

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) 2021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オレフィン類の精密共重合

ハーフサンドイッチ型スカンジウム触媒を用いて、置換基の異なる2種類のアニシルプロピレン類とエチレンとの精密三元共重合を行ったところ、対応する二元共重合体と比較して大幅に自己修復速度が向上した機能性ポリマーの創製に成功した(図1)。また、これらのポリマーは、大気中だけでなく、水、酸やアルカリ性水溶液中でも優れた自己修復性を示した。二元共重合体と比較すると、三元共重合体では、柔らかい成分のモビリティが向上したことに加えて、エチレン連鎖の結晶ユニットの他にエチレン-メトキシアリアルプロピレン交互ユニット間で架橋できる場所が増え、三種類のモノマー成分の協同効果が発揮されたために、自己修復速度が大幅に向上したものと考えられる。これらの研究成果は、非極性オレフィンと極性オレフィンの精密共重合触媒や、機能性ポリマーの設計・合成に新しい指針を与えるものとして、今後の展開が大いに期待される。

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。

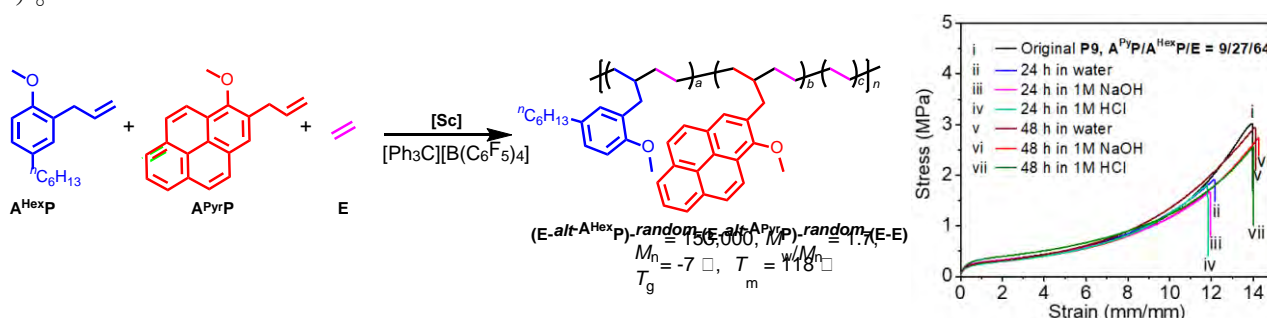


図1 エチレンとアニシルプロピレン類の精密三元共重合と自己修復性

(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キラル希土類触媒を用い、2-アリアルキノリンとアルキンとの脱芳香族的不斉スピロ環化反応を開発することに成功した(図2)。この反応は、スカンジウム触媒によるC-H結合の活性化と、アルキン挿入で生成したアルケニルスカンジウム中間体の、キノリン上のC=N結合に対する脱芳香族化を伴う、1,2-求核付加といった、特異な素反応の組み合わせによって進行し、後期遷移金属触媒などによるキノリン類の脱芳香族反応とは全く異なる様式の反応である。本反応では、様々な2-アリアルキノリンとアルキン類を用いることが可能な広い基質適用範囲、原子効率100%、高収率、高エナンチオ選択性、明確な反応機構を特徴とし、従来の方法では困難であった、医薬・創薬において興味深い遊離のNH基を持つ一連の新奇スピ

(3) 研究室メンバー

(2021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)

Xiaoxi Zhou, Hao Wang

(アシスタント)

コワート由香

(パートタイマー)

軽部晶子、中村慧子

(4) 発表論文等

1. “Theoretical mechanistic insights into dinitrogen cleavage by a dititanium hydride complex bearing PNP-pincer ligands”, J. Yang, Q. Zhuo, Z. Mo, Z. Hou and Y. Luo, *Dalton Trans.*, **51**, 918-926 (2022).
2. “Regio- and Diastereoselective [3 + 2] Annulation of Aliphatic Aldimines with Alkenes by Scandium-Catalyzed β -C(sp³) -H Activation”, X. Cong, Q. Zhuo, N. Hao, Z. Mo, G. Zhan, M. Nishiura, Z. Hou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **61**, e202115996 (2022).
3. “Synthesis and Structure Diversity of Half-Sandwich Rare Earth Dialkynyl Complexes”, G. Xiong, O. Tardif, M. Nishiura, B. Guan, Z. Hou, *Helv. Chim. Acta*, **105**, e202100197 (2022).
4. “Modular Access to Spiro-dihydroquinolines via Scandium-Catalyzed Dearomative Annulation of Quinolines with Alkynes”, S. Lou, G. Luo, S. Yamaguchi, K. An, M. Nishiura, and Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.*, **143**, 20462-20471 (2021).
5. “Terpolymerization of Ethylene and Two Different Methoxyaryl-Substituted Propylenes by Scandium Catalyst Makes Tough and Fast Self-Healing Elastomers”, Y. Yang, H. Wang, L. Huang, M. Nishiura, Y. Higaki, Z. Hou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60**, 26192-26198 (2021).
6. “Theoretical Studies of Rare-Earth-Catalyzed [3 + 2] Annulation of Aromatic Aldimine with Styrene: Mechanism and Origin of Diastereoselectivity”, P. Wang, G. Luo, J. Yang, X. Cong, Z. Hou, and Y. Luo, *J. Org. Chem.*, **86**, 4236-4244 (2021).

1. Laboratory Homepage

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

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