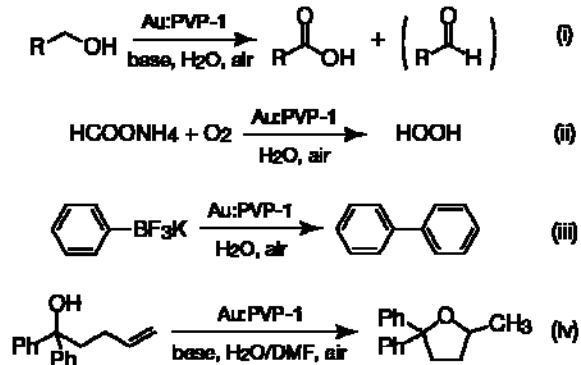
(ii) 酸化触媒作用のサイズ依存性

p-ヒドロキシベンジルアルコール (HO-C₆H₄-CH₂OH) の酸化では、対応するアルデヒド (HO-C₆H₄-CHO) が選択的に生成するとともに、反応後の触媒劣化もみられなかった。これをモデル反応として Au:PVP-*n* の反応速度定数を測定し、クラスター表面積で規格化した後に、サイズに対してプロットした (図 8)。単位表面積あたりの速度定数は 6 nm から立ち上がり、サイズ減少に伴って著しく増大することがわかった。この結果は、クラスター表面の化学的性質がサイズに対して変化することを表す直接的な証拠である。

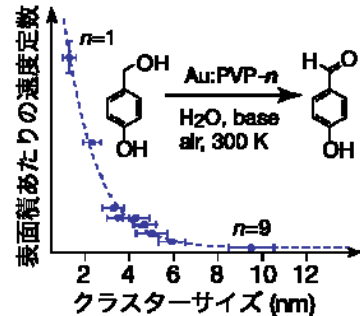
(iii) 電子状態と触媒活性

Au 原子 ([Xe](5d)¹⁰(6s)¹) の 5d 軌道は閉殻であるが、バルクの金では相対論効果によって sp, d バンドが混成し d 電子密度が減少するため、L₃ 端 (2p_{3/2} → 5d_{5/2}) に対応する X 線吸収が現れる。ホワイトライン (~11923 eV) の吸収強度がサイズ低下に伴って減少していることから、微小な金クラスターほど d 電子密度が高いことがわかった。すなわち、d 電子密度の増大が活性の出現に関与していると考えられる。さらに電子状態と触媒活性の相関について、Ag/Au 合金クラスターをモデルとして調べた。*p*-ヒドロキシベンジルアルコールの酸化では、10%程度 Ag をドープした際に活性が 20%程度増大するとともに (図 9a),

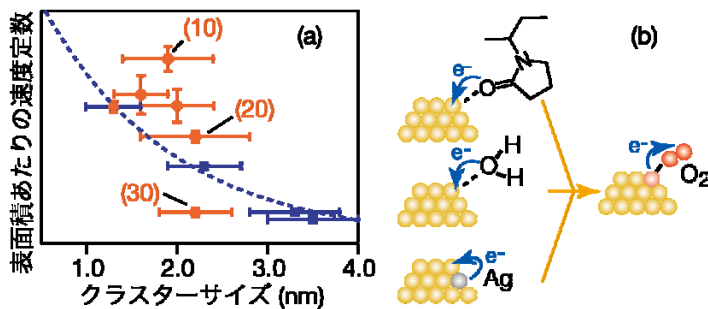
Au が最も負イオン的になっていることが X 線光電子分光からわかった。Ag 単独では活性を示さないことから、電子移動によって電子過剰となった Au サイト上で O₂ の活性化が起こると考えられる。以上のことは、PVP や水分子の配位を通して金クラスターに電子が供与され、d 電子密度が増加し、電子過剰になった Au サイトに酸素分子が吸着・活性化されることで酸化反応が進行す



【図 7】 Au:PVP-1 の触媒作用



【図 8】 アルコール酸化反応に対する活性のサイズ依存性

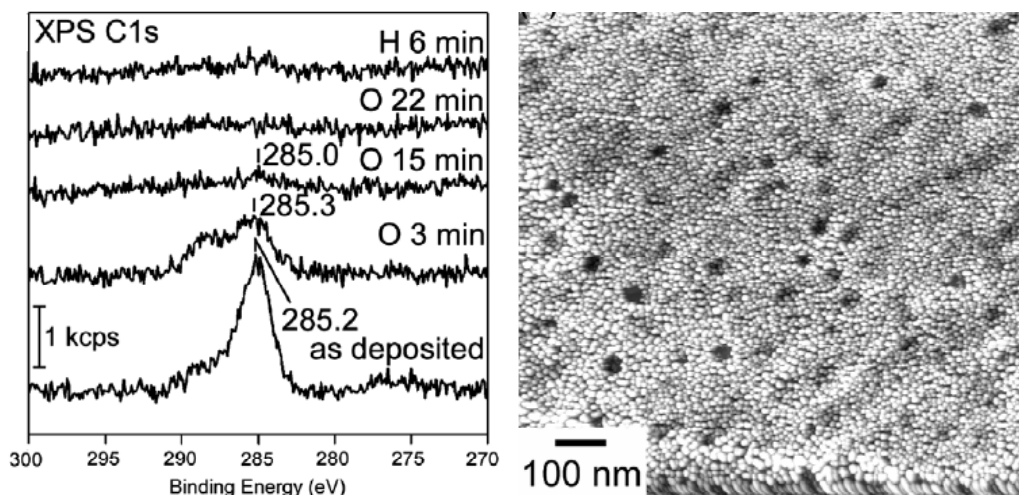


【図 9】 (a) Ag/Au:PVP の触媒活性 () 内は Ag ドープ量 (b) 酸素分子の活性化スキーム

ることを示唆している(図 9b).

項目 (3) モデル触媒系の創製と機能解明

金属クラスター上で進行する触媒反応のメカニズムを解明するためには、構造が精緻に制御されたナノ構造体が有力なモデル系となる。そこで、上述の湿式法でサイズ選択的に合成した金クラスターを前駆体として、モデル金クラスター触媒の構築を試みた。具体的には、ヘキサチオラートあるいはオクタデカンチオラートで保護された金 144 量体(粒径 1.8 nm)を水表面に展開し、LB 法を用いて単分子膜を作成し、これをチタニア基板表面上に転写した。電子顕微鏡や AFM の観察によって、広範囲に渡って均一な膜が形成されていることを確認した。これを超高真空下に導入し、酸素および水素プラズマエッチングによって被覆分子を除去した。X 線光電子分光によって炭素や硫黄による有機分子が完全に除去できていることが確認できた(図 10 左)。酸素エッチングによって酸化された金クラスターは紫外光照射や水素によって還元されることを見出した。有機膜の除去後のクラスターを STM で観測すると、3-5nm の粒子が高密度に分散している様子が見られており(図 10 右)、配位子が除去される過程で粒子の凝集も進行することがわかった。これを防ぐためには、クラスター間距離をあらかじめ大きくするなどの工夫をする必要がある。これらの実験研究は、分子研松本吉泰研究室と Oldenburg 大 Al-Shamery 研究室との共同研究として行った。



【図 10】(左) 酸素プラズマエッチングの照射時間と炭素の X 線光電子スペクトル。(右) 22 分照射後の STM 像。直径が 3-5 nm 程度のクラスターが高密度に敷き詰められている様子がわかる。

(2)研究成果の今後期待される効果

本研究の成果は、有機配位子で保護された金クラスターの精密かつ系統的な合成法を確立したこと、高分子で保護した金クラスターが水中で空気酸化触媒作用を示すことを明らかにしたこと、の二点に要約される。前者の新しい合成法を利用することによって、触媒作用に限らずナノスケール物質の構造や基礎物性の分子科学的な理解が飛躍的に深まるものと期待される。また、後者の発見にもとづいて適切な配位子を用いることによって、クラスターサイズのみならず界面の電子構造・幾何構造が規定されたクラスター触媒が得られる可能性がある。従来の担持系クラスター触媒ではこれらの構造パラメーターの制御が困難であることを考えると、構造が規定された単一化学種としての有機分子保護金属クラスターは、触媒化学研究にブレークスルーをもたらす可能性を秘めている。

3.3 九州大学 小江グループ

課題[2]水中での高選択的触媒反応

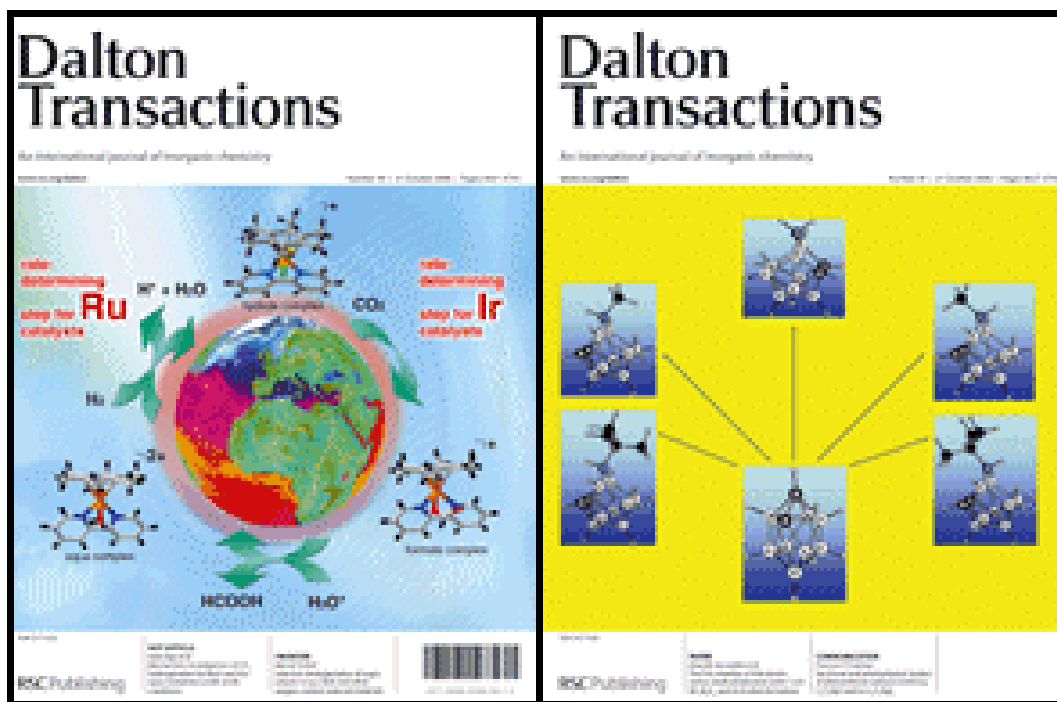
項目(1)水中での還元能を有する水溶性ナノクラスター触媒の開発

(1)研究実施内容

水溶液中で pH 選択的還元能を有するナノクラスター触媒を、有機・無機合成技術を用いて合成した。合成したナノクラスター触媒の分子量を蒸気圧浸透圧計(H17年度CREST研究予算より導入)により決定した。合成したナノクラスター触媒の結晶構造をX線構造解析システム(H17年度CREST研究予算より導入)で決定した。触媒反応溶液の紫外可視近赤外領域吸収スペクトルを紫外可視近赤外分光光度計(H18年度CREST研究予算より導入)により測定することで反応を解析した。

種々の遷移金属を有するナノクラスター錯体を合成した。合成した水溶性ナノクラスター錯体と水素ガスとの反応により、水素分子をヘテロリティックに活性化し、ヒドリド錯体の合成を行った。ヒドリド錯体の水溶液中での pH 選択的還元能を調べた。ヒドリド錯体の「水素ガス/重水の同位体交換」の触媒能を調べた。

窒素固定酵素であるニトロゲナーゼと同様の「非対称不完全ダブルキューバン型」異種金属(ルテニウム・モリブデン・銅)硫化物クラスターの合成に成功した(J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 14366-14374)。水素分子の発生を伴うギ酸イオンの活性化に成功した(Organometallics 2005, 24, 4816-4823)。水中で塩基の存在なしに、二酸化炭素のギ酸への直接固定に成功した(Dalton Trans. 2006, 4657-4663, Cover Picture に選ばれた)。水素活性化酵素のモデルとなるニッケル・ルテニウムヒドリド錯体の合成に水中・常温・常圧で成功した(Science 2007, 316, 585-587, JST よりプレスリリースを行った)。



Dalton Trans. 2006年39号の表紙。

Science **2007**, 316, 585-587 の記者会見 (JST プレスリリース):

日時:平成 19 年 4 月 25 日

場所:九州大学伊都キャンパス

説明者:小江誠司(九州大学未来化学創造センター教授)

解禁時間:テレビ・ラジオ・WEB 平成 19 年 4 月 27 日(金)午前 3 時、新聞 平成 19 年 4 月 27 日(金)付朝刊

タイトル:「水素活性化酵素のモデル化に成功(水素エネルギー研究開発へ応用)」

概要:国立大学法人九州大学(総長 梶山千里、以下「九州大学」という)と独立行政法人科学技術振興機構(理事長 沖村憲樹、以下「JST」という)、独立行政法人日本原子力研究開発機構(理事長 岡崎俊雄、以下「原子力機構」という)は、共同で水素活性化酵素である[NiFe]ヒドロゲナーゼ(Ni = ニッケル、Fe = 鉄)の水素活性化状態のモデルとなる化合物の合成と、その構造解析に成功しました。この研究成果は、2007 年 4 月 26 日 午後 2 時(米国東部時間)に Science オンライン版にて公開され、2007 年 4 月 27 日(米国東部時間)発行の Science 誌に掲載されます。本研究は、JST 戦略的創造研究推進事業ナノテクノロジー分野別バーチャルラボの研究領域「環境保全のためのナノ構造制御触媒と新材料の創製」と、文部科学省科学研究費補助金・特定領域研究 460「均一・不均一系触媒化学の概念融合による協奏機能触媒の創成」(協奏機能触媒)の研究の一環として、九州大学の小江誠司(おごうせいじ)教授を中心としたグループが、大阪大学および兵庫県立大学と協同で行ったものです。

【類似研究との比較、研究成果の位置付け】

これまでにヒドロゲナーゼの活性中心と同様の Ni(μ -S)₂Fe ユニットを持つ化合物を用いて H₂を活性化し、Ni-H-Fe 化合物を合成した例はない。なぜなら、そのような化合物は空気中の酸素に不安定であると考えられるからである。本研究では、試行錯誤の結果、鉄の代わりに同族元素であるルテニウムを用い比較的安定な Ni-H-Ru 化合物の合成に成功した。

Dalton Trans., **2006**, 39, 4657-4663 が、Chemical Technology (RSC) の Application Highlights で紹介され、Dalton の Hot Articles と Top 10 Most-Accessed Articles に選ばれた。このように、水中で塩基の存在なしに、「二酸化炭素を炭酸水素イオンを経由することなくギ酸へ変換した成果は、地球温暖化ガス削減と関係してとても大きい。

研究成果 Science **2007**, 316, 585-587 が、平成 19 年 4 月 27 日、西日本新聞と平成 19 年 4 月 27 日、日刊工業新聞で紹介された。また、Science, Perspective、C&EN NEWS (ACS)、Chemistry World (RSC) でも紹介された。本研究によって[NiFe]ヒドロゲナーゼの水素活性化状態の構造は Ni-H-Fe であることが強く示唆された。これにより、[NiFe]ヒドロゲナーゼによる水素活性化のメカニズムの解明が大きく進展した。

C&EN
CHEMICAL & ENGINEERING NEWS

ABOUT C&EN
JOIN ACS
CONTACT US
SITE MAP

Home | Current Issue | Chemjobs | RSS Feeds | Email Alerts | Multimedia | Archive

Search

Home > Latest News > Metal Complex Acts Like Enzyme

LATEST NEWS

APRIL 30, 2007 | VOLUME 85, NUMBER 18 | P. 8
BIOMIMETICS

Metal Complex Acts Like Enzyme

Ni-Ru complex mirrors a hydrogenase's active site and is catalytically active

Steve Ritter

In one of the latest developments in synthetic catalysis, [Seiji Ogo](#) of Kyushu University, in Fukuoka, Japan, and coworkers report the first catalytically active nickel-based complex with a structure that effectively replicates key aspects of the active site in hydrogenases (*Science* 2007, 316, 585). Hydrogenases are bacterial enzymes that serve as models for developing new catalysts that one day could be the workhorses for producing hydrogen as a fuel or for hydrogenating carbon dioxide into hydrocarbons (see [page 11](#)).

Hydrogenases catalyze cleavage of H₂ into two protons and two electrons. There are two major classes of the enzymes, one with a diiron active site and one with a nickel-iron active site. Chemists have successfully prepared catalytically active mimics of the diiron type, but a catalytically active mimic of the Ni-Fe active site—which contains the distinctive feature of a hydride ligand bridging the two metal centers—has not been reported until now.

One of the difficulties has been introducing the hydride ligand into the catalyst structure, writes [Thomas B. Rauchfuss](#) of the University of Illinois, Urbana-Champaign, in a *Science* commentary. "More faithful structural replicas of the Ni-Fe active site are known, but they are not catalytically active, in part because they lack the hydride ligand," he notes.

Ogo and coworkers created their successful hydrogenase mimic by combining nickel and ruthenium building blocks. The ruthenium fragment serves as a stand-in for the iron building block used by other researchers. The resulting Ni-Ru complex is unique, Rauchfuss points out, because unlike Ni-Fe complexes, it undergoes the crucial reaction with H₂ to give a bridging hydride.

"The greatest surprise from the results of Ogo and coworkers is that their compound is catalytically active: It catalyzes the hydrogenation of benzaldehyde to the corresponding alcohol," Rauchfuss writes, citing unpublished results from Ogo's lab. The next step to more fully replicate nature's work, he adds, is to prepare the active complex with iron instead of ruthenium, a goal that Rauchfuss' group is working on. The Ni-Ru catalyst shows that "such a feat should be achievable and that such advanced models can deliver new kinds of catalysts," Rauchfuss concludes.

Chemical & Engineering News
ISSN 0009-2347
Copyright © 2007 American Chemical Society

COPYCAT
New Ni-Ru catalyst (top) closely resembles the Ni-Fe active site of hydrogenases (bottom, cys = cysteine)

ARTICLES BY TOPIC

Latest News
Business
Government & Policy
Science / Technology
Career & Employment
ACS News
View All Topics

Home | Current Issue | Chemjobs | RSS Feed | Email Alerts | Multimedia | Archive | About C&EN | Join ACS | Contact Us | Site Map
Pubs Page | Chemistry.org | ChemPort | CAS
Copyright © 2007 American Chemical Society

C&EN NEWS, APRIL 30 (2007)で紹介。

項目(2)アセチレン化合物の水和反応を触媒する水溶性ナノ触媒の開発

(1)研究実施内容

アセチレン化合物の水和反応を触媒する水溶性ナノ触媒を、水中で合成した。合成したナノクラスター触媒の結晶構造をX線構造解析システム(H17年度CREST研究予算より導入)で決定した。

アセチレン化合物の水和反応によりケト酸を合成する水溶性ナノ触媒の開発を行った。アンモニアを窒素源、ヒドリド化合物を水素源として用い、ケト酸の還元的アミノ化反応による連続的なアミノ酸合成を触媒する水溶性ナノ触媒の開発を行った。

アセチレン化合物のpH選択的水和反応(マルコフニコフ反応 vs. 反マルコフニコフ反応)に成功した(*J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 16520-16527)。アンモニアを窒素源、ヒドリド化合物を水素源として用い、ケト酸の還元的アミノ化反応による連続的なアミノ酸合成に成功した(*J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 3020-3021)。種々の水溶性Pd錯体のpH選択的合成に成功した(*Organometallics* 2006, 25, 331-338, ACS, 2006 Most-Cited Article)に選ばれた。(*J. Organomet. Chem.*, 2007, 692, 499-504)。アセチレン化合物の水和反応によるケト酸化合物の合成、および、連続的な還元的アミノ化反応によるアミノ酸化合物の合成にも成功し、JSTより特許出願した。発明の名称:アセチレン化合物の水和反応によるケト酸、およびアミノ酸の合成方法。発明者(寄与率):小江誠司(95%)、福住俊一(5%)。出願人:独立行政法人科学技術振興機構。出願日:平成17年9月14日。出願番号:2005-267461、国際特許出願、出願日:平成18年9月13日

PCT/JP2006/318199。

【類似研究との比較、研究成果の位置付け】

類似の研究はなく、産業利用される可能性が高いので JST より特許出願した。

本発明は、従来報告されていなかった「アセチレン化合物の水和反応によるケト酸の合成と、さらに同じフラスコ内で還元的アミノ化反応を連続的に行い、ケト酸からアミノ酸の合成」に初めて成功したものである。

(2)研究成果の今後期待される効果

《成果の今後の展開見込》

本研究「水中で還元能を有する水溶性ナノクラスター触媒の開発」の成果は、天然の酵素である [NiFe]ヒドロゲナーゼを範とする新しい水素活性化触媒の開発、および水素エネルギー研究開発への応用につながるものと期待される。「アセチレン化合物の水和反応を触媒する水溶性ナノ触媒の開発」の成果は、これまで合成難易度が高い、水溶性アセチレン化合物の水和反応の開発へつながるものと期待される。

《想定される科学技術や社会への波及効果》

本研究で示した水素活性化状態から、2電子を取り出す系の構築が今後想定できる。最終的には、水中・常温・常圧という温和な条件で、水素分子をヒドリド源、および電子源として自在に使用できる水素活性化触媒の開発が達成できれば、環境・エネルギー面で社会への波及効果は非常に大きい。

4 研究参加者

①魚住グループ(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の研究)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
魚住泰広	分子科学研究所	教授	[1], [2], [3], [4], [5]	H14. 11～H20. 3
山田陽一	分子科学研究所	助手	[3], [4]	H16. 4～H20. 3
大迫隆男	分子科学研究所	助教	[3], [4]	H20. 1～H20. 3
大江洋平	分子科学研究所	非常勤講師	[1]	H18. 4～H20. 3
松浦 豊	分子科学研究所	非常勤講師	[2]	H19. 4～H20. 3
菊池 淳	分子科学研究所	非常勤講師	[1]	H14. 11～H15. 3
Hocke Heiko	分子科学研究所	CREST 研究員	[1], [3]	H15. 4～H15. 11
竹中和浩	大阪大学産業科学研究所	CREST 研究員	[5]	H14. 11～H18. 3
鈴鹿俊雅	分子科学研究所 琉球大学	CREST 研究員	[1], [2]	H16. 4～H19. 2 H20. 1～H20. 3
Haiqing Guo	分子科学研究所	CREST 研究員	[4]	H16. 4～H17. 3
大高 敦	大阪工業大学	CREST 研究員	[2]	H17. 4～H18. 3
前多泰成	分子科学研究所	CREST 研究員	[4]	H17. 4～H18. 3
木村 力	岐阜大学	CREST 研究員	[1]	H17. 4～H19. 2
中井康司	分子科学研究所	大学院生	[1], [2]	H14. 11～H16. 3
玉木浩貴	分子科学研究所	大学院生	[3]	H14. 11～H16. 3
木村将浩	分子科学研究所	非常勤研究員	[2]	H14. 11～H18. 5
皆川真規	分子科学研究所	非常勤研究員	[5]	H15. 4～H18. 9
酒巻順一郎	分子科学研究所	大学院生	[1]	H15. 4～H17. 9
荒川孝保	分子科学研究所	非常勤研究員	[2], [3]	H16. 4～H19. 2
別府朋彦	分子科学研究所	大学院生	[4]	H16. 4～H20. 3
福山尚志	分子科学研究所	大学院生	[4]	H17. 4～H17. 11
川出 令	分子科学研究所	大学院生	[1], [2]	H17. 4～H18. 11
竹中弘枝	分子科学研究所	研究補助	[1], [2]	H18. 4～H19. 10
鳥居 薫	分子科学研究所	研究補助	[4]	H18. 5～H20. 3

②佃グループ(水中機能性遷移金属ナノ粒子触媒の設計、自在調製、機能開発の研究)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
佃 達哉	分子科学研究所	助教授	[3]-(1), (2), (3)	H14. 11～H20. 3
根岸雄一	分子科学研究所	助手	[3]-(1), (2), (3)	H14. 11～H20. 3
村山美乃	分子科学研究所	非常勤講師	[3]-(1)	H14. 11～H16. 3
角山寛規	分子科学研究所 北海道大学	非常勤講師	[3]-(1), (2)	H16. 4～H19. 12 H20. 1～H20. 3
成島 隆	分子科学研究所	大学院生	[3]-(1)	H14. 11～H16. 3
柳本 泰	分子科学研究所	非常勤講師	[3]-(1)	H18. 4～H20. 3
N. M. Chaki	分子科学研究所	非常勤講師	[3]-(1)	H18. 4～H20. 3
七分勇勝	分子科学研究所	非常勤講師 CREST 研究員	[3]-(1), (2)	H18. 4～H19. 3 H19. 4～H20. 3

③小江グループ(水中での高選択的触媒反応の研究)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
小江誠司	九州大学未来化学創造センター	教授	[2]-(1)、[2]-(2)	H17.3～H20.3
久禮文章	大阪大学大学院工学研究科	CREST 研究員	[2]-(1)、[2]-(2)	H17.10～H20.3
村田裕輔	大阪大学大学院工学研究科	CREST 研究員	[2]-(1)	H17.12～H18.2
猪木大輔	大阪大学大学院工学研究科	CREST 研究員	[2]-(1)	H18.4～H19.2
嘉部量太	大阪大学大学院工学研究科	CREST 研究員	[2]-(1)	H18.5～H19.3
金光洋修	大阪大学大学院工学研究科	CREST 研究員	[2]-(1)、[2]-(2)	H19.3～H20.3

5 招聘した研究者等

氏名(所属、役職)	招聘の目的	滞在先	滞在期間
石橋孝章 (神奈川科学技術アカデミー・副室長)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H14.2.17
小原通昭 (慶応義塾大学・ポスドク)	研究会講演	岡崎コンファレンスセンター	H14.2.17-18
木村啓作(姫路工業大学・教授)	研究会講演	岡崎コンファレンスセンター	H14.2.17-18
寺崎 亨(豊田工業大学・助教授)	研究会講演	岡崎コンファレンスセンター	H14.2.17-18
美齊津文典(東北大学・助教授)	研究会講演	岡崎コンファレンスセンター	H14.2.17-18
薬師寺 啓(東北大学・助手)	研究会講演	岡崎コンファレンスセンター	H14.2.17-18
山元公寿(慶應義塾大学・教授)	研究会講演	岡崎コンファレンスセンター	H14.2.17-18
米澤 徹(東京大学・助教授)	研究会講演	岡崎コンファレンスセンター	H14.2.17-18
柴富一孝(米シカゴ大学)	研究打合せ	分子科学研究所 魚住研究室	H15.5.26-29
山田陽一(米スクリプス研究所)	研究打合せ	分子科学研究所 魚住研究室	H15.5.25-29
Martin F. Jarold (Indiana University・Prof.)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H15.12.15-18
Joel H. Parks (Rowland Institute at Harvard Dr.)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H15.12.15-18
Lai-Sheng Wang (Washington State University・Prof.)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H15.12.15-18
Helmut Haberland (University of Freiburg・Prof.)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H15.12.15-18
Albert Welford Castleman (The Pennsylvania State University・Prof.)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H15.12.15-18
Benoit Simard (National Research Council of Canada・Research Officer)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H15.12.15-18
Kit H. Bowen (Johns Hopkins University・Prof.)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H15.12.15-18

Manfred Keppes (Universitat Karlsruhe・Prof.)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H15.12.15-18
中嶋 敦(慶応義塾大学・教授)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H15.12.15-18
寺崎 亨(豊田工業大学・助教授)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H15.12.15-18
奥村光隆(大阪大学・助教授)	研究会講演	岡崎コンファレンスセンター	H16.1.19-20
尾中 篤(東京大学・助教授)	研究会講演	岡崎コンファレンスセンター	H16.1.19-20
君塚信夫(九州大学・教授)	研究会講演	岡崎コンファレンスセンター	H16.1.19-20
白石幸英(山口東京理科大・講師)	研究会講演	岡崎コンファレンスセンター	H16.1.19-20
菅原孝一 (産業技術総合研究所・グループ長)	研究会講演	岡崎コンファレンスセンター	H16.1.19-20
杉村博之(京都大学・教授)	研究会講演	岡崎コンファレンスセンター	H16.1.19-20
田中健太郎(東京大学・助教授)	研究会講演	岡崎コンファレンスセンター	H16.1.19-20
中嶋 敦(慶応義塾大学・教授)	研究会講演	岡崎コンファレンスセンター	H16.1.19-20
福井賢一(東京工業大学・助教授)	研究会講演	岡崎コンファレンスセンター	H16.1.19-20
三浦佳子(名古屋大学・助手)	研究会講演	岡崎コンファレンスセンター	H16.1.19-20
山口 渡 (産業技術総合研究所・研究員)	研究会講演	岡崎コンファレンスセンター	H16.1.19-20
米澤 徹(東京大学・助教授)	研究会講演	岡崎コンファレンスセンター	H16.1.19-20
Ian Robert Butler (University of Wales, Bangor・Dr.)	セミナー	分子科学研究所 魚住研究室	H.18.1.22-24
大江洋平(同志社大学・大学院生)	研究打合せ	分子科学研究所 魚住研究室	H.18.2.16-17
岡本佳男(名古屋大学・教授)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H18.7.2-7
田中克典(大阪大学・教授)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H18.7.2-7
Phil-Hyun Kang (Korea Atomic Energy Research Institute・Dr.)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H18.7.2-7
David E. Bergbreiter (Texas A & M University)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H18.7.2-7
Kuiling Ding (Chinese Academy of Sciences・Prof.)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H18.7.2-7
Santiago V. Luis (Universitat Jaume I・Prof.)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H18.7.2-7
小林 修(東京大学・教授)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H18.7.2-7
Yoon-Sik Lee (Seoul National University・Prof.)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H18.7.2-7
Helma Wennemers (University of Basel・Prof.)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター, 魚住研究室	H18.7.2-7
竹中克彦(長岡技術科学大学・助教授)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H18.7.2-7
上垣外正巳(名古屋大学・教授)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H18.7.2-7
佐藤浩太郎(名古屋大学・Dr.)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H18.7.2-7
Masanao Kawabe (Nippon Steal Chemical Co., Ltd.・Dr.)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H18.7.2-7
Pradeep K. Dhal (Genzyme Corporation・Dr.)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H18.7.2-7
Adah Almutairi (University of California Berkeley・Dr.)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H18.7.2-7
Mariam Al-Ma'deed (Qatar University・Dr.)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H18.7.2-7
Mingchun Li(Huaqiao University・Prof.)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H18.7.2-7

Jean M. J. Frechet (University of California Berkeley・Prof.)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H18.7.2-7
Toshihide Inoue (Toray Industries, Inc.・Mr.)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H18.7.2-7
Ahmed Akelah(Tanta University・Prof.)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H18.7.2-7
Patrick H. Toy (The University of Hong Kong・Prof.)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H18.7.2-7
Fidel Cunill (University of Barcelona・Prof.)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H18.7.2-7
Young-Chang Nho (Korea Atomic Energy Research Institute・Dr.)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H18.7.2-7
Yun Chen (National Cheng Kung University・Prof.)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H18.7.2-7
Dipak Khastgir (RTC,IIT Kharagpur・Prof.)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H18.7.2-7
Kenneth J. Shea (University of California,Irvine・Prof.)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H18.7.2-7
Will G. Skene (University of Montreal・Prof.)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H18.7.2-7
Hideyuki Inagaki (Shizuoka University・Dr.)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H18.7.2-7
X. X. Zhu(University of Montreal・Prof.)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H18.7.2-7
Toshikazu Tanaka (Tokyo Institute of Technology・Prof.)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H18.7.2-7
Anna Jakubiak (Wroclaw University of Technology・ Ms.)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H18.7.2-7
Eiji Yashima(Nagoya University・Prof.)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H18.7.2-7
Peter A. G. Cormack (University of Strathclyde・Dr.)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H18.7.2-7
Widayani Sutrisno (InstitutTeknologi Bandung・Dr.)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H18.7.2-7
Daniel Horak (Institute of Macromolecular Chemistry・ Dr.)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H18.7.2-7
Jun-ichi Kadokawa (Kagoshima University・Prof.)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H18.7.2-7
Harald Stover (McMaster University・Prof.)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H18.7.2-7
Kenji Sugiyama (Tokyo Institute of Technology・Dr.)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H18.7.2-7
Takumi Watanabe (Tokyo Institute of Technology・Mr.)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H18.7.2-7
Kaoru Adachi (Tokyo Institute of Technology・Dr.)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H18.7.2-7
Teruaki Hayakawa (Tokyo Institute of Technology・Dr.)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H18.7.2-7
Shingo Kobayashi (Tokyo Institute of Technology・Mr.)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H18.7.2-7

Hideharu Mori (Yamagata University・Prof.)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H18.7.2-7
Zenat A. Nagieb (National Research Center・Prof.)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H18.7.2-7
G. H. Gibson (University of Greenwich・Dr.)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H18.7.2-7
Akinori Jyo(Kumamoto University・Mr.)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H18.7.2-7
Eri Yoshida (Toyohashi University of Technology・Dr.)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H18.7.2-7
Romuald Bogoczek (Universitu of Economics・Prof.)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H18.7.2-7
Tarek Agag(Tanta University・Dr.)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H18.7.2-7
Yasuhiro Morisaki (Kyoto University・Dr.)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H18.7.2-7
Toshiaki Aoki(Niigata University・Prof.)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H18.7.2-7
Jan Pielichowski (Cracow University of Technology・Prof.)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H18.7.2-7
Kyoko Nozaki (The University of Tokyo・Prof)	学会講演	岡崎コンファレンスセンター	H18.7.2-7
Jaiwook Park(Pohang University of Science and Technology・Prof.)	セミナー	分子科学研究所 魚住研究室	H18.10.4-5
三宅幹夫 (北陸先端科学技術大学・教授)	研究会講演	岡崎コンファレンスセンター	H19.3.19-20
野末泰夫(大阪大学・教授)	研究会講演	岡崎コンファレンスセンター	H19.3.19-20
真庭 豊(首都大学東京・助教授)	研究会講演	岡崎コンファレンスセンター	H19.3.19-20
真島 豊(東京工業大学・助教授)	研究会講演	岡崎コンファレンスセンター	H19.3.19-20
富宅喜代一(神戸大学・教授)	研究会講演	岡崎コンファレンスセンター	H19.3.19-20
藤井幹也(東京大学大学院・D2)	研究会講演	岡崎コンファレンスセンター	H19.3.19-20
三井正明(慶応義塾大学・専任講師)	研究会講演	岡崎コンファレンスセンター	H19.3.19-20
阿知波洋次(首都大学東京・教授)	研究会講演	岡崎コンファレンスセンター	H19.3.19-20
美齊津文典(東北大学大学院・助教授)	研究会講演	岡崎コンファレンスセンター	H19.3.19-20
安松久登(豊田工業大学・助教授)	研究会講演	岡崎コンファレンスセンター	H19.3.19-20
奥村光隆(大阪大学大学院・助教授)	研究会講演	岡崎コンファレンスセンター	H19.3.19-20
古賀健司 (産業技術総合研究所・主任研究員)	研究会講演	岡崎コンファレンスセンター	H19.3.19-20
朝日 剛(大阪大学大学院・助教授)	研究会講演	岡崎コンファレンスセンター	H19.3.19-20
中嶋 敦(慶応義塾大学・教授)	研究会講演	岡崎コンファレンスセンター	H19.3.19-20
太田英俊(京都大学・大学院生)	研究打合せ	分子科学研究所 魚住研究室	H.19.4.4-5
伊藤慎庫(京都大学・大学院生)	研究打合せ	分子科学研究所 魚住研究室	H.19.4.4-5
浜坂 剛(北海道大学・大学院生)	研究打合せ	分子科学研究所 魚住研究室	H.19.5.25-26
Patrick H. Toy (The University of Hong Kong・Prof.)	セミナー	分子科学研究所 魚住研究室	H19.6.7-8
生長幸之助(東京大学・大学院生)	研究打合せ	分子科学研究所 魚住研究室	H.19.7.25-26

Martin Kotora(Charles University・Prof)	セミナー	分子科学研究所 魚住研究室	H19.8.6-9
Chao-Jun Li (McGill University ・ Prof)	セミナー	分子科学研究所 魚住研究室	H20.1.25

6 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内誌0件、国際誌55件) 【JSTがAcknowledgeされているもののみ】
(魚住グループ)

Heiko Hocke, and Yasuhiro Uozumi

“Polymer-Supported 2,2'-Bis(oxazol-2-yl)-1,1'-binaphthyls (boxax): Immobilized Chiral Ligands for Asymmetric Wacker-Type Cyclization”
Synlett, 2049-2053, 2002

Yasuhiro Uozumi, and Tsutomu Kimura

“Heck Reaction in Water with Amphiphilic Resin-Supported Palladium-Phosphine Complexes”
Synlett, 2045-2048, 2002

Heiko Hocke, and Yasuhiro Uozumi

“A Simple Synthetic Approach to Homochiral 6- and 6'-substituted 1,1'-Binaphthyl Derivatives”
Tetrahedron, 59, 619-630, 2003

Yasuhiro Uozumi, and Ryu Nakao

“Catalytic Oxidation of Alcohols in Water under Atmospheric Oxygen by Use of an Amphiphilic Resin-Dispersion of NanoPalladium Catalyst”
Angew. Chem., 115, 204-207, 2003. (Angew. Chem. int., 42, 194-197, 2003)

Yasuhiro Uozumi, and Yukinari Kobayashi

“The Sonogashira Reaction in Water via An Amphiphilic Resin-Supported Palladium-Phosphine Complex Under Copper-Free Conditions”
Heterocycles, 59, 71-74, 2003

Tamio Hayashi, Kaori Yamasaki, Michihiro Mimura, and Yasuhiro Uozumi

“Deuterium-Labeling Studies Establishing Stereochemistry at the Oxypalladation Step in Wacker-Type Oxidative Cyclization of an o-Allylphenol”
J. Am. Chem. Soc. 126, 3036-3037, 2004

Yasuhiro Uozumi, Hirotaka Tanaka, and Kazutaka Shibatomi

“Asymmetric Allylic Amination in Water Catalyzed by an Amphiphilic Resin-Supported Chiral Palladium Complex”
Organic Lett., 6, 281-283, 2004

Kazuhiro Takenaka and Yasuhiro Uozumi

“An N-C-N Pincer Palladium Complex as an Efficient Catalyst Precursor for the Heck Reaction”
Advanced Synthesis & Catalysis, Vol.346, pp.1693, 2004

Heiko Hocke, and Yasuhiro Uozumi

“PS-PEG resin-supported palladium-MOP complexes. Application in asymmetric π -allylic reduction”
Tetrahedron, Vol.60, pp.9297-9306, 2004

Kazuhiro Takenaka, and Yasuhiro Uozumi

“Development of Chiral Pincer Palladium Complexes Bearing a Pyrroloimidazolone Unit. Catalytic Use for Asymmetric Michael Addition”
Organic Letters, Vol. 6, No. 11, pp. 1833-1835, 2004

Yasushi Nakai and Yasuhiro Uozumi

“Cycloisomerization of 1,6-Enynes: Asymmetric Multistep Preparation of a Hydrindane Framework in Water with Polymeric Catalysts”
Organic Letters, Vol.7, No.2, pp.291-293, 2005

Ryu Nakao, Hakjune Rhee, and Yasuhiro Uozumi
“Hydrogenation and Dehalogenation under Aqueous Conditions with an Amphiphilic-Polymer-Supported Nanopalladium Catalyst”
Organic Letters, Vol.7, No.1, pp.163-165, 2005

Yasuhiro Uozumi, and Makoto Kikuchi
“Controlled Monoarylation of Dibromoarenes in Water with a Polymeric Palladium Catalyst”
Synlett, 1775-1778, 2005

Kazuhiro Takenaka, Maki Minakawa, and Yasuhiro Uozumi
“NCN Pincer Palladium Complexes: Their Preparation via a Ligand Introduction Route and Their Catalytic Properties”
J. Am. Chem. Soc., 127, 12273-12281, 2005

Yasuhiro Uozumi, and Masahiro 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

Yoichi M. A. Yamada, and Yasuhiro 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

Takaaki Kubota, Yusuke Sakuma, Kazutaka Shimbo, Masashi Tsuda, Michiko Nakano, Yasuhiro Uozumi and Jun'ichi Kobayashi
“Ampezonol A, a novel polyhydroxyl metabolite from marine dinoflagellate Amphidinium sp.”
Tetrahedron Lett, 47, 4369-437, 2006

Yoichi M. A. Yamada, Yasunari Maeda, and Yasuhiro Uozumi
“Novel 3D Coordination Palladium-Network Complex: A Recyclable Catalyst for Suzuki-Miyaura Reaction”
Org. Lett., 8, 4259-4262, 2006

Yasuhiro Uozumi, Toshimasa Suzuka, Ray Kawade, and Hiroe Takenaka
“ π -Allylic Azidation in Water with an Amphiphilic Resin-Supported Palladium-Phosphine Complex”
Synlett, 2109-2113, 2006

Tsutomu Kimura and Yasuhiro Uozumi
“PCP Pincer Palladium Complexes and Their Catalytic Properties: Synthesis via the Electrophilic Ligand Introduction Route”
Organometallics, 25, 4883-4887, 2006

Yukinari Kobayashi, Daiki Tanaka, Hiroshi Danjo and Yasuhiro Uozumi
“A Combinatorial Approach to Heterogeneous Asymmetric Aquacatalysis with Amphiphilic Polymer-Supported Chiral Phosphine-Palladium Complexes”
Adv. Synth. Catal., 348, 1561-1566, 2006

Yasuhiro Uozumi and Toshimasa Suzuka
“ π -Allylic C1-Substitution in Water with Nitromethane Using Amphiphilic Resin-Supported Palladium Complexes”
J. Org. Chem., 71, 8644-8646, 2006

Yasushi Nakai, Tsutomu Kimura, Yasuhiro Uozumi
“Alkylative Cyclization of 1,6-Enynes in Water with an Amphiphilic Resin-Supported Palladium Catalyst”
Synlett, 3065-3068, 2006

Yasuhiro Uozumi, Yoichi M. A. Yamada, Tomohiko Beppu, Naoshi Fukuyama, Masaharu Ueno and Takehiko Kitamori
“Instantaneous Carbon-Carbon Bond Formation Using a Microchannel Reactor with a Catalytic Membrane”
J. Am. Chem. Soc., 128, 15994-15995, 2006

Yoichi M. A. Yamada, Takayasu Arakawa, Heiko Hocke, Yasuhiro Uozumi
“A Nanoplatinum Catalyst for Aerobic Oxidation of Alcohols in Water”
Angew. Chem. Int. Ed., 46, 704-706, 2007

Yasuhiro Uozumi, Ryu Nakao and Hakjune Rhee
“Development of an amphiphilic resin-dispersion of nanopalladium catalyst: Design, preparation, and its use in aquacatalytic hydrodechlorination and aerobic oxidation”
J. Organomet. Chem., 692, 420-427, 2007

Yasuhiro Uozumi
“Asymmetric Allylic Substitution of Cycloalkenyl Esters in Water with an Amphiphilic Resin-Supported Chiral Palladium Complex”
Pure Appl. Chem., 2007

Masahiro Kimura and Yasuhiro Uozumi
“Development of New P-Chiral Phosphorodiamidite Ligands Having a Pyrrolo[1,2-c]diazaphosphol-1-one Unit and Their Application to Regio- and Enantioselective Iridium-Catalyzed Allylic Etherification”
J. Org. Chem., 72, 707-714, 2007

Yoichi M. A. Yamada, Haiqing Guo and Yasuhiro Uozumi
“Tightly Convuluted Polymeric Phosphotungstate Catalyst: An Oxidative Cyclization of Alkenols and Alkenoic Acids”
Org.Lett., 9, 1501-1504, 2007

Maki Minakawa, Kazuhiro Takenaka, and Yasuhiro Uozumi
“Pd Pincer Complex as a Probe To Index the Coordination Ability of Various Ligands”
Eur. J. Inorg. Chem., 1629-1631, 2007

Yoichi M. A. Yamada and Yasuhiro Uozumi
“Development of a convuluted polymeric nanopalladium catalyst: α -alkylation of ketones and ring-opening alkylation of cyclic 1,3-diketones with primary alcohols”
Tetrahedron, 63, 8492-8498, 2007

Yasuhiro Uozumi
“Asymmetric Allylic Substitution of cycloalkenyl esters in water with an amphiphilic resin-supported chiral palladium complex”
Pure Appl. Chem, 79, 1481-1489, 2007

(佃グループ)

Yuichi Negishi, Takasugi Y, Sato S, Yao H, Kimura K, Tatsuya Tsukuda
“Magic-Numbered Aun Clusters Protected by Glutathione Monolayers (n=18, 21, 25, 28, 32, 39): Isolation and Spectroscopic Characterization”
J. Am. Chem. Soc., 126, 6518-6519, 2004

Hiroki Tsunoyama, Hidehiro Sakurai, Ichikuni N, Yuichi Negishi, Tatsuya Tsukuda
“Colloidal Gold Nanoparticles as Catalyst for Carbon-Carbon Bond Formation: Application to Aerobic Homocoupling of Phynylboronic Acid in Water”
Langmuir, 20, 11293-11296, 2004

Hiroki Tsunoyama, Hidehiro Sakurai, Yuichi Negishi, Tatsuya Tsukuda
“Size-specific Catalytic Activity of Polymer-stabilized Gold Nanoclusters for Aerobic Alcohol Oxidation in Water”
J. Am. Chem. Soc., 127, 9374-9375, 2005

Yuichi Negishi, Nobusada, K Tatsuya Tsukuda
“Glutathione-Protected Gold Clusters Revisited: Bridging the Gap between Gold(I)-Thiolate Complexes and Thiolate-Protected Gold Nanocrystals”
J. Am. Chem. Soc., 127, 5261-5270, 2005

Hidehiro Sakurai, Hiroki Tsunoyama, Tatsuya Tsukuda
“Aerobic Oxidation Catalyzed by Gold Nanocluster as a Quasi-homogeneous Catalyst: Generation of Hydrogen Peroxide using Ammonium Formate”
Trans. MRS–J, 31, 521-524, 2006

Hiroki Tsunoyama, Yuichi Negishi, Tatsuya Tsukuda
“Chromatographic Isolation of “Missing” Au₅₅ Clusters Protected by Alkanethiolates”
J. Am. Chem. Soc., 128, 6036-6037, 2006

Yasushi Yanagimoto, Yuichi Negishi, Hisahi Fujihara, H, Tatsuya Tsukuda
“Chiroptical Activity of BINAP-stabilized Undecagold Clusters”
J. Phys. Chem. B, 110, 11611-11614, 2006

Yuichi Negishi, Takasugi, Y, Sato, S, Yao H, Kimura, K, Tatsuya Tsukuda
“Kinetic Stabilization of Growing Gold Clusters by Passivation with Thiolates”
J. Phys. Chem. B, 110, 12218-12221, 2006

Hiroki Tsunoyama, Hidehiro Sakurai, Tatsuya Tsukuda
“Size Effect in Aerobic Alcohol Oxidation Catalyzed by Gold Clusters Dispersed in Water”
Chem. Phys. Lett., 429, 528-532, 2006

Hidehiro Sakurai, Hiroki Tsunoyama, Tatsuya Tsukuda
“Oxidative Homo-Coupling of Potassium Aryltrifluoroborates Catalyzed by Gold Nanocluster under Aerobic Conditions”
J. Organomet. Chem., 692, 368-374, 2007

Hiroki Tsunoyama, Tatsuya Tsukuda, Hidehiro Sakurai
“Synthetic Application of PVP-Stabilized Au Nanocluster Catalyst to Aerobic Oxidation of Alcohols in Aqueous Solution under Ambient Conditions”
Chem. Lett., 36, 212-213, 2007

Hiroki Tsunoyama, Nichut, P, Yuichi Negishi, Al-Shamery K, Matsumoto Y, Tatsuya Tsukuda
“Formation of Alkanethiolate-Protected Gold Clusters with Unprecedented Core Sizes in the Thiolation of Polymer-Stabilized Gold Clusters”
J. Phys. Chem. C, 111, 4153-4158, 2007

Nirmalya K. Chaki, Hiroki Tsunoyama, Yuichi Negishi, Hidehiro Sakurai, Tatsuya Tsukuda
“Effect of Ag-Doping on Catalytic Activity of PVP-Stabilized Au Clusters in Aerobic Oxidation of Alcohol”
J. Phys. Chem. C, 111, 4885-4888, 2007

Yukatsu Shichibu, Yuichi Negishi, Hiroki Tsunoyama, Kanehara. M, Teranishi.T, Tatsuya Tsukuda
“Extremely High Stability of Glutathionate-Protected Au₂₅ Clusters against Core Etching”
Small, 3, 835-839, 2007

Ikuyo Kamiya, Hiroki Tsunoyama, Tatsuya Tsukuda, Hidehiro Sakurai,
“Lewis Acidic Character of Zero-Valent Gold Nanoclusters under Aerobic Conditions: Intramolecular Hydroalkoxylation of Alkenes”
Chem. Lett., 36, 646-647, 2007

Ikeda.K, Kobayashi, Yuichi Negishi, Seto M, Iwasa.T, Nobusada. K, Tatsuya Tsukuda, Kojima. N.
“Thiolate-Induced Structural Reconstruction of Gold Clusters Probed by ¹⁹⁷Au Mössbauer Spectroscopy”
J. Am. Chem. Soc. 129, 7230-7231, 2007

Yuichi Negishi, Nirmalya K. Chaki, Yukatsu Shichibu, Whetten R. L., Tatsuya Tsukuda
“Origin of Magic Stability of Thiolated Gold Clusters: a Case Study on Au₂₅(SC₆H₁₃)₁₈”
J. Am. Chem. Soc. 129, 11322-11323, 2007.

Matsumoto T, Nickut P, Sawada T, Hiroki Tsunoyama, Watanabe K, Tatsuya Tsukuda, Al-Shamery K, Matsumoto Y
“Deposition and Fabrication of Alkanethiolate Gold Nanocluster Film on TiO₂ (110) and the Effects of Plasma Etching”
Surf. Sci., 601, 5121-5126, 2007.

Matsumoto T, Nickut P, Hiroki Tsunoyama, Watanabe K, Tatsuya Tsukuda, Al-Shamery K, Matsumoto
“Thermal and Photochemical Reactivity of Oxygen Atoms on Gold Nanocluster Surfaces”
Surf. Sci., 601, 5226-5231, 2007.

Yukatsu Shichibu, Yuichi Negishi, Takahito Watanabe, Nirmalya K. Chaki, Hiroyuki Kawaguchi, Tatsuya Tsukuda
“Bicosahedral Gold Clusters [Au₂₅(PPh₃)₁₀(SC_nH_{2n+1})₅Cl₂]²⁺ (n=2-18): a Stepping Stone to Cluster-Assembled Materials”
J. Phys. Chem. C 111, 7845-7847, 2007

M. Imamura, T. Miyashita, A. Tanaka, H. Yasuda, Y. Negishi, T. Tsukuda
“Electronic Structure of Dendrimer-Encapsulated Au Nanocluster”
Eur. Phys. J. D 43, 233-236, 2007

Surojit Pande, Sujit Kumar Ghosh, Snigdhamayee Praharaj, Sudipa Panigrahi, Soumen Basu, Subhra Jana, Anjali Pal, Tatsuya Tsukuda, Tarasankar Pal
“Synthesis of Normal and Inverted Gold-Silver Core-Shell Architectures in β-Cyclodextrin and their Application in SERS”
J. Phys. Chem. C 111, 10806-10813, 2007

Shokyoku Kanaoka, Naoto Yagi, Yukiko Fukuyama, Sadahito Aoshima, Hironori Tsunoyama, Tatsuya Tsukuda, Hidehiro Sakurai
“Thermosensitive Gold Nanoclusters Stabilized by Well-Defined Vinyl Ester Star Polymers: Reusable and Durable Catalysts for Aerobic Alcohol Oxidation”
J. Am. Chem. Soc. 129, 12060-12061, 2007

J. Am. Chem. Soc. 129, 12060-12061, 2007

(小江グループ)

Ogo Seiji, Uehara, Keiji, Abura, Tsutomu, Watanabe, Yoshihito, and Fukuzumi, Shunichi
“pH-Selective Synthesis and Structures of Alkynyl, Acyl, and Ketonyl Intermediates in anti-Markovnikov and Markovnikov Hydrations of a Terminal Alkyne with a Water-Soluble Iridium Aqua Complex in Water”

J. Am. Chem. Soc. 126, 16520-16527, 2004

Ogo Seiji, Uehara Keiji, Abura Tsutomu, and Fukuzumi Shunichi
“pH-Dependent Chemoselective Synthesis of α -Amino Acids. Reductive Amination of α -Keto Acids with Ammonia Catalyzed by Acid-Stable Iridium Hydride Complexes in Water”

J. Am. Chem. Soc. 126, 3020-3021, 2004

Kure Bunsho, Ogo Seiji, Inoki Daisuke, Nakai Hidetaka, Isobe Kiyoshi, and Fukuzumi Shunichi

“Synthesis and Crystal Structure of an Open Capsule-Type Octanuclear Heterometallic Sulfide Cluster with a Linked Incomplete Double Cubane Framework without an Intramolecular Inversion Center”

J. Am. Chem. Soc. 127, 14366-14374, 2005

Ogo Seiji, Nishida Hiromi, Murata Yusuke, Hayashi Hideki, and Fukuzumi Shunichi,
“Aqueous Transformation of a Metal Diformate to a Metal Dihydride Carbonyl Complex Accompanied by H₂ Evolution from the Formate Ligands”

Organometallics, 24, 4816-4823, 2005

Ogo Seiji, Takebe Yoshitaka, Uehara Keiji, Yamazaki Takayuki, Nakai Hidetaka Watanabe Yoshihito, and Fukuzumi Shunichi

“pH-Dependent C-C Coupling Reactions Catalyzed by Water-Soluble Palladacycle Aqua Catalysts in Water”

Organometallics, 25, 331-338, 2006 [ACS, 2006 Most-Cited Article]

Ogo Seiji, Kabe Ryota, Hayashi Hideki, Harada Ryosuke, Fukuzumi Shunichi.

“Mechanistic investigation of CO₂ hydrogenation by Ru(II) and Ir(III) aqua complexes under acidic conditions: two catalytic systems differing in the nature of the rate determining step”

Dalton Trans, 4657-4663, 2006[Cover Picture]

Uehara Keiji, Fukuzumi Shunichi, Ogo Seiji

“Synthesis and Crystal Structure of a New Water-Soluble Sulfur-Containing Palladacyclic Diaqua Complex”

J. Organomet. Chem. 692, 499-504, 2007

Ogo Seiji, Kabe Ryota, Uehara Keiji, Kure Bunsho, Nishimura Takashi, Menon Saija C., Harada Ryosuke, Fukuzumi Shunichi, Higuchi Yoshiki, Ohhara Takashi, Tamada Taro, Kuroki Ryota

“A Dinuclear Ni(μ -H)Ru Complex Derived from H₂”

Science, 316, 585-587, 2007

Bunsho Kure, Shunichi Fukuzumi, and Seiji Ogo

“A New Water-soluble and Acid-stable Dinuclear Organoiridium Dinitrate Complex”

Chemistry Letters, 36, 1468 – 1469, 2007

(2)その他の著作物 (総説、書籍など)

(魚住グループ)

Yasuhiro Uozumi

“Palladium Catalysis in Water: Design, Preparation, and Use of Amphiphilic Resin-Supported Palladium-Phosphine Complexes”

J. Synth. Org. Chem., Jpn., 60, 1063-1068, 2002

魚住泰広

“不斉工程開発へのコンビナトリアルアプローチ”

先端科学シリーズ 有機金属/キラル/触媒/高分子 日本化学会編

丸善株式会社, 99-105, 2003

魚住泰広

“水中機能性固定化パラジウム錯体触媒反応”

ファルマシア, 39, 647-649, 2003

魚住泰広

“錯体触媒反応における近年のブレイクスルー”

先端科学シリーズ 海洋天然物/錯体/コンビナトリアル/全合成

日本化学会編, 93-98, 2003

Yasuhiko Uozumi

“Recent Progress in Polymeric Palladium Catalysts for Organic Synthesis”

Topics in Current Chemistry, 242, 77-112, 2004

魚住泰広

“Heck反応”

実験化学講座(第5版), 18, 381-393, 2004

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”

触媒学会, 47, 550-555, 2005

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:固定化と高機能化”

科学フロンティア(16)チャンピオンレコードをもつ金属錯体最前線 新しい機能性錯体の構築に向けて, 155-163, 2006

魚住泰広

“ピンサー型錯体触媒の新展開”

ファインケミカル, シーエムシー出版, 36, 6, 49-57, 2007

魚住泰広

“両親媒性高分子触媒を用いる水中での有機合成”

固定化触媒のルネッサンス, シーエムシー出版, 22-38, 2007

(佃グループ)

佃 達哉

“表面修飾された金属ナノクラスターの科学的調整法と機能”

ナノマテリアルハンドブック, NTS, 320-324, 2005

佃達哉、角山寛規、柳本泰、根岸雄一

“チオール保護金クラスターの精密合成:サイズ特異的な構造・物性の解明に向けて”

ナノ学会会報, 4, 53-58, 2006

佃 達哉

“有機保護金ナノクラスターのサイズ特異的な物性と機能”

Electrochemistry, 74, 346-350, 2006

Tatsuya Tsukuda, Hiroki Tsunoyama, Yukatsu Negishi

“Systematic Synthesis of Monolayer-Protected Gold Clusters with Well-Defined Chemical Compositions” in “Metal nanoclusters in catalysis and materials science: the issue of size-control” Corain, B., Schmid, G., Toshima, N. Eds

Elsevier Science: pp. 385-394.

(3)学会発表(国際学会及び主要な国内学会発表)【JSTがAcknowledgeされているもののみ】

① 招待講演 (国内会議 36 件、国際会議 29 件)

(魚住グループ)

魚住泰広

完全水系メディア中での固相パラジウム触媒反応

日本薬学会 第 123 年会

長崎 2003 年 3 月 27 日 27(F)1645

魚住泰広

Organic Transformations in Water with Amphiphilic Resin-Supported Palladium Catalysts

Basel University

バーゼル(スイス) 2003 年 6 月 27 日

魚住泰広

Development of Amphiphilic Polymer-Supported Palladium-Phosphine Complexes: Catalysts for Green, Safe and High-Throughput Processes

2nd Conference of European Society of Combinatorial Sciences (EuroCombi-2)

コペンハーゲン(デンマーク) 2003 年 7 月 2 日

魚住泰広

Organic Transformations in Water with Amphiphilic Resin-Supported Palladium Catalysts

21st Century COE International Symposium on Nano-future Catalysis

Tokyo University of Agriculture and Technology

東京 2003 年 8 月 6 日

魚住泰広

Totally Green and Risk-Free Process in Water Using Amphiphilic Resin-Supported Palladium Catalysts

科学技術振興機構 研究領域:「環境保全のためのナノ構造制御触媒と新材料の創製」H15 年度 領域研究発表会

東京 2003 年 12 月 5 日

魚住泰広

Aquacatalysis with Amphiphilic Resin-Supported Palladium-Complexes

大阪大学産業科学研究所 21 世紀 COE プログラム「新産業創造指向インターナノサイエンス」Second 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on

Inter-Nanoscience" 7th SANKEN International Symposium on "Hybridization of Chemistry, Biology, and Material Science-Perspectives in Nanoscience",

大阪 2004 年 1 月 13 日

魚住泰広

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
科学技術振興機構 ナノテクノロジー分野別バーチャルラボ 全体発表会
東京 2004年2月18日

魚住泰広

不斉触媒の固定化
日本化学会, 実力養成化学講座: 第2回「キラル化学-不斉合成」研修コース
東京 2004年6月5日

Yasuhiro Uozumi

Development of Heterogeneous Aquacatalysis toward Ideal Organic Synthesis
Shanghai Institute of Organic Chemistry
上海(中国) 2004年10月27日

Yasuhiro Uozumi

Development of Heterogeneous Aquacatalysis toward Ideal Organic Synthesis
Pekin University
北京(中国) 2004年10月29日

魚住泰広

低環境負荷を実現する両親媒性ポリマー担持触媒による水中での有機合成
科学技術振興機構, 公開シンポジウム「環境保全のためのナノ構造制御触媒及び新材料の創製」
東京 2004年11月26日

Yasuhiro Uozumi

Development of Heterogeneous Aquacatalysis toward Ideal Organic Synthesis
科学技術振興機構, symposium on “New-Generation Catalysts for New-Generation Synthesis”,
福岡 2005年1月18日

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
産業化学研究所附属産業化学ナノテクノロジーセンター「ナノ超分子触媒の将来展望」
大阪 2005年2月7日

Yasuhiro Uozumi

Heterogeneous Aquacatalysis with Amphiphilic Resin-Supported Palladium Complexes
9th Annual Green Chemistry and Engineering Conference
Washington DC(米国) 2005年6月1日

Yasuhiro Uozumi

Heterogeneous Aquacatalysis with Amphiphilic Resin-Supported Palladium Complexes
2nd International Conference on Green and Sustainable Chemistry
Washington DC(米国) 2005年6月1日

魚住泰広

Heterogeneous Aquacatalysis toward Ideal Organic Synthesis
有機合成夏季セミナー「明日の有機合成化学」

大阪 2005 年 9 月 29 日～30 日

Yasuhiro Uozumi
Asymmetric Heterogeneous Aquacatalysis toward Ideal Organic Synthesis
The Third International Symposium on Integrated Synthesis 2005
大阪 2005 年 9 月 30 日

Yasuhiro Uozumi
Heterogeneous Aquacatalysis toward Ideal Organic Synthesis
Department Lecture
Hong Kong University(香港) 2005 年 10 月 12 日

Yasuhiro Uozumi
Heterogeneous Aquacatalysis toward Ideal Organic Synthesis
Department Lecture
Chinese University of Hong Kong(香港) 2005 年 10 月 13 日

Yasuhiro Uozumi
Aquacatalysis with Polymeric Palladium Complexes toward Ideal Organic Synthesis
The International Symposium on Dynamic Complexes
仙台 2005 年 10 月 24 日～25 日

Yasuhiro Uozumi
Aquacatalysis with Polymeric Palladium Complexes toward Ideal Organic Synthesis
Joint US-Japan Workshop on Sustainable Chemical Synthesis
Hawaii(米国) 2005 年 12 月 13 日

魚住泰広
Heterogeneous Aquacatalysis with Polymeric Palladium Complexes toward Ideal Organic
Synthesis
第 27 回触媒夏の研修会
箱根 2006 年 8 月 10 日

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「研究成果公开发表(A)」
ものづくり 化学の不思議と夢
一橋記念講堂 2006 年 10 月 14 日～15 日

Yasuhiro Uozumi
Asymmetric Heterogeneous Aquacatalysis Toward Ideal Organic Synthesis
Gratama Workshop 2006
兵庫県淡路市 2006 年 10 月 19 日～21 日

Yasuhiro Uozumi
Asymmetric Heterogeneous Aquacatalysis with Amphiphilic Polymeric Palladium Complexes
Sino-Japanese Symposium on Green Chemical Synthesis
北京(中国) 2006 年 10 月 30 日

Yoichi M. A. Yamada
Preparation of Self-Organized Catalysts and Their Application to
Organic Transformations

Sino-Japanese Symposium on Green Chemical Synthesis

北京(中国) 2006年10月30日

Yasuhiro Uozumi

Heterogeneous Aquacatalytic Organic Reactions with Amphiphilic Polymer-Supported Palladium Complexes and Nanoparticles

上海(中国) 2006年12月5日

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 SeminarXXXIV 「錯体触媒のニューフェーズ」

東京 2006年12月5日

魚住泰広

金属架橋高分子錯体触媒の幾つかの新展開“Several New Aspects of Metal-Crosslinked Polymeric Complex Catalysts”

文部科学省科学研究費補助金 特定領域研究 460

協奏機能触媒 均一・不均一系触媒化学の概念融和による協奏機能触媒の創成

大阪 2006年12月12日

魚住泰広

高分子担持遷移金属触媒の新展開:理想の化学変換を目指して

北海道支部講演会

北海道教育大学函館分校(函館) 2007年1月29日

魚住泰広

Heterogeneous Aquacatalytic Reactions toward Ideal Chemical Process

愛媛大学応用化学科シンポジウム

愛媛大学(松山市) 2007年2月9日

Yasuhiro Uozumi

Heterogeneous Aquacatalytic Organic Reactions with Amphiphilic Polymer-Supported Transition Metal Complexes and Nanoparticles

マックスプランク研究所セミナー

マックスプランク研究所(ミュハイム ドイツ) 2007年2月13日

Yasuhiro Uozumi

Heterogeneous Aquacatalytic Organic Reactions with Amphiphilic Polymer-Supported Transition Metal Complexes and Nanoparticles

ユトレヒト大学化学科セミナー

ユトレヒト大学化学科(ユトレヒト オランダ) 2007年2月15日

Yasuhiro Uozumi

Heterogeneous Aquacatalytic Organic Reactions with Amphiphilic Polymer-Supported Transition Metal Complexes and Nanoparticles

デルフト大学化学科セミナー

デルフト大学化学科(デルフト オランダ) 2007年2月16日

魚住泰広

高分子担持ナノ金属粒子触媒の創製と機能開発

大学共同利用機関連携による新技術説明会

東京 2007 年 3 月 2 日

Yasuhiro Uozumi
Development of Polymeric Catalysts Realizing Fine Chemical Synthesis in Water
GSC-AON2007
東京 2007 年 3 月 7 日

Yasuhiro Uozumi
Heterogeneous Aquacatalytic Organic Reactions with Amphiphilic Polymer-Supported
Transition Metal Complexes and Nanoparticles
カールスバーグ研究所セミナー
カールスバーグ研究所(コペンハーゲン デンマーク) 2007 年 3 月 13 日

Yasuhiro Uozumi
Heterogeneous Aquacatalytic Organic Reactions with Amphiphilic Polymer-Supported
Transition Metal Complexes and Nanoparticles
チャールズ大学有機化学科セミナー
チャールズ大学有機化学科(プラハ チェコ) 2007 年 3 月 16 日

魚住泰広(分子科学研究所)
シナジスティック機能を発現する遷移金属触媒の開発
第87回春季大会
関西大学(大阪) 2007 年 3 月 26 日

魚住泰広(分子科学研究所)
理想科学プロセスを実現する触媒創製:高機能性不均一触媒の開発研究
第87回春季大会
関西大学(大阪) 2007 年 3 月 26 日

Yasuhiro Uozumi
Heterogeneous aquacatalytic asymmetric synthesis with polymeric palladium complexes
GSC-3 SYMPOSIUM 3rd international Conference on Green and Sustainable Chemistry
デルフト大学化学科(デルフト オランダ) 2007 年 7 月 3 日

山田陽一
Instantaneous Carbon-Carbon Bond Formation Using a Microchannel Reactor with a Catalytic
Membrane
ボトムアップ若手の会 第2回研究会
高エネルギー加速器研究機構(茨城県つくば市) 2007 年 7 月 13 日

山田陽一
微小空間系不均一触媒システムの構築
第2回 Shibasaki セミナー
東京大学大学院薬学系研究科講堂 2007 年 7 月 28 日

山田陽一
自己組織化金属高分子触媒の創製と有機合成化学への応用
大阪大学基礎工学部講演会
大阪大学基礎工学部(大阪府豊中市) 2007 年 8 月 7 日

Yasuhiro Uozumi
Catalyst Immobilization Via Molecular Convolution
China-Japan Joint Symposium on Functional Materials toward Future Catalysts
Lecture Hall of Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences 2008年1月16日

(佃グループ)

Tatsuya Tsukuda
Structures, Stabilities and Reactivities of Size-Selected Gold Clusters Encapsulated in Organic Shells
11th Japan-Korea Joint Symposium on Frontiers in Molecular Science
岡崎 2005年3月15日～7日

佃達哉
有機・金クラスター複合体のサイズ選択的合成と構造・反応性
21世紀COE化学研究所第2回有機元素化学セミナー
京都 2005年3月5日

佃達哉
有機単分子膜保護金属クラスター:魔法数サイズ金クラスターの単離と安定性・電子構造評価
分子構造総合討論会 2004
広島 2004年9月29日

佃達哉
魔法数サイズ金クラスターの単離と構造評価
第52回質量分析総合討論会
名古屋、2004年6月3日

Tatsuya Tsukuda
Structural Evolution from Gold(I)-Thiolate Complex to Thiolate-Protected Gold Clusters
Optical Probes 2005
Bangalore(インド) 2005年1月4日～8日

Tatsuya Tsukuda
Size-Specific Catalytic Activity of Gold Nanoclusters Encapsulated in Organic Shells
Pacifichem, Hawaii(米国) 2005年12月16日

Tatsuya Tsukuda
Isolation and Characterization of Glutathione-Protected Gold Clusters: Evolution from Gold(I)-Thiolated Complexes to Thiolate-Protected Gold Nanocrystals
Pacifichem, Hawaii(米国) 2005年12月20日

根岸雄一
チオール単分子膜で保護された金クラスターの化学組成と安定性・構造」
材料・界面部会共通基盤技術シンポジウム
京都 2006年1月

佃達哉
有機保護金属クラスターの精密系統合成法の開発とサイズ特異的機能の探索
分子科学研究
岡崎 2006年6月2日～3日

佃達哉
水中に分散した金クラスターの空気酸化触媒作用

第 22 回化学反応討論会
岡崎 2006 年 6 月 8 日

佃達哉
チオール保護金クラスターの精密合成—サイズ特異的な構造・物性の解明に向けて—
第 39 回有機金属若手の会夏の学校
京都 2006 年 7 月 11 日～13 日

Tatsuya. Tsukuda
Size-Specific Properties of Monolayer-Protected Gold Clusters
International COE Symposium for Young Scientists on Frontiers of Molecular Science,
東京 2006 年 8 月 25 日～26 日

佃達哉
有機保護金クラスター
1 ナノメートル構造研究会
仙台 2006 年 9 月 27 日

Tatsuya Tsukuda
Aerobic Oxidations Catalyzed by Polymer-Supported Gold Clusters
CREST 環境ナノ触媒領域ワークショップ「グリーン有機合成の最前線」
京都 2006 年 10 月 6 日

Tatsuya Tsukuda
Aerobic Oxidations Catalyzed by Polymer-Supported Gold Clusters
Symposium on Green Chemical Synthesis
北京 2006 年 10 月 30 日

佃達哉
魔法数クラスターAu₂₅の発見と安定性の起源
1 ナノメートル構造研究会
仙台 2007 年 3 月 7 日

角山寛規、N. K. Chaki、根岸雄一、櫻井英博、佃達哉
ポリマー保護金クラスターの空気酸化触媒作用：サイズ効果と反応機構
分子科学研究会
岡崎 2007 年 3 月 20 日

佃達哉
有機保護金クラスターの精密合成とサイズ特異的構造・機能
ナノ学会第五回大会
筑波 2007 年 5 月 21 日～23 日

根岸雄一
チオール保護金クラスターの示すサイズ特異的構造と機能
神戸 VBL セミナー
神戸 2007 年 7 月

佃達哉
配位子保護金クラスターの合成と構造

錯体化学夏の学校
箱根 2007年8月6日～8日

佃達哉
金クラスターのサイズ選択的合成と構造・物性
第一回分子科学討論会
仙台 2007年9月20日

佃達哉
魔法数金クラスターの化学合成と構造・物性評価
日本物理学会第62回年次大会
札幌 2007年9月22日

Tatsuya Tsukuda
Magic Gold Cluster Compounds: Synthesis and Structures
International Conference on Advanced Materials (ICAM2007)
Bangalore(インド) 2007年10月7日～13日

佃達哉
金クラスターのサイズと構造・物性
理学研究流動機構シンポジウム
東京 2007年11月29日

佃達哉
魔法数金クラスター:合成・構造・機能
第18回日本MRS学術シンポジウム
東京 2007年12月9日

佃達哉
有機保護金クラスターのサイズ選択合成と触媒作用
PF研究会「時間分解XAFS研究の動向と展望」
つくば 2008年3月2日

佃達哉
魔法組成配位子保護金クラスターの合成と構造・物性
2008年春季第55回応用物理学会
船橋 2008年3月27日

(小江グループ)
小江誠司
水中H₂の活性化
第56回錯体科学討論会シンポジウム「小分子の活性化新展開」
広島大学東千田キャンパス 2006年9月16日

小江誠司
水素の世界
文部科学省科学研究費補助金「研究成果公開發表(A)」ものづくり化学の不思議と夢
一橋記念講堂(東京) 2006年10月14日

小江誠司
水中で実力を発揮する「合成機能分子」
第2回未来化学創造センターシンポジウム
大阪メルパルク 2007年1月25日

②口頭発表 (国内会議 85 件、国際会議 17 件)

(魚住グループ)

魚住泰広

両親媒性高分子担持遷移金属錯体触媒による水中有機反応

RITE,NEDO RITE 優秀研究企画平成 14 年度研究成果報告会(平 13 年度委託分)

東京 2002 年 11 月 8 日

魚住泰広

高分子担持パラジウム触媒による水中不斉合成

日本化学会 第 39 回 春季年会

西宮 2004 年 3 月 28 日

魚住泰広,竹中和浩

ピロロイミダゾロン骨格を有するキラルピンサー型パラジウム錯体触媒による 2-シアノプロピオン酸エステル類の不斉マイケル付加反応

日本化学会 第 39 回春季年会

西宮 2004 年 3 月 26 日

魚住泰広、中井康司

両親媒性レジン担持 Pd 錯体触媒を用いた水中でのハロゲン化アールの 1,6-エンインへのアルキル化環化反応

日本化学会 第 39 回春季年会

西宮 2004 年 3 月 26 日

魚住泰広、木村将浩

両親媒性レジン担持イリジウム錯体の調製とその水中触媒反応

日本化学会 第 39 回春季年会

西宮 2004 年 3 月 26 日

魚住泰広、酒巻順一郎

高分子担持ナノパラジウム触媒を用いたアリル位空気酸化反応

日本化学会 第 39 回春季年会

西宮 2004 年 3 月 26 日

魚住泰広、皆川真規

イミン配位ピンサー型パラジウム錯体の合成とその触媒機能

日本化学会 第 39 回春季年会

西宮 2004 年 3 月 26 日

Heiko Hocke and Yasuhiro Uozumi

Immobilization of Binaphthyl-Based Catalysts via 6-Position Selective Monofunctionalization

The 4th International Forum on Chemistry of Functional Organic Chemicals (IFOC-4)

東京 2003 年 11 月 17 日

Yasuhiro Uozumi, Kazutaka Shibatomi, Hirotaka Tanaka, and Masahiro Kimura

Catalytic Asymmetric Allylic Substitution in Water with an Amphiphilic Resin-Supported Chiral Palladium Complex

The 4th International Forum on Chemistry of Functional Organic Chemicals (IFOC-4)

東京 2003 年 11 月 17 日

Yasushi Nakai and Yasuhiro Uozumi
Cycloisomerization of 1,6-Enynes in Water with an Amphiphilic Resin-Supported
Palladium Complex
The 4th International Forum on Chemistry of Functional Organic Chemicals (IFOC-4)
東京 2003 年 11 月 17 日

Kazuhiro Takenaka and Yasuhiro Uozumi
Novel Chiral Pincer Palladium Complexes Bearing Pyrroloimidazolone Unit: Design,
Preparation and Synthetic Application
The 4th International Forum on Chemistry of Functional Organic Chemicals (IFOC-4)
東京 2003 年 11 月 17 日

竹中和浩、魚住泰広
Novel Chiral Pincer Palladium Complexes Bearing Pyrroloimidazolone Unit: Design,
Preparation and Synthetic Application
第 50 回有機金属化学討論会
大阪 2003 年 9 月 29 日

中井康司、菊池 淳、魚住泰広
両親媒性レジン担持パラジウム触媒を用いた水中鈴木-宮浦クロスカップリング
Suzuki-Miyaura Cross-Coupling in Water with Amphiphilic Resin-Supported Palladium
Catalysts
JCCF 17th Conference on Combinatorial Chemistry, Japan
神奈川 2003 年 9 月 25 日

竹中和浩、魚住泰広
キラルピンサー型パラジウム錯体の新規合成法の開発とその触媒機能
第 53 回錯体化学討論会
山形 2003 年 9 月 25 日

Kazuhiro Takenaka and Yasuhiro Uozumi
Novel Chiral Pincer Palladium Complexes Bearing Pyrroloimidazolone Unit:
Design, Preparation, and Synthetic Application
14th International Symposium on Homogeneous Catalysis (ISHC-14)
ミュンヘン(ドイツ) 2004 年 7 月 8 日

Yasuhiro Uozumi, Kazutaka Shibatomi, Hirotaka Tanaka, Masahiro Kimura
Catalytic Asymmetric Allylic Substitution in Water with an Amphiphilic
Resin-Supported Chiral Palladium Complex
15th International Conference on Organic Synthesis (ICOS-15)
名古屋 2004 年 8 月 5 日

Maki Minakawa, Kazuhiro Takenaka, and Yasuhiro Uozumi
Ligand Introduction Route: A Novel Synthetic Method for Pincer Complexes
文部科学省 「動的錯体の自在制御化学」国際シンポジウム
名古屋 2005 年 1 月 10 日

荒川孝保、山田陽一、魚住泰広
両親媒性 PS-PEG-NH₂ 担持 Pt ナノ触媒による水中でのアルコールの酸素酸化反応
日本化学会第 85 春季年会
神奈川 2005 年 3 月 28 日

別府朋彦、竹中和浩、魚住泰広
ピロロイミダゾール骨格を有するキラルカルベン配位子の開発
日本化学会第 85 春季年会
神奈川 2005 年 3 月 28 日

木村将浩、魚住泰広
ジアザホスホリジン配位子の合成と不斉アリル位置換反応への応用
日本化学会第 85 春季年会
神奈川 2005 年 3 月 28 日

竹中和浩、魚住泰広
ピロロイミダゾロン骨格を有する新規キラルカルベン配位子の設計と合成
日本化学会第 85 春季年会
神奈川 2005 年 3 月 28 日

皆川真規、竹中和浩、魚住泰広
ピンサー型パラジウム錯体の新規合成方法とその錯体合成経路
日本化学会第 85 春季年会
神奈川 2005 年 3 月 28 日

鈴木俊雅、魚住泰広
ニトロメタンを C1 求核剤とする両親媒性レジン担持不斉 Pd 錯体による水中での触媒的不斉アリル位置換反応
日本化学会第 85 春季年会
神奈川 2005 年 3 月 28 日

郭 海卿、山田陽一、魚住泰広
金属執行型固相触媒の創製とその応用
日本化学会第 85 春季年会
神奈川 2005 年 3 月 28 日

Yasuhiro Uozumi, Kazuhiro Takenaka, and Maki Minakawa
NCN Pincer Palladium Complexes, Their Preparation via Ligand Introduction Route and Catalytic Properties
OMCOS 13
Geneva(スイス) 2005 年 7 月 17 日～21 日

鈴木俊雅、魚住泰広
ニトロメタンを C1 求核剤とする両親媒性レジン担持不斉触媒を用いた水中での不斉アリル位アルキル化反応
第 22 回有機合成化学夏期大学
高山 2005 年 9 月 6 日～8 日

中井康司、魚住泰広
両親媒性レジン担持 Pd 錯体触媒を用いた水中での 1,6-エンインの環化反応による二環性化合物合成
第 22 回有機合成化学夏期大学
高山 2005 年 9 月 6 日～8 日

荒川孝保、山田陽一、魚住泰広
両親媒性 PS-PEG 担持 Pt ナノ触媒による水中でのアルコールの酸素酸化反応
第 22 回有機合成化学夏期大学
高山 2005 年 9 月 6 日～9 月 8 日

別府朋彦、竹中和浩、魚住泰広
ピロロイミダゾール骨格を有するキラルカルベン配位子の開発
第 22 回有機合成化学夏期大学
高山 2005 年 9 月 6 日～9 月 8 日

木村将浩、魚住泰広
ジアザホスホリジン配位子の合成不斉とアリル位置換反応への応用
第 22 回有機合成化学夏期大学
高山 2005 年 9 月 6 日～9 月 8 日

皆川真規、竹中和浩、魚住泰広
ピンサー型パラジウム錯体の新規合成法
第 22 回有機合成化学夏期大学
高山 2005 年 9 月 6 日～9 月 8 日

Maki Minakawa, Kazuhiro Takenaka, and Yasuhiro Uozumi
A Novel Synthetic Method for Pincer Palladium Complexes
第 52 回有機金属化学討論会
同志社大学 2005 年 9 月 15 日～16 日

魚住泰広
ピンサー型パラジウム錯体の新規調製法
創造機能化学第 116 委員会
学士会館 2005 年 10 月 3 日～4 日

Maki Minakawa, Kazuhiro Takenaka, and Yasuhiro Uozumi
NCN Pincer Palladium Complexes, Their Preparation via Ligand Introduction Route and
Catalytic Properties
「動的錯体の自在制御化学」国際シンポジウム
仙台 2005 年 10 月 24 日～10 月 25 日

Maki Minakawa, Kazuhiro Takenaka, and Yasuhiro Uozumi
Novel synthetic method for pincer complexes
Pacifichem 2005
Hawaii(米国) 2005 年 12 月 16 日

Yoichi. M. Yamada, Takayasu Arakawa, H. Hocke, Yasuhiro Uozumi
Amphiphilic resin-dispersion of nanoparticles of platinum (ARP-Pt): A highly active and
versatile catalyst for aerobic oxidation of alcohols in water
Pacifichem 2005
Hawaii(米国) 2005 年 12 月 16 日

Toshimasa Suzuka and Yasuhiro Uozumi
Safety asymmetric π -allylic C1 alkylation with nitromethane in water catalyzed by an
amphiphilic resin-supported chiral palladium complex
Pacifichem 2005
Hawaii(米国) 2005 年 12 月 18 日

Yasuhiro Uozumi, Yasushi Nakai, and Yoichi M. A. Yamada
Immobilization of transition Metal Catalysts: Development of Amphiphilic Polymer-Supported Palladium Complexes and Their Use for Several C-C Bond Forming Reactions
The 4th International Workshop on Micro Chemical Plants
京都 2006年1月26日～27日

山田陽一、魚住泰広
パラジウムナノ粒子高分子触媒の開発とアルキル化への応用
日本化学会第86春季年会
船橋 2006年3月29日

鈴木俊雅、魚住泰広
両親媒性レジン担持 Pd 錯体を用いた水中でのアリールハライドとニトロメタンとのクロスカップリング反応による新規アリールシアニド合成
日本化学会第86春季年会
船橋 2006年3月29日

大高敦、魚住泰広、大橋雅卓、稲垣伸二
メソポーラスベンゼンシリカ担持 Pd 錯体による水中での触媒反応
日本化学会第86春季年会
船橋 2006年3月29日

山田陽一、前多泰成、魚住泰広
遷移金属化合物—ベンゼン環中心トリスホスフィン自己集合錯体の調製とその触媒機能化
日本化学会第86春季年会
船橋 2006年3月28日

木村力、魚住泰広
リガンド導入法による新規ピンサー型パラジウム錯体の合成と性質
日本化学会第86春季年会
船橋 2006年3月30日

皆川真規、魚住泰広
イミン配位ピンサー型パラジウム錯体を用いた配位子能力の評価
日本化学会第86春季年会
船橋 2006年3月30日
荒川孝保、山田陽一、魚住泰広
高分子担持 Pd ナノ粒子触媒による炭素-炭素結合形成反応
日本化学会第86春季年会
船橋 2006年3月29日

別府朋彦、福山尚志、山田陽一、魚住泰広
マイクロチャンネルリアクター内での自己集合錯体膜の調製とその触媒反応への応用
日本化学会第86春季年会
船橋 2006年3月29日

川出 令、鈴木俊雅、魚住泰広
両親媒性レジン担持 Pd 錯体による水中での触媒的アリール位アジド化反応
日本化学会第86春季年会
船橋 2006年3月29日

木村将浩、鈴鹿俊雅、魚住泰広
不斉イミダゾインドールホスフィン二座配位 π -アリルパラジウム中間体の NMR および DFT
計算による研究
日本化学会第 86 春季年会
船橋 2006 年 3 月 29 日

Yoichi M. A. Yamada, Takayasu Arakawa, Yasuhiro Uozumi
Nanoplatinum and Nanopalladium Catalysts Stabilized by Matrix Polymers: Aerobic
Oxidation of Alcohols and α -Alkylation of Ketones with Primary Alcohols
第 53 回有機金属化学討論会
大阪 2006 年 9 月 8 日～9 日

Yasuhiro Uozumi
金属架橋高分子錯体触媒の幾つかの新展開“Several New Aspects of Metal-Crosslinked
Polymeric Complex Catalysts
創造機能化学第 116 委員会 第 1・第 2・第 3 分科会
東京 2007 年 1 月 16 日

魚住泰広
自己集積型高分子金属錯体触媒の創製:マイクロ反応デバイスによる炭素-炭素結合形成
触媒への展開
「環境保全のためのナノ構造制御触媒及び新材料の創製」公開シンポジウム
東京 2007 年 1 月 19 日

大江洋平、魚住泰広
両親媒性レジン(PS-PEG)担持ルテニウム錯体の創製と水中での触媒反応
第 87 春季年会
大阪 2007 年 3 月 26 日

鈴鹿俊雅、魚住泰広
スルフィン酸ナトリウムを求核剤とする両親媒性レジン担持不斉 Pd 錯体による水中での触媒
的不斉アリル位置換反応
第 87 春季年会
大阪 2007 年 3 月 26 日

竹中弘枝、鈴鹿俊雅、魚住泰広
メソ-1,4-ジアセトキシ-2-シクロアルケンを用いた両親媒性レジン担持不斉 Pd 錯体による水
中での触媒的不斉アリル位置換反
第 87 春季年会
大阪 2007 年 3 月 26 日

荒川孝保、山田陽一、魚住泰広
ピロロイミダゾロン-Pd 触媒による不斉鈴木宮浦反応
第 87 春季年会
大阪 2007 年 3 月 26 日

山田陽一、魚住泰広(分子科学研究所)
パラジウムナノ粒子高分子触媒を用いた環境調和反応の開発
第 87 春季年会
大阪 2007 年 3 月 26 日

木村力、魚住泰広(分子科学研究所)
リガンド導入法による Phebox パラジウム錯体の合成
第 87 春季年会
大阪 2007 年 3 月 26 日

魚住泰広
水中での精密化学合成を実現する高分子触媒
高分子同友会勉強会
大阪 2007 年 6 月 12 日

Hiroe Takenaka, Toshimasa Suzuka, and Yasuhiro Uozumi
Catalytic Asymmetric Allylic Substitution of meso-1,4-Diacetoxy-2-Cycloalkene in Water with
a PS-PEG Resin-Supported Chiral Palladium Complex
Asian Conference on Coordination Chemistry
岡崎 2007 年 7 月 30 日

Kazuhiro Takenaka, Maki Minakawa, Tsutomu Kimura, and Yasuhiro Uozumi
Pincer Palladium Complexes: Their preparation and Properties
Asian Conference on Coordination Chemistry
岡崎 2007 年 8 月 1 日

魚住泰広
水中での固定化触媒による化学合成
「ナノテク・未来への挑戦-環境保全・エネルギー高度利用の実現の為に-」合同シンポジウム
横浜 2007 年 11 月 29 日

大江洋平、魚住泰広
両親媒性レジン(PS-PEG)担持ルテニウム錯体を用いた水中でのアリルアルコール類と
アルデヒド類のタンデム異性化-アルドール反応
第 88 回日本化学会春季年会
東京 2008 年 3 月 26 日

松浦豊、荒川孝保、山田陽一、魚住泰広
PS-PEG 担持アルキルホスフィン Pd 触媒による水中での不斉鈴木-宮浦反応
第 88 回日本化学会春季年会
東京 2008 年 3 月 26 日

(佃グループ)
角山寛規、櫻井英博、一國伸之、根岸雄一、佃達哉
ポリマー保護金ナノ粒子による水中触媒作用
第 15 回日本 MRS 学術シンポジウム
東京 2004 年 12 月 23 日

根岸雄一、佃達哉
魔法数サイズ金クラスターの単離と構造評価
第 52 回コロイドと界面討論会
山口 2004 年 9 月

根岸雄一、佃達哉
魔法数サイズ金クラスターの単離と構造評価
第2回ナノ学会
東京 2004年5月9日

角山寛規、櫻井英博、一國伸之、根岸雄一、佃達哉
ポリマー保護金クラスターの水触媒作用:アルコール酸化におけるクラスターサイズ依存性
日本化学会第85回春季年会
神奈川 2005年3月26日

根岸雄一、佃達哉
グルタチオンで修飾された金クラスターの化学組成と安定性・構造
日本化学会第85回春季年会
神奈川 2005年3月27日

角山寛規、櫻井英博、根岸雄一、佃達哉
ポリマー保護金クラスターの水触媒作用:アルコール空気酸化におけるサイズ特異性と反応機構
第58回コロイドおよび界面化学討論会
宇都宮 2005年9月8日

角山寛規、櫻井英博、佃達哉
水中に分散した金クラスターによるアルコール酸化:サイズ効果と反応機構
分子構造総合討論会 2005
船堀 2005年9月27日

櫻井英博、角山寛規、佃達哉
金ナノクラスターを擬均一触媒として用いる空気酸化反応:ギ酸アンモニウムからの過酸化水素生成
第16回MRS-J学術シンポジウム
東京 2005年12月10日

Yuichi Negishi, Hironori Tsunoyama, Tatsuya Tsukuda
Size Selective Synthesis and Catalytic Activities of Gold Clusters Protected by Thiolated β -Cyclodextrin
Pacifichem 2005, Hawaii(米国)、2005年12月16日

根岸雄一、七分勇勝、角山寛規、寺西利治、佃達哉
魔法数金クラスター $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ の発見と安定性の起源
第86日本化学会春季年会
船橋 2006年3月27日

角山寛規、根岸雄一、佃達哉
ゲル浸透クロマトグラムによるチオール保護金クラスターのサイズ評価・分離
第86日本化学会春季年会
船橋 2006年3月27日

七分勇勝、根岸雄一、佃達哉、寺西利治
配位子交換法によるチオール保護 Au_{25} クラスターの選択的合成
第86日本化学会春季年会
船橋 2006年3月27日

柳本泰、藤原尚、根岸雄一、佃達哉、
BINAPにより保護された金 11 量体の光学活性
第 86 日本化学会春季年会
船橋 2006 年 3 月 27 日

Tatsuya Tsukuda
Ligand Exchange Reactions of Glutathione-Protected Gold Clusters Studied by Mass Spectrometry
13th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters (ISSPIC) (Hot topic として)
Goteborg(スウェーデン) 2006 年 7 月 23 日～28 日

Tatsuya Tsukuda
Polymer-Stabilized Gold Clusters as Quasi-Homogeneous Catalysts for Aerobic Oxidation in Water
GOLD2006 (Hot topic として)
Limerick(アイルランド) 2006 年 9 月 3 日～6 日

根岸雄一、七分勇勝、寺西利治、佃達哉
魔法数金クラスター $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ の発見と安定性の起源
分子構造総合討論会 2006
静岡 2006 年 9 月 22 日

角山寛規、根岸雄一、佃達哉
ポリマー保護金クラスターとチオールとの反応による魔法数クラスターの合成
分子構造総合討論会 2006
静岡 2006 年 9 月 22 日

Nirmalya K. Chaki, Hironori Tsunoyama, Yuichi Negishi, Tatsuya Tsukuda
Isolation and Electrochemical Studies of $\text{Au}_{55}:\text{SR}$ Clusters
“Nanoparticles, Electrons, and Protons, 2006 Joint International Meeting of 210th Meeting of The Electrochemical Society and XXI Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, Cancun(メキシコ) 2006 年 10 月 29 日

根岸雄一、七分勇勝、N. K. Chaki、佃達哉
疎水性チオール保護金 25 量体クラスターの化学組成と電荷状態の決定
第 87 日本化学会春季年会
大阪 2007 年 3 月 25 日

七分勇勝、根岸雄一、N. K. Chaki、渡邊孝仁、川口博之、佃達哉
二十面体 Au_{13} を構成単位とする Au_{25} クラスターの合成と構造評価
第 87 日本化学会春季年会
大阪 2007 年 3 月 25 日

角山寛規、櫻井英博、佃達哉
ポリマー保護金クラスターによるサイズ特異的触媒作用: アルコール空気酸化
第 87 日本化学会春季年会
大阪 2007 年 3 月 26 日

N. K. Chaki、角山寛規、根岸雄一、櫻井英博、佃達哉
アルコール空気酸化反応におけるポリマー保護AuクラスターへのAg添加効果
第 87 日本化学会春季年会
大阪 2007 年 3 月 26 日

柳本泰、角山寛規、根岸雄一、佃達哉デンドロンホスフィンで保護された金クラスターのサイ
ズ選択的合成と触媒機能
第 87 日本化学会春季年会
大阪 2007 年 3 月 26 日

根岸雄一、岩佐豪、Nirmalya. K. Chaki、信定克幸、佃達哉
Au₂₅(SR)₁₈クラスターの構造と特異的安定性
第一回分子科学討論会
仙台 2007 年 9 月 20 日

角山寛規、Nirmalya K. Chaki、一國伸之、櫻井英博、佃達哉
PVP 保護金クラスターのサイズ特異的触媒作用:電子状態と活性の相関
第一回分子科学討論会
仙台 2007 年 9 月 20 日

七分勇勝、根岸雄一、渡辺孝仁、N. K. Chaki、川口博之、佃達哉
双二十面体 Au₂₅ クラスターの合成と光学特性
第一回分子科学討論会
仙台 2007 年 9 月 20 日

Tatsuya Tsukuda
Magic gold cluster compounds: synthesis and structures
ICAM
Bangalore 2007 年 10 月 8 日

根岸雄一
有機配位子保護金属クラスターの精密合成法の開発と構造・物性の解明
第 88 回 日本化学会春季年会
東京 2008 年 3 月 28 日

七分勇勝、根岸雄一、佃達哉
グルタチオナート保護 Ag クラスターの選択的合成
第 88 回 日本化学会春季年会
東京 2008 年 3 月 28 日

角山寛規、一國伸之、櫻井英博、佃達哉
ポリマー保護金クラスターのサイズ特異的アルコール酸化触媒作用:電子状態が活性に及
ぼす影響
第 88 回 日本化学会春季年会
東京 2008 年 3 月 29 日

根岸雄一
有機分子保護金クラスターの精密合成と構造・物性
第 88 回 日本化学会春季年会
東京 2008 年 3 月 30 日

(小江グループ)

村田裕輔、小江誠司、福住俊一
ヒドロゲナーゼ機能モデル錯体の合成と反応性
第 55 回錯体化学討論会
新潟 2005 年 9 月 21 日

原田了輔、小江誠司、福住俊一
新規マンガンポルフィリン環状二量体の合成と高原子価マンガン種の生成
第 55 回錯体化学討論会
新潟 2005 年 9 月 21 日

岸貴志、原田了輔、小江誠司、福住俊一
水溶性金属ポルフィリンを触媒、水を酸素源として用いる基質の光酸素化反応
第 55 回錯体化学討論会
新潟 2005 年 9 月 22 日

上原啓嗣、小江誠司、福住俊一
アセチレン化合物からケト酸・アミノ酸化合物へのワンポット合成
日本化学会第 86 春季年会
船橋 2006 年 3 月 27 日

久禮文章、福住俊一、小江誠司
水中で亜リン酸をヒドリド源として用いる新規水溶性ルテニウムヒドリド錯体の合成
日本化学会第 86 春季年会
船橋 2006 年 3 月 28 日

村田裕輔、小江誠司、福住俊一
「水素分子のヘテロリティックな開裂反応」と「水素分子と水分子の間のH/D同位体交換反応」の両方を触媒する水溶性イリジウムアクア錯体
日本化学会第 86 春季年会
船橋 2006 年 3 月 27 日

西村貴史、久禮久禮、小江誠司、福住俊一
[NiFe]ヒドロゲナーゼ機能モデルとしての[NiRu]水酸化物錯体による水素分子のpH選択的ヘテロリティックな活性化とカルボニル化合物の水素化反応
日本化学会第 86 春季年会
船橋 2006 年 3 月 28 日

猪木大輔、小江誠司、福住俊一
N-置換アミノ酸三座配位子を有する新規水溶性ニッケル(II)および白金(II)錯体の合成と構造
日本化学会第 86 春季年会
船橋 2006 年 3 月 30 日

嘉部量太、林秀樹、原田了輔、小江誠司、福住俊一
水中酸性条件下でのCO₂固定における触媒活性種の直接観測と触媒反応機構
日本化学会第 86 春季年会
船橋 2006 年 3 月 27 日

岡田悠登、小江誠司、福住俊一
トリアザシクロノナン配位子を有する水溶性モノカルボニルジヒドリドロジウム触媒を用いたカルボニル化合物の水中水素移動型還元反応
日本化学会第 86 春季年会
船橋 2006 年 3 月 27 日

金光洋修、小江誠司、福住俊一
N、N'-置換アミノ酸五座配位子を有する水溶性 Rh(III)錯体の合成・構造・反応性
日本化学会第 86 春季年会
船橋 2006 年 3 月 27 日

久禮文章、猪木大輔、小江誠司、福住俊一
ルテニウム・ニッケル硫化物錯体を用いた水中・常温・常圧における水素分子の活性化
第56回錯体化学討論会
広島大学 2006 年 9 月 16 日～18 日

久禮文章、猪木大輔、福住俊一、小江誠司
Ni(σ -H)Ru 錯体を用いた H₂/D₂O 同位体交換反応
第87回日本化学会春期年会
近畿大学 2007 年 3 月 25 日～28 日

猪木大輔、久禮文章、小江誠司、樋口芳樹、福住俊一
ヒドロゲナーゼおよびモデル錯体による H₂/D₂O 同位体交換反応
第21回生体機能関連部会
京都大学 2006 年 9 月 28 日～30 日

猪木大輔、久禮文章、福住俊一、小江誠司
Ir(σ -H)(σ -SO₄)Ir 錯体を触媒とする H₂/D₂O 同位体交換反応
第87回日本化学会春期年会
近畿大学 2007 年 3 月 25 日～28 日

嘉部量太、林 秀樹、原田了輔、小江誠司、福住俊一
イリジウムおよびルテニウム錯体を用いた、水中・メタノール中での CO₂ 固定
第56回錯体化学討論会
広島大学 2006 年 9 月 16 日～18 日

小江誠司
小分子の活性化新展開(シンポジウム)
第56回錯体化学討論会
広島大学 2006 年 9 月 16 日～18 日

小江誠司
協奏機能触媒「均一・不均一系触媒の融合:協奏機能」イブニングセッション:生体機能を範とする水中物質変換反応の開発
第87回日本化学会春季年会
近畿大学 2007 年 3 月 25 日～28 日

小江誠司
春季年会特別企画:水中での生物有機金属化学
第87回日本化学会春期年会
近畿大学 2007 年 3 月 25 日～28 日

金光洋修、小江誠司、福住俊一
イリジウム(III)アキア錯体を用いたアルキンカルボン酸エステルの触媒的水和反応
日本化学会第88回春季年会
立教大学 2008/3/29

久禮文章、小江誠司、福住俊一
水溶性 NiRu ヒドリド錯体によるカルボニル化合物の還元
第57回錯体化学討論会
名古屋工業大学 2007年9月25日

(3)ポスター発表 (国内会議 29 件、国際会議 24 件)

(魚住グループ)

魚住 泰広

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

科学技術振興機構 ナノテクノロジー分野別バーチャルラボ 全体発表会

東京 2004 年 2 月 18 日(ポスターセッション)

魚住 泰広

新規ピンサー型不斉パラジウム錯体の設計、調製と触媒的利用

平成 15 年度 日本学術振興会 創造機能化学第 116 委員会 研究調査報告

東京 2004 年 1 月 20 日

魚住泰広、木村将浩

Catalytic Asymmetric Allylic Substitution in Water with an Amphiphilic Resin-Supported Chiral Palladium Complex

科学技術振興機構 研究領域:「環境保全のためのナノ構造制御触媒と新材料の

創製」H15 年度 領域研究発表会

東京 2003 年 12 月 5 日(ポスター)

魚住泰広、竹中和浩

Novel Chiral Pincer Palladium Complexes Bearing Pyrroloimidazolone Unit: Design, Preparation, and Synthetic Application

科学技術振興機構 研究領域:「環境保全のためのナノ構造制御触媒と新材料の

創製」H15 年度 領域研究発表会

東京 2003 年 12 月 5 日(ポスター)

魚住泰広、中井康司

Cycloisomerization of 1,6-Enynes in Water with an Amphiphilic Resin-Supported Palladium Complex

科学技術振興機構 研究領域:「環境保全のためのナノ構造制御触媒と新材料の

創製」H15 年度 領域研究発表会

東京 2003 年 12 月 5 日(ポスター)

竹中和浩、魚住泰広

ピロロイミダゾロン骨格を有する新規キラルピンサー型パラジウム錯体:

設計・合成及び合成的応用

科学技術振興機構、公開シンポジウム「環境保全のためのナノ構造制御触媒及び新材料の創製」

東京 2004 年 11 月 26 日(ポスター)

鈴木俊雄、魚住泰広

ニトロメタンを求核剤とする両親媒性レジン担持不斉 Pd ナノ触媒を用いた水中での不斉アリル位アルキル化反応

科学技術振興機構、公開シンポジウム「環境保全のためのナノ構造制御触媒及び新材料の創製」

東京 2004 年 11 月 26 日(ポスター)

山田陽一、魚住泰広、高橋秀依、池上四郎
金属執行型高分子触媒の創成とその展開
科学技術振興機構、公開シンポジウム「環境保全のためのナノ構造制御触媒及び新材料の
創製」
東京 2004年11月26日(ポスター)

Yoichi M. A. Yamada, Takayasu Arakawa, Yasuhiro Uozumi
International Symposium on Chemistry, Biology and Medicine
Elysium Beach Resort, Paphos, Cyprus 2006年5月28日～6月1日

Yoichi M. A. Yamada, Yasuhiro Uozumi
A Solid-phase Self-organized Catalyst of Nanopalladium with Main-chain Viologen Polymers:
alpha-Alkylation of Ketones with Primary Alcohols
12th International Conference on Polymers and Organic Chemistry 2006
Okazaki, Aichi, 2006年7月2日～7日

Yoichi M. A. Yamada, Takayasu Arakawa, Heiko Hocke, Yasuhiro Uozumi
Amphiphilic Resin-dispersion of Nanoparticles of Platinum (ARP-Pt): a Highly Active and
Versatile Catalyst for Aerobic Oxidation of Alcohols in Water
12th International Conference on Polymers and Organic Chemistry 2006
Okazaki, Aichi, 2006年7月2日～7日

Toshimasa Suzuka and Yasuhiro Uozumi
Cross Coupling Reaction with Nitromethane in Water Catalyzed by Amphiphilic
Resin-Supported Palladium Complexes
12th International Conference on Polymers and Organic Chemistry 2006
Okazaki, Aichi, 2006年7月2日～7日

Toshimasa Suzuka and Yasuhiro Uozumi
Cross Coupling Reaction with Nitromethane in Water Catalyzed by Amphiphilic
Resin-Supported Palladium Complexes
第53回有機金属化学討論会
大阪 2006年9月8日～9日

Yoichi M. A. Yamada, Takayasu Arakawa, Yasuhiro Uozumi
Nanoplatinum and Nanopalladium Catalysts Stabilized by Matrix Polymers: Aerobic
Oxidation of Alcohols and α -Alkylation of Ketones with Primary Alcohols
The Tenth International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry
(IKCOC-10)
京都 2006年11月13日～17日

Toshimasa Suzuka and Yasuhiro Uozumi
Cross Coupling Reaction with Nitromethane in Water Catalyzed by Amphiphilic
Resin-supported Palladium Complexes
The Tenth International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry
(IKCOC-10)
京都 2006年11月13日～17日

Yoichi M. A. Yamada, Takayasu Arakawa, Yasuhiro Uozumi
Nanoplatinum and Nanopalladium Catalysts Stabilized by Matrix Polymers: Aerobic
Oxidation of Alcohols and alpha-Alkylation of Ketones with Primary Alcohols
The 5th International Forum on Chemistry of Functional Organic Chemicals (IFOC-5)
東京 2006年11月19日～20日

Toshimasa Suzuka and Yasuhiro Uozumi
Cross Coupling Reaction with Nitromethane in Water Catalyzed by Amphiphilic Resin-supported Palladium Complexes
The 5th International Forum on Chemistry of Functional Organic Chemicals (IFOC-5)
東京 2006年11月19日～20日

Tsutomu Kimura, Yasuhiro Uozumi
PCP Pincer Palladium Complexes and Their Catalytic Properties: Synthesis via the Electrophilic Ligand Introduction Route
The 5th International Forum on Chemistry of Functional Organic Chemicals (IFOC-5)
東京 2006年11月19日～20日

木村力
リガンド導入法による新規ピンサー型パラジウム錯体の合成と性質
「環境保全のためのナノ構造制御触媒及び新材料の創製」公開シンポジウム
東京 2007年1月19日

大江洋平
両親媒性レジン(PS-PEG)担持 Ru 錯体を用いた水中での触媒反応
「環境保全のためのナノ構造制御触媒及び新材料の創製」公開シンポジウム
東京 2007年1月19日

鈴鹿俊雅
両親媒性レジン担持 Pd錯体を用いた水中でのアリールハライドとニトロメタンとのクロスカップリング反応
「環境保全のためのナノ構造制御触媒及び新材料の創製」公開シンポジウム
東京 2007年1月19日

竹中弘枝
両親媒性レジン担持 Pd錯体による水中での触媒的アリール位アジド化反応
「環境保全のためのナノ構造制御触媒及び新材料の創製」公開シンポジウム
東京 2007年1月19日

山田陽一
高分子担持ナノ Pdの創製とアルコールを求電子剤としたケトンの α アルキル化反応への適用
「環境保全のためのナノ構造制御触媒及び新材料の創製」公開シンポジウム
東京 2007年1月19日

魚住泰広
A Nanoplatinum Catalyst for Aerobic Oxidation of Alcohols in Water
GSC-AON2007
東京 2007年3月8日

大江洋平, 魚住泰広
両親媒性レジン(PS-PEG)担持ルテニウム錯体の創製と水中での触媒反応
第87春季年会
大阪 2007年3月26日

鈴木俊雅, 魚住泰広

スルフィン酸ナトリウムを求核剤とする両親媒性レジン担持不斉 Pd 錯体による水中での触媒的不斉アリル位置換反応

第 87 春季年会

大阪 2007 年 3 月 26 日

Yoichi M. A. Yamada, and Yasuhiro Uozumi

α -Alkylation of Ketones with Primary Alcohols Catalyzed by a Polymeric Nanopalladium Composite

Asian Conference on Coordination Chemistry

岡崎 2007 年 8 月 1 日

Yohei Oe, and Yasuhiro Uozumi

Kharasch Addition Reactions in Water with a PS-PEG Resin-Supported RuComplex

Asian Conference on Coordination Chemistry

岡崎 2007 年 8 月 1 日

Yutaka Matsuura, Takayasu Arakawa, Yoichi M. A. Yamada, and Yasuhiro Uozumi

Catalytic Asymmetric Suzuki-Miyamura Reaction in Water with a Resin-Supported P,N-Chelating Palladium Complex

Asian Conference on Coordination Chemistry

岡崎 2007 年 8 月 1 日

Hiroe Takenaka, Toshimasa Suzuka, and Yasuhiro Uozumi

Catalytic Asymmetric Allylic Substitution of meso-1,4-Diacetoxy-1-Cycloalkene in Water with a PS-PEG Resin-Supported Chiral Palladium Complex

14th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis

奈良 2007 年 8 月 5 日

Yoichi M. A. Yamada, and Yasuhiro Uozumi

α -Alkylation of Ketones with Primary Alcohols Catalyzed by a Polymeric Nanopalladium Composite

14th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis

奈良 2007 年 8 月 5 日

Yohei Oe, and Yasuhiro Uozumi

Kharasch Addition Reactions in Water with a PS-PEG Resin-Supported RuComplex

14th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis

奈良 2007 年 8 月 5 日

Yutaka Matsuura, Takayasu Arakawa, Yoichi M. A. Yamada, and Yasuhiro Uozumi

Catalytic Asymmetric Suzuki-Miyamura Reaction in Water with a Resin-Supported P,N-Chelating Palladium Complex

14th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis

奈良 2007 年 8 月 5 日

Yasuhiro Uozumi, Yoichi M.A. Yamada, Tomohiko Beppu, and Nashi Fukuyama
Instantaneous Organic Transformations Using a Microchannel Reactor with a Catalytic Membrane
14th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis
奈良 2007年8月5日

魚住 泰広
両親媒性高分子担持キラル錯体触媒による水中不斉合成
第56回高分子学会討論会
名古屋 2007年9月20日

Yasuhiro Uozumi, Yoichi M.A. Yamada, Tomohiko Beppu, and Nashi Fukuyama
Instantaneous Organic Transformations Using a Microchannel Reactor with a Catalytic Membrane
2007 Workshop on Organometallic Chemistry
埼玉 2007年11月8日

魚住泰広
Aquacatalytic Asymmetric Allylic Substitution with an Amphiphilic Polymer-Supported Chiral Palladium Complex
「ナノテク・未来への挑戦-環境保全・エネルギー高度利用の実現の為に-」合同シンポジウム
横浜 2007年11月29日

Yohei Oe, Yasuhiro Uozumi
Tandem Isomerization and Aldol Condensation Reactions of Allylic Alcohols with Aldehydes in Water with a PS-PEG
The Winter School of Sokendai/Asian CORE Program
Okazaki 2008年1月24日

Yutaka Matsuura, Takayasu Arakawa, Yoichi M. A. Yamada, Yasuhiro Uozumi
Asymmetric Suzuki-Miyaura Reaction in Water with a PS-PEG-Supported Alkylphosphine Palladium Complexes
The Winter School of Sokendai/Asian CORE Program
Okazaki 2008年1月24日

Yasuhiro Uozumi, Kuiling Ding, Zheng Wang, and Yoichi M. A. Yamada
Development of Self-Organized Metal Complex Catalysts
The 2008 Asian-Core Symposium and Annual Meeting
Daejeon, Korea 2008年3月8日

Yutaka Matsuura, Takayasu Arakawa, Yoichi M. A. Yamada, and Yasuhiro Uozumi
Asymmetric Suzuki-Miyaura Reaction in Water with a PS-PEG-Supported Alkylphosphine Palladium Complex
The 2008 Asian-Core Symposium and Annual Meeting
Daejeon, Korea 2008年3月8日

(佃グループ)

Hironori Tsunoyama, Yuichi Negishi, Tatsuya Tsukuda
Fabrication of langmuir-Blodgett Monolayers of Size-Selected Gold Clusters
International Symposium on Frontier in Materials Design, Synthesis and Measurements
兵庫 2005年3月13日

Yuichi Negishi, Tatsuya Tsukuda
Evolution from Gold(I)-Thiolate Complexes to Thiolate-Protected Gold Clusters
International Symposium on Frontier in Materials Design, Synthesis and Measurements
兵庫 2005年3月13日

Hironori Tsunoyama, Hidehiro Sakurai, Nobuyuki Ichikuni, Yuichi Negishi, Tatsuya Tsukuda
Aerobic Oxidation Reactions Catalyzed by Polymer-Stabilized Gold Clusters
International Symposium on Frontier in Materials Design, Synthesis and Measurements
兵庫 2005年3月13日

角山寛規、櫻井英博、一國伸之、根岸雄一、佃達哉
単分散金ナノ粒子の調製と水中触媒反応
科学技術振興機構公開シンポジウム「環境保全のためのナノ構造制御触媒及び新材料の
創製」
東京 2004年11月26日

根岸雄一、佃達哉
チオール保護金クラスターの精密合成
科学技術振興機構公開シンポジウム「環境保全のためのナノ構造制御触媒及び新材料の
創製」
東京 2004年11月26日

Hironori Tsunoyama, Hidehiro Sakurai, Nobuyuki Ichikuni, Yuichi Negishi, Tatsuya Tsukuda
Aerobic Oxidation Reactions Catalyzed by Colloidal Gold Nanoparticles Dispersed in Water
International Symposium on Nano-Organization and Functions
東京 2004年11月11日

Yuichi Negishi and Tatsuya Tsukuda
Size-selective synthesis of gold clusters protected by thiolate monolayers
International Symposium on Nano-Organization and Functions
東京 2004年11月11日

角山寛規、櫻井英博、一國伸之、根岸雄一、佃達哉
単分散金ナノクラスターの調製と水中触媒作用
分子構造総合討論会 2004
広島 2004年9月27日

Yuichi Negishi, Yoshimitsu Takasugi, Seiichi Sato, Hiroshi Yao, Keisaku Kimura, Tatsuya
Tsukuda
Magic-numbered Gold Clusters Protected by Thiolate Monolayers: Isolation and
Spectroscopic Characterization
12th International Symposium on Small particles and Inorganic Clusters (ISSPIC-12)
南京(中国) 2004年9月8日

Hironori Tsunoyama, Hidehiro Sakurai, Yuichi Negishi, Tatsuya Tsukuda
Preparation and Chemical Properties of Gold Clusters Dispersed in Water
12th International Symposium on Small particles and Inorganic Clusters (ISSPIC-12)
南京(中国) 2004年9月6日

根岸雄一、角山寛規、佃達哉
シクロデキストリンで表面修飾された金クラスターのサイズ選択的調製
ナノ学会第3回大会
仙台 2005年5月8日

角山寛規、櫻井英博、一國伸之、根岸雄一、佃達哉(分子科学研究所)
ポリマー保護金クラスターの水触媒作用:アルコール酸化
ナノ学会第3回大会
仙台 2005年5月9日
角山寛規、櫻井英博、一國伸之、根岸雄一、佃達哉
Aerobic Oxidation of Alcohols Catalyzed by Polymer-Stabilized Metal Nanoclusters Dispersed
in Water: Gold versus Palladium
Pachifichem, Hawaii(米国) 2005年12月17日

根岸雄一、角山寛規、佃達哉
魔法数金クラスターAu₂₅(SR)₁₈:発見と安定性の起源
ナノ学会第4回大会
京都 2006年5月19日

角山 寛規、根岸 雄一、佃達哉
リサイクルゲル浸透クロマトグラフィーによるチオール保護 Au₅₅ クラスターの単離
ナノ学会第4回大会
京都 2006年5月19日

柳本泰、藤原尚、根岸雄一、佃達哉
BINAP 配位子により誘起された金 11 量体の光学活性
ナノ学会第4回大会
京都 2006年5月19日

Tatsuya Tsukuda, Hironori Tsunoyama, Yuichi Negishi
Precision Synthesis of Thiolated Gold Clusters
13th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters (ISSPIC)
Goteborg(スウェーデン) 2006年7月24日

Hironori Tsunoyama, Hidehiro Sakurai, Tatsuya Tsukuda
Aerobic Alcohols Oxidation Catalyzed by Gold Clusters Dispersed in Water: Size Effect
13th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters (ISSPIC)
Goteborg(スウェーデン) 2006年7月24日

Yasushi Yanagimoto, Yuichi Negishi, Hisashi Fujihara, Tatsuya Tsukuda
Chiroptical Activity of BINAP-Stabilized Undecagold Clusters
13th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters (ISSPIC)
Goteborg(スウェーデン) 2006年7月24日

N. K. Chaki, 角山寛規、七分勇勝、根岸雄一、佃達哉
Electrochemical Properties of Au:SR Clusters
分子構造総合討論会 2006
静岡 2006年9月22日

柳本泰、根岸雄一、藤原尚、佃達哉
BINAP 配位子により誘起された金 11 量体の光学活性
分子構造総合討論会 2006
静岡 2006 年 9 月 22 日

角山寛規、N. K. Chaki、櫻井英博、佃達哉
ポリマー保護合金クラスターによる空気酸化触媒作用
2006 年度「環境ナノ触媒」領域公開シンポジウム
東京 2007 年 1 月 19 日

柳本泰、根岸雄一、角山寛規、佃達哉
ホスフィン配位子によって保護された金クラスターのサイズ選択的合成と触媒機能
2006 年度「環境ナノ触媒」領域公開シンポジウム
東京 2007 年 1 月 19 日

Yuichi Negishi, Tatsuya Tsukuda
Precision Synthesis of Gold Clusters Protected by Organic Molecules and Their Size-Specific Properties
Asian CORE Annual meeting
Okazaki 2007 年 3 月

Nirmalya K. Chaki, Hironori Tsunoyama, Yuichi Negishi, Hidehiro Sakurai, Tatsuya Tsukuda
Investigation of the Catalytic Active Site of Polymer-Stabilized Au Clusters by Ag-Doping for Aerobic Alcohol Oxidation
ナノ学会第五回大会
筑波 2007 年 5 月 21 日

角山寛規、櫻井英博、佃達哉
ポリマー保護金クラスターの空気酸化触媒作用:アルコール酸化におけるサイズ効果とその起源
ナノ学会第五回大会
筑波 2007 年 5 月 21 日

七分勇勝、根岸雄一、N. K. Chaki、渡辺孝仁、川口博之、佃達哉
二十面体 Au₁₃ 核を構成単位とする Au₂₅ クラスターの幾何構造と光学特性
ナノ学会第五回大会
筑波 2007 年 5 月 21 日

根岸雄一
魔法組成クラスターAu₂₅(SR)₁₈ の安定性の起源
ナノ学会第五回大会
筑波 2007 年 5 月 21 日

Nirmalya K. Chaki, Yuichi Negishi, Hironori Tsunoyama, Tatsuya Tsukuda
Electrospray Ionization-Mass Spectrometric Study of Alkanethiol-Protected Gold Clusters
第一回分子科学討論会
仙台 2007 年 9 月 19 日

角山寛規、Nirmalya K. Chaki、一國伸之、櫻井英博、佃達哉
ポリマー保護金クラスターによるアルコール酸化触媒作用：活性のサイズ特異性と電子状態
の相関

第 101 回 触媒討論会
東京 2008 年 3 月 29 日

(小江グループ)

Seiji Ogo

Sustainable synthesis of α -amino acids in water

Pacificchem 2005

Hawaii(米国) 2005 年 12 月 18 日

金光洋修、小江誠司、福住俊一

新規イリジウムアセト酢酸エチル錯体の合成と性質

第 57 回錯体化学討論会

名古屋工業大学 2007 年 9 月 25 日

(4)特許出願

①国内出願 (4 件)

1. 超高活性新型 Pincer-Palladium 錯体触媒
魚住泰広、竹中和浩
科学技術振興事業団 出願日平成 15 年 2 月 28 日 特許出願中
2. 高分子担持光学活性ピナフチル型オキサゾリン化合物
Yasuhiro Uozumi、 Heiko Hocke、 Kenzo Sumi
高砂香料工業株式会社
基礎出願 2002 年 11 月 15 日 (2003 年 8 月米国特許出願中)
3. “Au₂₅ クラスターの選択的大量合成方法”
七分勇勝、根岸雄一、佃達哉、寺西利治
筑波大学、2005 年 8 月 12 日、特願番号：2005-234252
4. “アセチレン化合物の水和反応によるケト酸、およびアミノ酸の合成方法”
小江誠司、福住俊一
独立行政法人科学技術振興機構、2005 年 9 月 14 日、出願番号：2005-267461

②海外出願 (3 件)

1. 遷移金属クラスター触媒
魚住泰広、山田陽一
出願人：独立行政法人科学技術振興機構
出願日：2006 年 10 月 11 日
出願番号：PCT/JP2006/320259
2. マイクロリアクター
魚住泰広、山田陽一、福山尚志、別府朋彦、北森武彦、上野雅晴
出願人：独立行政法人科学技術振興機構
出願日：2007 年 2 月 27 日
出願番号：PCT/JP2007/053583
3. アセチレン化合物の水和反応によるケト酸類、およびアミノ酸類の合成方法
小江誠司、福住俊一
出願人：独立行政法人科学技術振興機構
出願日：2006 年 9 月 13 日
出願番号：PCT/JP2006/318199

(5)受賞等

①受賞

(魚住グループ)

山田 陽一

Thime Journal Award 2007, 2007.1

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 2007/3/7

魚住 泰広

平成 18 年度日本化学会学術賞 2007/3/26

山田 陽一

Tetrahedron Most Cited Paper Award 2007/8

(佃グループ)

角山 寛規

2005 Award for Encouragement of Research in Materials Science, The Material Research Society of Japan

根岸 雄一

ナノ学会第 4 回大会、Young Best Presenter Award, 2006.5.21

角山 寛規

ナノ学会第 4 回大会、Young Best Presenter Award, 2006.5.21

佃 達哉

GOLD2006 Best Presentation Award, World Gold Council, 2006.9.6.

根岸 雄一

PCCP Prize, Royal Society of Chemistry, 2007.2. 26.

(小江グループ)

金光 洋修

第 57 回錯体化学討論会ポスター賞受賞

②新聞報道

(佃グループ)

平成 17 年 7 月 6 日

中日新聞:金の超微粒子合成成功-触媒利用に期待

毎日新聞:世界最小の金クラスター-分子研助教授ら合成に成功

(小江グループ)

平成 19 年 4 月 27 日

西日本新聞:人工酵素開発し解析成功「水素分解」解明に期待

日刊工業新聞:水素活性化酵素、九大が化合物合成に成功

③その他

7 研究期間中の主な活動(ワークショップ・シンポジウム等)

年月日	名称	場所	参加人数	概要
2003. 12. 15-18	岡崎コンファレンス 2003 「International symposium on functional clusters and cluster-based nano-material」	岡崎コンファレンスセンター (愛知県岡崎市)	約 200 名	物理学者を中心とする基礎学問的な色彩の強いクラスター研究から、化学者を 中心とする材料化、応用化を指向する研究にいたるまで多岐にわたる最先端の研究成果が発表され、活発な議論が行われた。
2003. 12. 26	超高磁場NMRフォーラム 「ナノサイエンス研究における先端的利用と展望」	岡崎コンファレンスセンター (愛知県岡崎市)	約 150 名	最先端のナノスケールの分子物質研究についての貴重な講演と活発な討議が行われ、今後の研究活動を推進する上で、非常に有意義なフォーラムとなった。
2004. 1. 19-20	分子研研究会 「ナノ反応場におけるサイズ効果」	岡崎コンファレンスセンター (愛知県岡崎市)	約 40 名	比較的小さい研究会であり、様々な視点から活発な議論が繰り広げられ、問題意識を共有することができた。また、ナノ反応場をキーワードとして、若手研究者間の研究ネットワークが構築された。
2007. 3. 19-20	分子科学研究会 「ナノクラスター・ナノ粒子科学の深化-物性、反応性、構造とダイナミクス」	分子科学研究所	約 35 名	クラスターの基礎から応用まで幅広い分野で活躍する研究者を一同に会して、今後の分野の発展に向けた議論を行った。
2006. 7. 2-7	12 th International Conference on Polymers and Organic Chemistry 2006	岡崎コンファレンスセンター (愛知県岡崎市)	約 160 名	高分子の反応、及び反応性高分子の応用、機能性高分子の幅広い研究成果の議論が行われた。高分子と有機化学の接点に焦点を充てたユニークな内容の会議となり、参加者、講演者共に有意義な議論の場となった。
2006. 10. 29	Sino-Japanese Symposium on Green Chemistry Synthesis	中国科学院化学研究所 (北京)	約 80 名	日本及び中国における環境調和型化学合成の開発に関わる基礎及び応用の先端的研究内容を相互に提示、解説、討論することを経て、相互の理解を深めるとともに共同研究や相互補完的な試料・情報交換、さらには人事交流の端緒を見いだす。

8 研究成果の展開

(1) 本研究成果に立脚し、特定領域研究計画班員として「協奏機能触媒」の立案、実施遂行へと展開している(2006-)。また、本成果の発展研究は理化学研究所フロンティア研究システムによって2007年発足の新たなプロジェクト研究課題に選定され、さらなる展開を目差す。

(2) 公的研究資金による産学連携プロジェクト等はないが、すでに具体的に幾つかの民間会社研究所において実用化の検討に入っている。

9 他チームとの活動、効果

(1) 稲垣グループ(豊田中研)との共同研究を実施した。稲垣らが開発した有機-無機ハイブリッドコンポジットを触媒固定化担体として利用する試みであり、現在成果の取りまとめ段階にある。

(2) JST-ERATO の相田プロジェクトとの共同研究を計画し推進する予定である。既に理化学研究所フロンティア研究システムにおいて共同研究実験室を発足させることが決定し、2007年10月より立ち上げに入る。

10 研究成果の今後の貢献について

(1-i) 特に高分子固定化触媒のマイクロ流路内での膜状高分子形成は全く新しい反応でバイスを生み出す可能性を秘めており、次世代の化学工業プロセスを刷新するポテンシャルがある。

(1-ii) 本CREST研究の主軸である水中不均一触媒プロセスの基本コンセプトは今後の化学プロセスの環境調和型転換に一つの選択肢を提供した。

(1-iii) 佃による金ナノクラスターの自在調製手法は関連領域研究者の基本技術となる可能性が高く、一定サイズクラスターの大量合成手法も関連領域に大きな貢献をもたらすだろう。

(2) すでに複数の民間企業から実用化へ向けた共同研究が打診され、幾つかは既に研究開始している。民間企業研究での実用化であり現時点で具体的な内容は公開できないが、例えば両親媒性高分子担持錯体による交差カップリング、両親媒性高分子分散プラチナ粒子触媒による水中酸素酸化に関して実用化指向の検討が開始されている。

11 結び

研究立案段階の初期目的のほとんどは達成され、その立案達成度は80%程度と自己評価している。残りの立案20%(未達成)は、研究途上で立案段階には想定していなかったより興味深い、より意義深い研究展開との「差し換え」であり、(立案を100としたとき)50-60%相当分の立案段階になかった研究成果が達成された。すなわち総計で130-140%の達成度と考えている。

本CREST研究によって得られた成果により、水中不均一触媒、水中機能性ナノ粒子触媒、水中機能性高選択性触媒、などの創製開発の方向性を示すことに成功した。次世代型環境調和型化学変換プロセス実現のための基礎的コンセプト、反応駆動力、触媒設計指針、触媒調製方法論の確立、反応実施の実際、などを確立し報告してきたことで、基礎学術面でのブレークスルーと、化学プロセス開発での実用展開面での立脚点を示したと考えている。研究推進者であった魚住はこれら成果を発展させる場として理化学研究所に新たなラボの創設(分子研ラボに加えての増設)が認められ、さらなる発展への道筋は既についている。また小江は研究期間中に九州大学教授に、佃は研究終了とともに北海道大学教授に各々プロモーションされ新たな独立の研究環境を得るに至っており、今後各自がオリジナリティーに富む発展に邁進することは確信できる。

研究成果が各種受賞となって結実したことからも、達成度の高さと客観的評価や学術的認知度の高さは明白である。

[代表的受賞、表賞、など]

魚住泰広: 日本化学会 学術賞(2007年)

魚住泰広: GSC 文部科学大臣賞(2007年)

山田陽一: Thieme Journal Award(2007年)
山田陽一:Tetrahedron Most Cited Paper Award (2004–2007年)
魚住泰広:触媒的不斉合成領域 被引用率世界15位
佃 達哉:GOLD2006 Best Presentation Award, World Gold Council(2006年)
根岸雄一:ナノ学会第4回大会 Young Best Presenter Award(2006年)
根岸雄一:PCCP Prize, Royal Society of Chemistry(2007年)
角山寛規:ナノ学会第4回大会 Young Best Presenter Award(2006年)

若手研究者の育成面でも大きな成果を上げたことについては、研究に参画した大学院生、博士研究員の公的研究機関への代表的進路ならびに参加研究者のプロモーションを以下に示すことで示したい。

竹中和浩:大阪大学助教
木村 力:岐阜大学助教
菊池 淳:名古屋大学助教
大高 敦:大阪工業大学講師
大江洋平:同志社大学助教
山田陽一:理化学研究所副チームリーダー
小江誠二:九州大学教授
佃 達哉:北海道大学教授

12 自己評価

前項の達成度、受賞・表賞、若手育成、から見て取れる通り、十分な成果が上げられたと自己評価している。基礎となる論文の多くは既に100を越える被引用回数となり、またコアとなる成果の多くは最難関と考えられる第一級の国際学術誌に受理、掲載されていることも、その学術的独創、先駆性、波及効果は客観的にも高く評価されている証左である。