

# 分子合成オンデマンドを実現する ハイブリッド触媒系の創製

領域略称名「ハイブリッド触媒」 領域番号 2907 <http://hybridcatalysis.jp/>

## 目次

### ・研究紹介

「精密有機合成と重合を融合したドミノ触媒系の開発」

A03 理化学研究所

主任研究員・侯 召民

### ・トピックス

・業績・報道・活動などの紹介

 研究紹介

## 精密有機合成と重合を融合したドミノ触媒系の開発

理化学研究所・主任研究員

A03 侯 召民

[houz@riken.jp](mailto:houz@riken.jp)

## 1. はじめに

新規触媒系の開発は、より効率的・選択的な分子変換反応の実現や新しい機能性高分子材料の創出など、様々な波及効果をもたらす極めて重要な研究課題である。有機合成や高分子合成などの物質変換化学は目覚ましい発展を遂げてきたが、まだ数多くの問題が残されている。例えば、複雑な有機化合物やポリマーの合成に関しては多段階反応が必要であり、入手容易な単純な原料から有用な物質の one-pot 合成は限られている。このような物質創製を実現するためには、有機合成触媒と高分子合成触媒を組み合わせ、複数の触媒機能を重奏的に発現させるハイブリッド触媒系の構築が有効と考えられる。本研究では、提案者らが独自に開発した希土類触媒などを用いて、精密有機合成と精密重合の概念融合を図り、有用な低分子有機化合物から機能性ポリマーまでを一挙かつ精密に合成できるドミノ触媒系の開発を目指す。具体的には、異種希土類ドミノ触媒による機能性ポリマーの創製、希土類と遷移金属を融合したドミノ触媒系によるポリオレフィンの官能基化や新奇機能性ポリマーの創製など、従来の手段では達成困難な高効率物質変換反応を実現すべく、触媒系の開発から新機能性材料の創製まで一貫して系統的に研究を進める。

## 2. これまでの研究概要

最近我々は、希土類金属と配位子を適切に組み合わせることにより、従来のメタロセン型錯体と比べてより高い反応性を示す、補助配位子を一つだけ持つ希土類ジアルキル錯体の合成に成功した。これらから調製したカチオン性のアルキル錯体触媒は、エチレンと極性オレフィンの共重合に高い活性を示し、希土類金属と酸素や硫黄などのヘテロ原子との特異な相互作用を活用することにより、ヘテロ原子を含む $\alpha$ -オレフィンの重合活性が著しく向上することを明らかにした [1]。これら希土類金属とヘテロ原子との相互作用を活用した共重合反応開発研究の一環として、希土類金属触媒を用いたエチレンとアニシル基を持つプロピレン類との共重合反応を行ったところ、アニシルプロピレンとエチレンとの交互ユニットに加え、エチレン-エチレン連鎖を持つ共重合体の合成に成功した (図1) [2]。得られたポリオレフィンは、伸び率約 2200%と優れたエラストマー物性を示すだけでなく、自己修復性能を持つことが明らかとなった。外部から一切の刺激やエネルギーを加えなくても、大気中だけではなく、水、酸やアルカリ性水溶液中でも優れた自己修復性能を示した。さまざまな測定の結果、エラストマー物性や自己修復性を発現する理由の一つとして、アニシルプロピレンと

エチレンとの交互ユニットが柔らかい成分として働き、エチレン-エチレン連鎖の硬い結晶ユニットが物理的な架橋点として働くことができるネットワーク構造の構築が重要な鍵となっていることが分かった。自己修復に関しては、エチレン-エチレン連鎖が分子間相互作用によって集まって結晶ユニットを再構築するとともに、交互ユニットが分子運動によって再び絡み合うことにより、自己修復が進行するものと考えられる。

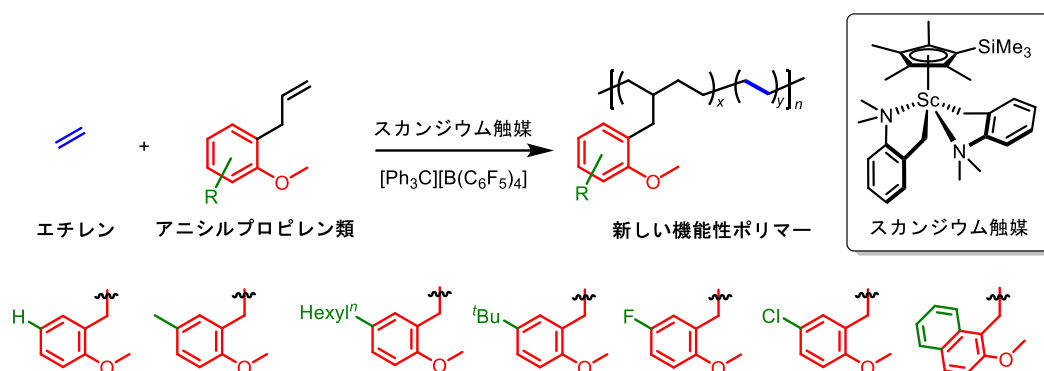


図1 スカンジウム触媒によるエチレンとアニシルプロピレン類の共重合反応

一方、本研究室では独自に開発した希土類錯体を用いる有機合成反応の開発にも取り組んでいる。イミンとアルケン類の反応において、立体的に嵩高い配位子を有する Sc 錯体触媒の存在下に反応を行うと、C-H 結合活性化反応を経由する立体選択的[3+2]環化反応が進行し、アミノインダン誘導体がトランス選択的に得られることを見いだした (図2右) [3]。また、より小さな配位子を有する Y 錯体触媒を用いることで、閉環の際のジアステレオ選択性が逆転し、シス選択的に生成物を得ることに成功し (図2左)、同じ出発原料から立体配置の異なるアミノインダンの作り分けを達成した。

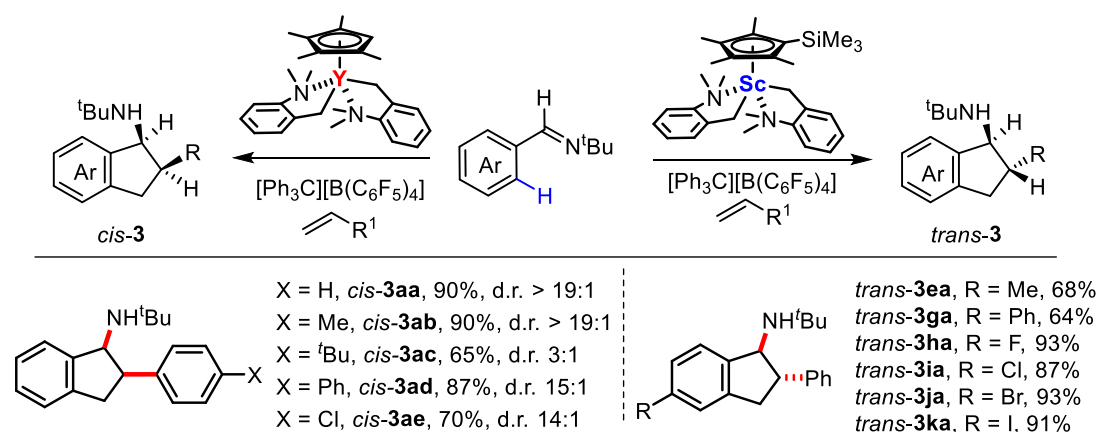


図2 希土類触媒によるイミンとアルケン類の[3+2]環化反応

## 2. 参考文献

- [1] C. Wang, G. Luo, M. Nishiura, G. Song, A. Yamamoto, Y. Luo, Z. Hou, *Sci. Adv.*, **2017**, *3*, e1701011.  
 [2] H. Wang, Y. Yang, M. Nishiura, Y. Higaki, A. Takahara, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 3249.  
 [3] X. Cong, G. Zhan, Z. Mo, M. Nishiura, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, 5531.

🔬 トピックス

・業績・報道・活動などの紹介

【表紙掲載、メディア・学会誌・二次媒体でのハイライト記事】

・大宮寛久 教授（金大医薬保・A02）による研究成果（*J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 9938および*ACS Catal.* **2020**, *10*, 8524）が [Asian Research News](#), [Chem-Station](#), [Asian Research News](#) でハイライトされました。



**Asia Research News 2020 NOW AVAILABLE**

日本最大の化学ポータルサイト  
**Chem-Station**

HOME | NEWSROOM | MAGAZINE | EVENTS | RESEARCHERS | INSTITUTIONS | CAREERS | SERVICES | ABOUT

ホーム | ブログ | ニュース | イベント | インタビュー | データベース | 書籍 | その他

ホーム | スポットライトリサーチ | 化学者のつぶやき | 巧みに設計されたホウ素化合物と可視光からアルキルラジカルを発生させる

Spotlight Research (スポットライトリサーチ)

巧みに設計されたホウ素化合物と可視光からアルキルラジカルを発生させる

2020/07/19 | スポットライトリサーチ | 化学者のつぶやき | ラジカル, 光化学, 有機合成, 有機物 | コメント0 | コメント | 投稿者: ぶよたん

Published: 28 May 2020  
Institution: Kanazawa University  
Contact details: Public Relations Office, Kakumae-machi, Kanazawa, Ishikawa 920-1192 JAPAN, koho@adm.kanazawa-u.ac.jp, +81-76-264-5024  
Country: Japan  
Journal: Journal of the American Chemical Society (JACS)  
News topics:

2020/07/19 | スポットライトリサーチ | 化学者のつぶやき | ラジカル, 光化学, 有機合成, 有機物 | コメント0 | コメント | 投稿者: ぶよたん

第47回天然物化学学会誌誌会  
に行ってきました

第47回天然物化学学会誌誌会  
2022/7/9

クロロ[(1,3-ジメチルシリ  
イミダゾール-2-イリド  
ン)(N,N-ジメチルベンジ  
ルアミン)ボラジウム  
(II)] : Chloro[(1,3-  
dimethylimidazol-2-  
ylidene)(N,N-

ピックアップ記事 | 注目情報 | 最新記事

Organocatalyst that controls radical reactions for complex and bulky compound synthesis

In catalytic reactions with organocatalysts, it is difficult to control radical reactions. We designed a thiazolium-type N-heterocyclic carbene catalyst having an N-neopentyl group. This catalyst was found to actively control radical reactions and enabled production of more than 35 species of bulky dialkyl ketones from an aliphatic aldehyde and an aliphatic carboxylic acid derivative through a radical relay mechanism. This catalyst is expected to open the way for acceleration of drug discovery research.

Published: 14 Aug 2020  
Institution: Kanazawa University  
Contact details: Public Relations Office, Kakumae-machi, Kanazawa, Ishikawa 920-1192 JAPAN, koho@adm.kanazawa-u.ac.jp, +81-76-264-5024  
Country: Japan  
Journal: ACS Catalysis  
News topics: Science

aliphatic aldehyde + aliphatic carboxylic acid derivative → complex and bulky dialkyl ketone

N-heterocyclic carbene catalyst

Active Control of Radical Reaction

・中尾佳亮 教授（京大工・A02）による研究成果（*J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 11647）が *Synfacts*誌 (*Synfacts* **2020**, *16*, 1062)でハイライトされました。

Category

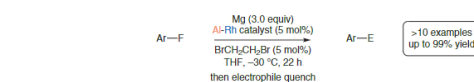
Metals in Synthesis

Key words

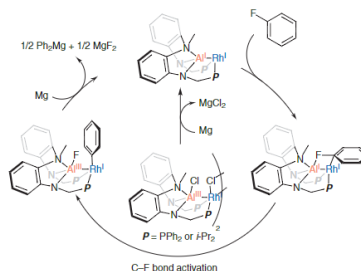
magnesianion  
rhodium catalysis  
aluminum catalysis  
aryl fluorides

I. FUJII, K. SEMBA, Q.-Z. LI, S. SAKAKI\*, Y. NAKAO\* (KYOTO UNIVERSITY, JAPAN)  
Magnesianion of Aryl Fluorides Catalyzed by a Rhodium-Aluminum Complex  
*J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 11647–11652.

Magnesianion of Aryl Fluorides



Plausible reaction mechanism:



・侯 召民 主任研究員 (理研・A03) による研究成果 (*J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 5531) が [Chem-Station中国語版](#)、[X-mol](#) でハイライトされました。

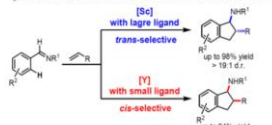
日本理化所侯召民团队JACS: 单茂稀土催化经C-H活化实现芳基亚胺与烯烃非对映[3+2]环化反应

来源 Chem-Station 化学空间 4月9日



日本理化所侯召民团队JACS: 单茂稀土催化经C-H活化实现芳基亚胺与烯烃非对映[3+2]环化反应

JACS  
JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY



单茂稀土催化经C-H活化实现芳基亚胺与烯烃非对映[3+2]环化反应



X-MOL 资讯

当前位置: X-MOL首页 > 行业资讯 > 单茂稀土催化经C-H活化实现芳基亚胺与烯烃非对映多样性的[3+2]环化反应

半夹心型稀土络合物催化芳基亚胺C-H键活化与烯烃的非对映多样性的[3+2]环化反应

有机化学 点击查看详情于 2020-04-09

氨基的稠化化合物 (Aminoindanes) 广泛存在于药物分子或具有生理活性的分子中, 其中, 含有连续手性中心的1-氨基稠环的相对和绝对立体构型对其生物活性的表达起到至关重要的作用, 相应的立体多样性合成仍然是一个重要的挑战。因此发展能够实现这一类化合物的立体多样性合成的方法具有重要意义。众多合成1-氨基稠环的方法中, 包含有经C-H键活化的芳基亚胺与烯烃的[3+2]环化反应是最为有效的途径之一。显然的, 相同亚胺和烯烃的立体多样性[3+2]环化反应是任意地构建1-氨基稠环化合物所有非对映异构体的理想途径。然而, 通过催化控制该反应来实现1-氨基稠环化合物的非对映多样性合成尚未报道。

日本化学研究所 (RIKEN) 的侯召民 (Zhaomin Hou) 教授 (点击查看介绍) 课题组一直致力于半夹心型稀土金属络合物的合成及其在烯烃聚合与C-H键活化反应的研究。鉴于半夹心型稀土金属络合物的多样性及作为催化剂在反应开发和立体控制等方面的独特优势, 最近, 该研究团队通过对半夹心型稀土金属络合物内的空间位阻调控 (稀土金属和环戊二烯配体组合的调控), 实现了芳基亚胺与烯烃的非对映多样性的[3+2]环化反应。大位阻C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>配体络合的钪催化剂可以高选择性地催化生成反式1-氨基稠环化合物 (trans-3), 而使用较小位阻C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>H配体络合的钪催化剂时, 以优异的非对映选择性得到相应的顺式异构体 (cis-3) (图1)。



発行・企画編集 新学術領域研究「ハイブリッド触媒」<http://hybridcatalysis.jp/>  
連絡先 領域代表 金井 求 ([hybrid\\_catalysis@mol.f.u-tokyo.ac.jp](mailto:hybrid_catalysis@mol.f.u-tokyo.ac.jp))