

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規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) 2019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極性オレフィンと非極性オレフィンの精密重合

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、エーテル及びチオエーテル官能基を持つ1,6-ヘプタジエン類の位置およびジアステレオ選択的かつ立体規則的な環化重合およびエチレンとの共重合に成功した(図1)。また、同様なスカンジウム触媒を用いることで、アニシルプロピレン類とスチレンのシンジオタクチック的交互共重合を初めて達成した(図2)。さらに、中心金属をイットリウムに変えた触媒によって、ジメチルアミノフェニルプロピレンとスチレンのシンジオタクチック的交互共重合反応に成功した。

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。

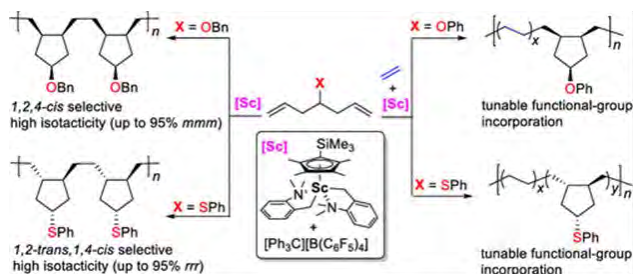


図1. 極性1,6-ヘプタジエンの開環重合/共重合

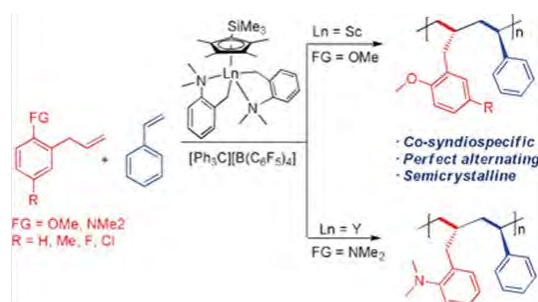


図2. スチレンと極性プロピレンの立体特異的交互共重合

(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反応の開発

ハーフサンドイッチ型希土類触媒を用い、窒素上に高置換基を持つアルジミンのC-H結合への α -オレフィン挿入を経る[3+2]環化付加反応を開発し、配位子と中心金属の組み合わせの調整によって、ジアステレオマーを作り分けることに成功した(図3)。例えば、 $Cp^*(SiMe_3)_2$ のような高置換Cp配位子を持つスカンジウム触媒を用いるとトランス付加体が得られ、無置換Cpのような小さい配位子を持つイットリウム触媒を用いた場合はシス付加体が選択的に得られた。また、独自に開発した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、イミダゾールと1,1-二置換アルケンの分子内不斉C-H付加反応を実現した(図4)。本系では、exo-選択的に反応が進行し、全炭素置換不斉四級炭素を高いエナンチオ選択性で構築可能である。さらに、イットリウム触媒を用いて、水素アクセプターを必要としないヘテロ芳香族化合物のヒドロシランによるC-Hシリル化反応も開発した。

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。

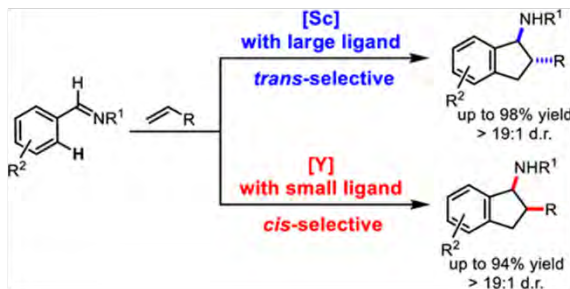


図3. アルジミンと α -オレフィンの[3+2]環化付加

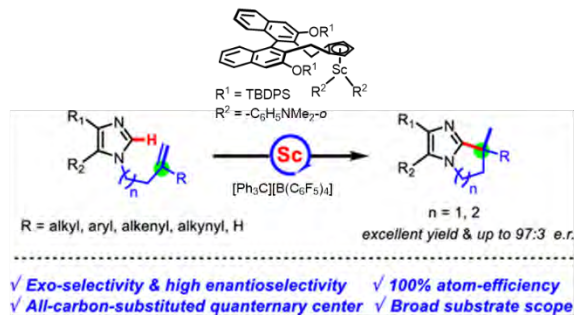


図4. イミダゾールと1,1-二置換アルケンの分子内不斉C-Hアルキル化

(C) 有機金属触媒を用いる不活性小分子の活性化と有効利用

NHC銅触媒を用いて、イミン、ジボロンと CO_2 によるイミンのボラカルボキシル化反応を開発した(図5)。反応機構を詳細に検討した結果、本系ではイミンC-N結合にポリル銅が付加し生成した銅 α -ボリルアルキルアミド中間体において銅-窒素結合への CO_2 挿入により付加するのではなく、同中間体のホウ素原子と窒素原子で構成されたLewis酸/塩基対によって CO_2 が活性化され直接付加するという、新しい CO_2 固定化様式を経由することが明らかとなった。本反応で生成した環状ボラカーバメートは容易に、多官能基化された α -アミノボロネートへと変換できる。また、銅触媒によるカルボ亜鉛化反応と、生成した有機亜鉛種の CO_2 への付加とを組み合わせることで、イナミド、アレナミドのアルキル化-カルボキシル化に成功した(図6)。本系では、官能基を持つハロゲン化アルキル亜鉛試薬を用いることが可能であり、様々なデヒドロアミノ酸誘導体が合成可能である。

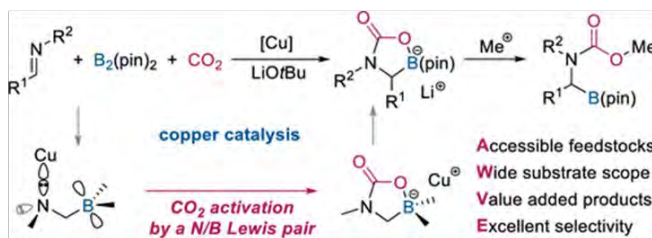


図5. イミンのボラカルボキシル化反応

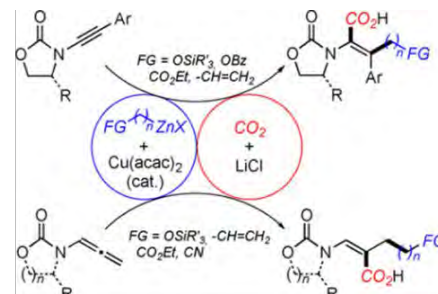


図6. イナミド、アレナミドのアルキル化-カルボキシル化反応

一方、多金属ポリヒドリド錯体による窒素の活性化研究において、チタニウム/ルテニウム異種金属混合型ポリヒドリド錯体 $[(\text{Cp}^*\text{Ti})_2(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\mu\text{-H})_6]$ を合成し、本異種金属クラスターは分子状窒素の活性化と水素化に対して協奏機能を発揮することがわかった(図7)。

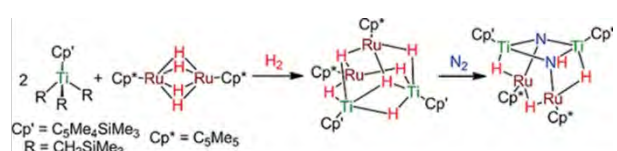


図7. Ru/Ti多核ヒドリド錯体の合成と N_2 との反応

また、剛直なアクリダン系PNP-ピンサー配位子を持つチタンアルキル錯体を水素及び窒素と反応させることで、二核チタン窒素錯体を合成し、この錯体は、 ZnMe_2 や MgMe_2 、 AlMe_3 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 、 PinBH 、 PhSiH_3 などの有機金属化合物に対して多彩な反応性を示し、N-N結合の切断を伴う、様々な構造を持つ新規化合物を与えることを明らかにした(図8)。

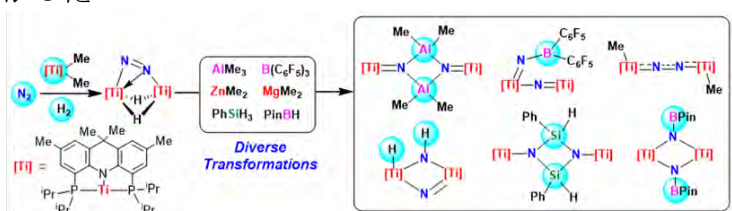


図8. 二核Ti窒素錯体の合成と様々な有機金属化合物との反応

今後も、様々な有機金属錯体を設計合成し、それらを用いた不活性小分子の新規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

(2019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、Gu Zhan、

Aniket Mishra、Tao Cao

(訪問研究員)

Youai Qiu、Zhenbo Mo、Wei Zhou、

Wei Li

(アシスタント)

コワート由香

(パートタイマー)

軽部晶子、Wenxuan Xu、大和田凌太、

Wenjie Zhang

(4) 発表論文等

1. “Synthesis and Diverse Transformations of a Dinitrogen Ditungsten Hydride Complex Bearing Rigid Acridane-Based PNP-Pincer Ligands”, Z. Mo, T. Shima, Z. Hou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **59**, 8635-8644 (2020).
2. “Diastereodivergent [3+2] Annulation of Aromatic Aldimines with Alkenes via C-H Activation by Half-Sandwich Rare-Earth Catalysts”, X. Cong, G. Zhan, Z. Mo, M. Nishiura, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 5531-5537 (2020).
3. “CO₂ Activation by Lewis Pairs Generated Under Copper Catalysis Enables Difunctionalization of Imines”, Z. Li, L. Zhang, M. Nishiura, G. Luo, Y. Luo, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 1966-1974 (2020).
4. “Construction of All-Carbon Quaternary Stereocenters by Scandium-Catalyzed Intramolecular C-H Alkylation of Imidazoles with 1, 1-Disubstituted Alkenes”, S. Lou, Z. Mo, M. Nishiura, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 1200-1205 (2020).
5. “Scandium-Catalyzed Regio- and Stereoselective Cyclopolymerization of Functionalized α , ω -Dienes and Copolymerization with Ethylene”, H. Wang, Y. Zhao, M. Nishiura, Y. Yang, G. Luo, Y. Luo, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 12624-12633 (2019).

Laboratory Homepage

https://www.riken.jp/research/labs/chief/organometal_chem/index.html

<http://www2.riken.jp/lab-www/organometallic/index.html>