**侯有機金属化学研究室**

主任研究員 侯 召民（D.Eng.）

## (0) 研究分野

分科会：化学

キーワード：重合触媒、不斉触媒、C－H結合官能基化、二酸化炭素固定化、窒素活性化

## (1) 研究背景と研究目標

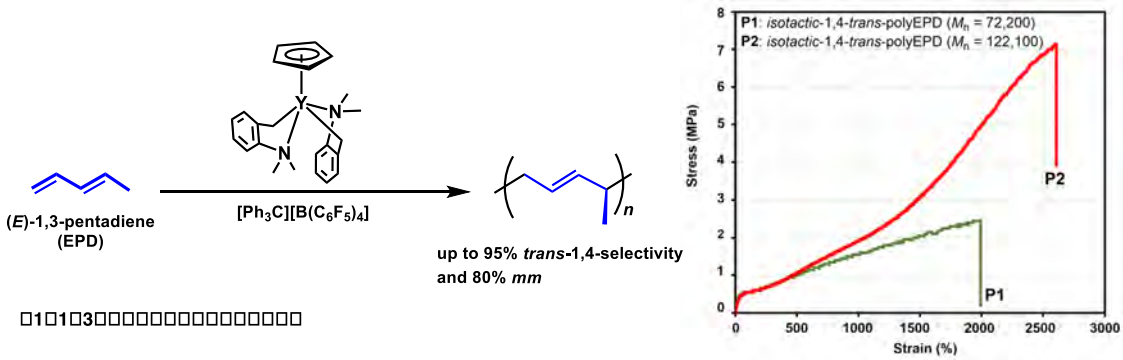
当研究室では、「新触媒」・「新反応」・「新材料」というキーワードを掲げ、有機金属化学の新しいフロンティアーの開拓を通じて、従来では実現困難な新しい物質変換反応や革新的触媒を開発し、物質創製化学の新しい領域を開拓します。具体的には、特異な化学的挙動の発現が期待されながら、これまであまり検討されていなかった有機希土類錯体を始め、新しい配位子を持つ単核金属錯体から特異な協同効果が期待できる同種または異種金属多核錯体まで、各種金属元素の特徴を生かした様々な有機金属錯体について幅広く検討し、構造・組成・機能を明確にした新規錯体触媒の開発を行います。化学結合の自在切断・自在構築を目標に、極性オレフィンと非極性オレフィンの精密共重合、炭素—水素結合の不斉変換、二酸化炭素や窒素などの小分子の活性化を含む、従来の触媒では実現困難な新反応や新機能性材料の創製など、「ものづくり」化学の課題に多方面から統合的に取り組みます。

## (2) 2020年度成果と今後の研究計画（中長期計画2025年度まで）

### (A) 希土類触媒を用いたジエン類の精密重合

ハーフサンドイッチ型イットリウム触媒を用いることにより、1,3-ペンタジエンの1,4-トランス選択的なイソタクチック重合に初めて成功した（図1）。また、DFT計算により、触媒上の配位子とモノマーの立体的な反発によってイソタクチック選択性が発現することを明らかにした。得られたポリマーは、優れたエラストマー物性を示し、伸び率は20倍以上で破断強度は最高で7 MPaに達した。

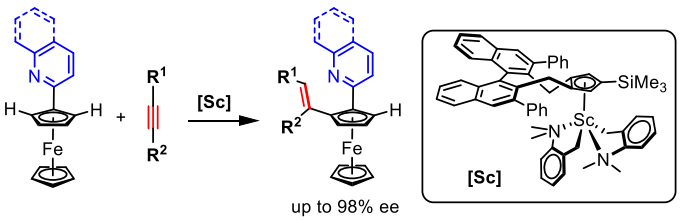
今後も引き続き、独自のデザインに基づいた新規希土類触媒を開発し、従来では実現困難な位置選択性や立体規則性などを示す精密重合反応を開拓し、新規機能性ポリマーの創製を目指す。




□1□1□3□□□□□□□□□□□□□□□□

### (B) 有機金属触媒による炭素—水素結合の活性化を利用した新規有機合成反応の開発

キラルなハーフサンドイッチ型スカンジウム触媒を用いることにより、キノリンまたはピリジンユニットを有するフェロセン類のC–H結合のアルキンへの不斉付加反応を初めて達成し、面不斉を有するアルケニルフェロセン誘導体を高い収率および高い光学純度で得ることに成功した（図2）。得られたフェロセン化合物は、ロジウム触媒を用いたボロン酸の不飽和ケトンへの1,4-付加反応において、優れた不斉補助配位子として機能することが明らかとなった。




□2．□□□□□□□□□□□□□□

さらに、本年の研究ではハーフサンドイッチ型希土類触媒を用いて、希土類金属と配位子の組み合わせや、触媒の立体的・電子的特性を適切に調整することで、キノリン類とさまざまなアルケン類との位置多様性C-Hアルキル化反応を初めて実現した（図3）。さらに、この位置多様性アルケニル化を利用して、キノリン類と2種類のアルケンとの位置特異的なジアルキル化を連続的に行うことにも成功した。DFT計算では、2-フェニルキノリンのC8位と2-フェニル置換基のオルト位の双方においてC-H活性化が可能であり、これら2種のC-H活性化生成物は、もう一

分子のキノリンが配位して進行するC-H活性化を経て相互変換可能であることを明らかとした。C-Hアルキル化反応の位置選択性は、最初のC-H活性化の位置選択性だけでなく、2種のC-H活性化生成物の相互変換におけるエネルギー障壁や、その後のアルケン挿入過程におけるエネルギー障壁や立体的・電子的な影響にも支配されることも示した。本研究は、多様なキノリン誘導体を選択的に合成するための効率的な手法を示したのみならず、キノリン類のC-H活性化と変換反応に関して新しい知見を提示し、より効率的、選択的な反応や、従来とは補完的な触媒の設計に有用と期待される。今後も、独自の希土類錯体触媒を用いて、その高いC-H結合活性化特性やヘテロ原子とのユニークな相互作用、多重結合挿入活性などを活用した新しい有機合成反応の開発を進める。

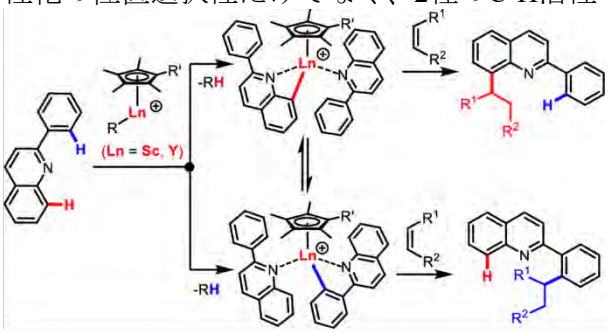



**図 3. キノリン類の位置多様性C-Hアルキル化反応**

(C) NHC銅触媒の特色を活用した新規有機合成反応の開発

不飽和C-C結合に触媒的に複数の官能基などを導入する多官能基化反応は、高度に官能基化された有機化合物を直裁的かつ効率的に合成する有用な手法である。有機ホウ素化合物やニトリルは、様々な機能性分子の合成中間体として多用されることから、アレンなどの炭化水素のC=C二重結合に、ボリル基とシアノ基を位置及び立体選択的に同時に導入する反応は非常に重要と考えられる。今回、キラルなN-ヘテロサイクリックカルベン(NHC)配位子をもつ銅触媒を用いて、アレンの化学的、位置的、エナンチオ選択的シアノホウ素化反応の開発に成功した（図4）。この反応では、キラルなNHC配位子の置換基の影響を系統的に調べ、ナフタレン部位のC2およびC6にイソプロピル基を導入したNHC配位子を用いることで、高いエナンチオ選択性を達成した。本手法は官能基許容性が高く、様々なアレン類が利用可能であり、種々の化合物に有用可能なβ-ボリルアリルニトリルを光学的に純粋な形で合成可能である。本研究では、関連するNHC-Cu錯体を用いた化学量論的な反応やDFT計算により、詳細な反応機構の解明もおこなった。特に、DFT計算においては、ボリル銅化ステップの遷移状態の安定性が反応の位置選択性を支配していることや、エナンチオ選択性がキラルNHC配位子の立体効果によって制御されていることが明らかとなった。今後は、計算化学や機械学習も利用することで独自のNHC配位子の設計・合成をおこない、さらなる新規不斉反応の開発を進める。

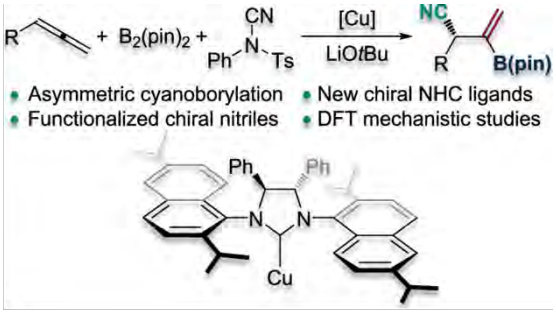
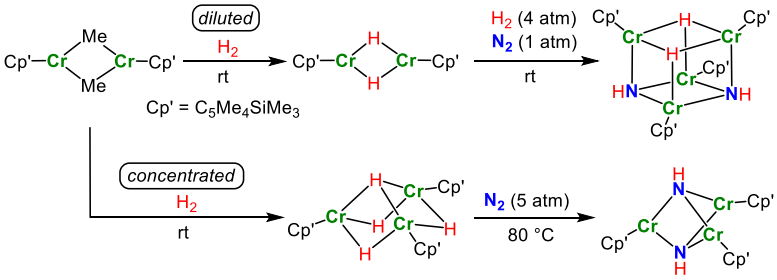



**図 4. アレン類の不斉シアノホウ素化反応**

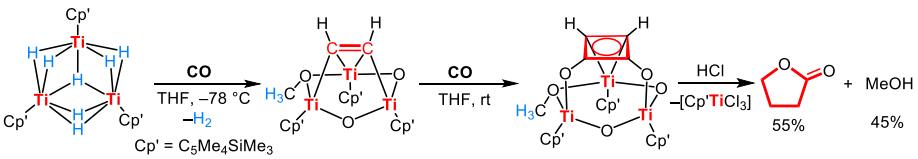
(D) ヒドリドクラスターを用いた小分子の活性化と変換反応

嵩高い$C_5Me_4SiMe_3$基を配位子とする二核、三核クロムヒドリドクラスターの合成に成功し、それらが窒素分子を特殊な還元剤やプロトン源なしで温和な条件で切断・水素化することを見いだした(図5)。速度論的考察やDFT計算により、窒素分子の活性化プロセスは、以前報告した三核チタンヒドリドクラスターと窒素分子との反応のプロセスと非常に似ているが、本反応では、反応の律速段階が窒素分子の配位段階にあること、また2つのイミド種（-NH）の生成まで進行することなど、金属の違いによる反応プロセスの相違が明らかとなった。




□□.□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□

一方、チタンヒドリドクラスターの反応研究において、一酸化炭素を水素化・脱酸素化・環化四量化することを見いだした（図6）。生成物を酸処理すると、有機物としてγ-ブチロラクトンを得た。本研究では、チタンヒドリドクラスターが、一酸化炭素を付加価値の高い化合物へ変換するための、良好なプラットホームとして働いて




□□.□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□

いることが示された。
今後も、様々な遷移金属と適切な支持配位子を組み合わせた多彩なヒドリドクラスターの合成と、窒素分子などの不活性小分子の変換反応の開発を進めていく予定である。

## (3) 研究室メンバー

（2020年度）

**（主任研究員）**
侯召民
**（専任研究員）**
西浦正芳、島隆則、瀧本真徳、
Zhang Liang、上口賢
**（特別研究員）**
Qingde Zhuo、Kun An, Aniket Mishra
**（訪問研究員）**
Youai Qiu、Xiaoxi Zhou
**（アシスタント）**
コワート由香
**（パートタイマー）**
軽部晶子、Wenjie Zhang
**（研修生）**
大和田凌太

## (4) 発表論文等

1. "Synthesis of Thermoplastic Elastomers by Yttrium-Catalyzed Isospecific Trans-1,4-Polymerization of (E)-1,3-Pentadiene", K. Nishii, G. Zhou, Y. Saito, A. Yamamoto, M. Nishiura, Y. Luo, and Z. Hou, ***Bull. Chem. Soc. Jpn.***, *94*, 1285-1291 (2021).
2. "Enantioselective C–H Alkenylation of Ferrocenes with Alkynes by Half-Sandwich Scandium Catalyst", S. Lou, Q. Zhuo, M. Nishiura, G. Luo, and Z. Hou, ***J. Am. Chem. Soc.***, *143*, 2470-2476 (2021).
3. "Hydrodeoxygenative Cyclotetramerization of Carbon Monoxide by a Trinuclear Titanium Polyhydride Complex", S. Hu, T. Shima, and Z. Hou, ***J. Am. Chem. Soc.***, *142*, 19889-19894 (2020).
4. "Regiodivergent C–H Alkylation of Quinolines with Alkenes by Half-Sandwich Rare-Earth Catalysts", S. Lou, L. Zhang, Y. Luo, M. Nishiura, G. Luo, Y. Luo, and Z. Hou, ***J. Am. Chem. Soc.***, *142*, 18128-18137 (2020).
5. "Enantioselective Cyanoborylation of Allenes by N-Heterocyclic Carbene-Copper Catalysts", Z. Li, L. Zhang, M. Nishiura, G. Luo, Y. Luo, and Z. Hou, ***ACS Catal.***, *10*, 11685-11692 (2020).
6. "Dinitrogen Activation and Hydrogenation by $C_5Me_4SiMe_3$-Ligated Di- and Trinuclear Chromium Hydride Complexes", T. Shima, J. Yang, G. Luo, Y. Luo, and Z. Hou, ***J. Am. Chem. Soc.***, *142*, 9007-9016 (2020).
7. "Co-syndiospecific Alternating Copolymerization of Functionalized Propylenes and Styrene by Rare-Earth Catalysts", H. Wang, X. Wu, Y. Yang, M. Nishiura, Z. Hou, ***Angew. Chem. Int. Ed.***, *59*, 7173-7177 (2020).
8. "Dinitrogen Activation by a Titanium/Ruthenium Heteromultimetallic Hydride Complex", T. Shima, Z. Hou, ***Eur. J. Inorg. Chem.***, *2020*, 1418-1422 (2020). (a special issue)

1. Laboratory Homepage

https://www.riken.jp/research/labs/chief/organometal_chem/index.html
http://www2.riken.jp/lab-www/organometallic/index.html