



(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) 2024年度成果と今後の研究計画

(A) 希土類触媒を用いた機能性高分子材料の開発

独自に開発したハーフサンドイッチ型スカンジウム触媒を用い、アリール置換基とアルキニル基の両方を持つキノリン化合物を反応させることにより、アリール基のオルト-C-H活性化を介して、キノリン骨格とアルキニル基間で脱芳香族ポリスピロ環化が選択的に進行し、保護されていないN-H基を持つスピロジヒドロキノリン骨格を含むステップラダーポリマーの合成を初めて達成した(図1)。N-H含有ポリマーをアルキルリチウム試薬で処理し、続いてヨウ化メチルで処理すると、対応するN-メチル化ポリマーが定量的に得られた。窒素ガス吸着法による比表面積測定により、N-H対応物と比較してN-メチル化ポリマーの多孔性が大きく向上することを明らかにした。

今後も引き続き、独自の知見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、新機能性ポリマーを創製する。

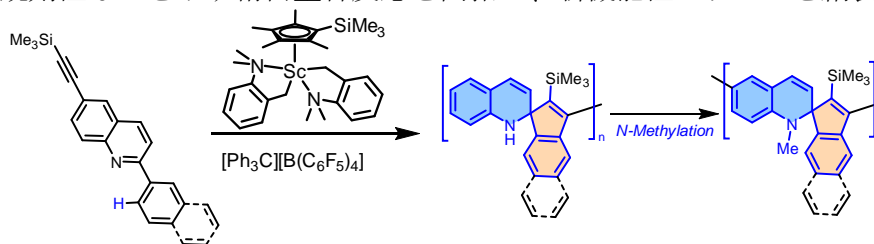


図1 キノリンとアルキンのポリスピロ環化反応によるステップラダーポリマーの合成

(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

独自に開発した不斉ハーフサンドイッチ型スカンジウム触媒を用い、芳香族アルジミンとアルキンのC-H活性化を経る、エナンチオ選択的[3+2]環化付加反応を開発し、多置換キラル1-アミノインデン類の不斉合成を達成した(図2)。本反応は100%の原子効率を示し、広い基質適用範囲および高い位置・立体選択性を有する。また、トコフェロール誘導体骨格を含む複雑分子の構築にも適用可能であり、容易に脱保護可能なクミル基の導入にも対応している。Cp配位子上にtert-Bu基を有する触媒が高い選択性を示す要因について、DFT解析を行い、配位子と基質間の非共有結合性C-H...π相互作用が重要な役割を果たしていることを明らかにした。これは、従来の立体的反発に基づくエナンチオ選択性発現モデルとは異なる、新たな立体制御機構を示すものである。

さらに、ハーフサンドイッチ型希土類触媒を用い、ヘテロ原子官能基を有する非対称内部アルキンと末端アルキンとの位置および立体選択的ヒドロアルキニル化反応を達成した(図3)。本反応では、ホモプロパルギル位にエーテル、チオエーテル、三級アミンなどを有する基質に対し、希土類金属の高いヘテロ原子親和性を活用することで、多置換1,3-エニン誘導体を高い位置選択性および *syn* 立体選択性で合成可能である。本反応は二核スカンジウムテトラアルキニル活性種を経て進行し、また同活性種は回収・再利用が可能であることも明らかにした。

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拓とキラル希土類錯体触媒による不斉反応の開発を進める。

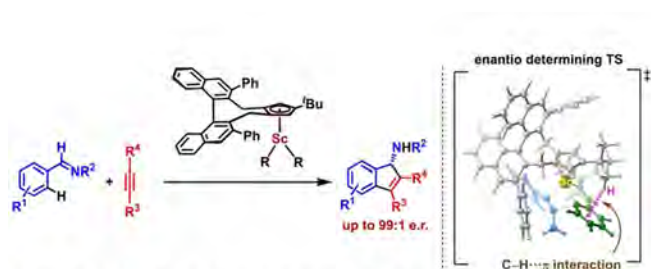


図2 アルジミンとアルキンのエナンチオ選択的 [3+2] 環化

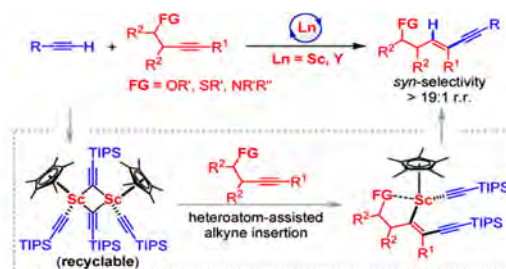


図3 位置および立体選択的なアルキンのヒドロアルキニル化反応

(C) 金属ヒドリドクラスターを用いた窒素分子の活性化と変換反応

シクロペンタジエニル ($C_5Me_4SiMe_3$) 配位子を有する三核チタンヒドリドクラスターを用いることで、窒素分子と入手容易な単純アルケンを原料として、アルキルアミンを合成することに成功した(図4)。本研究で開発した合成手法は、窒素分子とアルケンから高付加価値のアルキルアミンを直接得られる点に特徴があり、アンモニアや特殊な炭素源を必要としない。さらに、PNP型ピンサー配位子を有する二核チタンヒドリドクラスターを用いることで、窒素分子の切断を伴うイソシアニドの多成分カップリング反応や、ピリジンを用いた脱窒素縮環反応によるシクロペンタジエニル配位子の合成にも成功した。

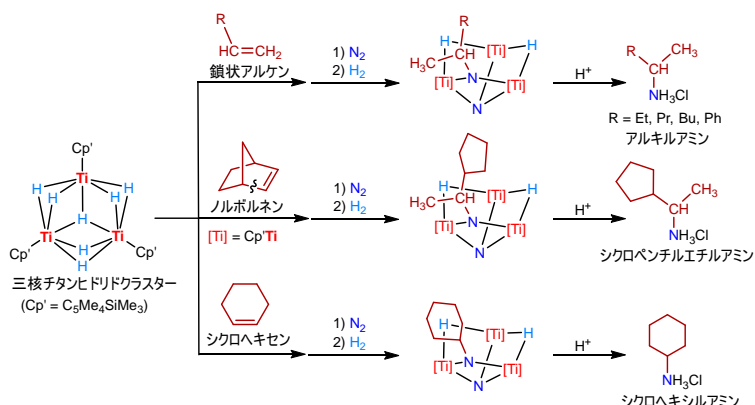


図4 三核チタンヒドリドクラスターによるアルケン、窒素分子からのアルキルアミン合成

今後も、多様な金属ヒドリドクラスターの合成を進めるとともに、窒素分子や入手容易な炭化水素類などの小分子を対象とした活性化および新規物質変換反応の開発に引き続き取り組む予定である。

(3) 研究室メンバー

(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

(2024年度)

(基礎科学特別研究員)

Xiaoxi Zhou

(アシスタント)

コワート由香

(パートタイマー)

中村慧子

(4) 発表論文等

1. Q. Zhuo, J. Yang, X. Zhou, T. Shima, Y. Luo, Z. Hou, "Dinitrogen Cleavage and Multicoupling with Isocyanides in a Ditungsten Dihydride Framework", *J. Am. Chem. Soc.*, 146, 10984–10992 (2024).
2. T. Shima, Q. Zhuo, X. Zhou, P. Wu, R. Owada, G. Luo, Z. Hou, "Hydroamination of alkenes with dinitrogen and titanium polyhydrides", *Nature*, 632, 307–312 (2024).

3. X. Zhou, Q. Zhuo, T. Shima, X. Kang, Z. Hou, “Denitrogenative Ring-Contraction of Pyridines to a Cyclopentadienyl Skeleton at a Ditungstenium Hydride Framework”, *J. Am. Chem. Soc.*, *146*, 31348–31355 (2024).
4. J. Shao, L. Huang, S. Lou, A. Ohno, Y. Yamada, M. Nishiura, T. Murahashi, Z. Hou, “Synthesis of Rigid Stepladder Polymers via Scandium-Catalyzed Polyspiroannulation of Quinoline with Alkyne”, *J. Am. Chem. Soc.*, *147*, 1416–1420 (2025).
5. A. Mishra, J. Hu, X. Cong, Q. Zhuo, M. Nishiura, G. Luo, Z. Hou, “Enantioselective [3+2] Annulation of Aldimines with Alkynes by Scandium-Catalyzed C–H Activation”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, *64*, e202419567 (2025).
6. N. Hao, T. Jiao, Z. Sun, A. Mishra, Q. Zhuo, M. Nishiura, Z. Hou, X. Cong, “Regio- and Stereoselective Hydroalkynylation of Internal Alkynes with Terminal Alkynes by Half-Sandwich Rare-Earth Catalysts”, *J. Am. Chem. Soc.*, *147*, 6149–6161 (2025).

Supplementary

Laboratory Homepage

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

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