

文部科学省科学研究費助成事業「新学術領域研究」平成 29～33 年度

# 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

- 1) 学会開催報告
- 2) 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 合成はほとんど実現されていない。このような物質創製を一挙に実現するためには、有機合成触媒と高分子合成触媒を組み合わせた one-pot 合成が有効と考えられるが、これまで別々に触媒開発が行われてきており、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研究はほとんど行われていない。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、中分子からオリゴマー・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。これらから調製されるカチオン性のアルキル錯体が、オレフィン類の立体選択的な重合触媒として機能するだけでなく、アニソール類のオルト C-H 結合の選択的変換触媒として有用であることを報告した[1]。これらの特徴を生かしてスカンジウム触媒系を用いることにより、1,4-ジメトキシベンゼンとノルボルナジエンとの C-H 結合重付加反応を初めて達成し、対応する交互共重合体の合成に成功した (図1) [2]。

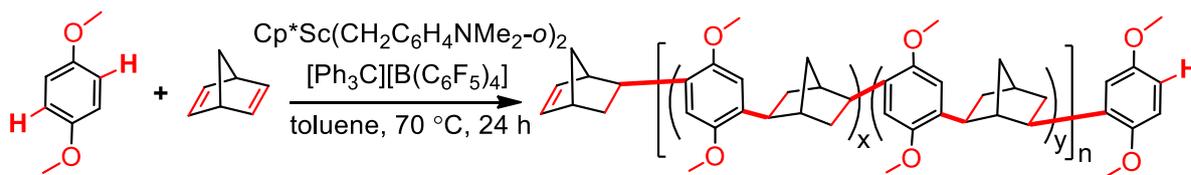


図1 C-H重付加によるジメトキシベンゼンとノルボルナジエンとの交互共重合

また、ガドリニウム触媒を用いることによりパラメトキシスチレンの C=C 二重結合の連続挿入

による連鎖重合と C=C 二重結合へのメトキシオルト位 C-H 結合の挿入を経る逐次重合が同時進行することを世界で初めて見出し、新規多分岐ポリマーの合成に成功した (図 2) [3]。連鎖重合と逐次重合では、重合メカニズムが大きく異なるため、同時にこれらの反応を起こすことは通常困難であるが、ここでは、希土類触媒の C-H 結合の活性化と炭素-炭素二重結合の挿入に対する高い活性を適切に活用することにより初めて実現できた。

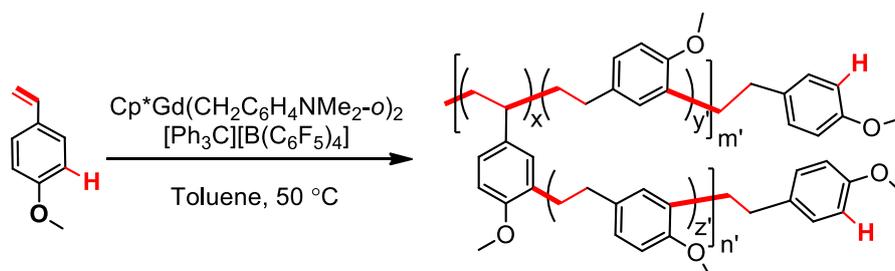


図2 メトキシスチレンの連鎖重合と逐次重合の同時進行

一方、本研究室では独自に開発した希土類錯体を用いる不斉触媒反応の開発にも取り組んでいる。シクロプロペンとアリルアミン類の反応において、触媒量のサンドイッチ型ランタン錯体 (**1-La**) の存在下に反応を行うと、不斉カルボアミノ化反応とジアステレオ選択的閉環反応が連続的に進行し、二環式シクロプロピルアミン誘導体が高エナンチオ選択的に得られることを見いだした (図 3) [4]。また、ハーフサンドイッチ型ランタン錯体 (**2-La**) を触媒として用いることで、閉環の際のジアステレオ選択性が逆転し、メチル基の立体配置が異なる生成物を高エナンチオ選択的かつ高ジアステレオ選択的に得ることに成功した。

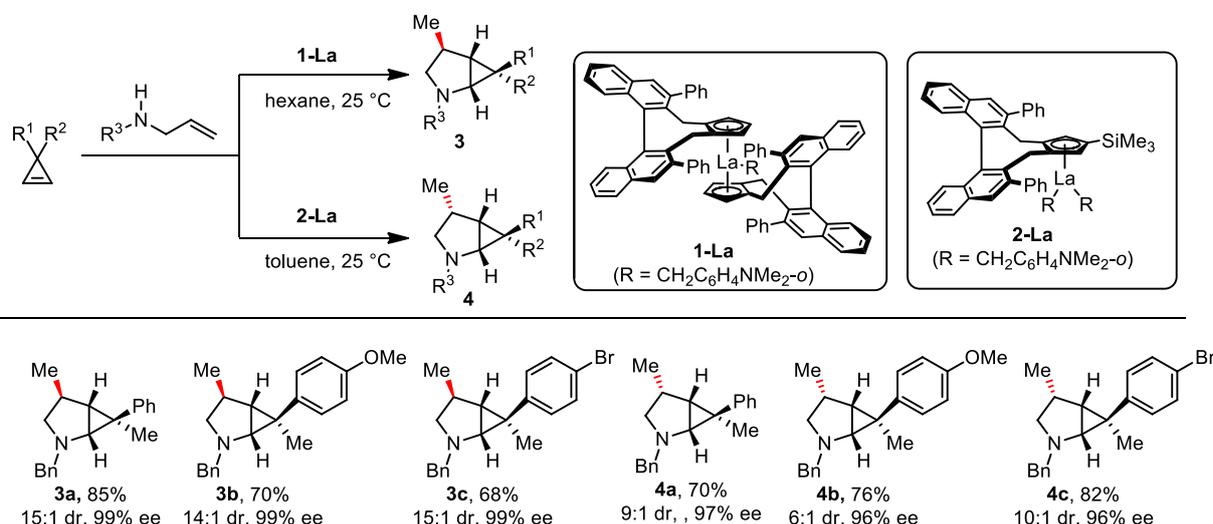


図3 シクロプロペン類のドミノ不斉カルボアミノ化/環化反応

## 2. 参考文献

- [1] M. Nishiura, F. Guo, Z. Hou, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2209.
- [2] X. Shi, M. Nishiura, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6147.
- [3] X. Shi, M. Nishiura, Z. Hou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 14812.
- [4] H. Teng, Y. Luo, M. Nishiura, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 16506.

 トピックス

## 1) 学会開催報告

## 【新学術領域研究「ハイブリッド触媒」第1回「若手道場」開催報告】

平成30年5月26、27日に滋賀県おごと温泉湯の宿木もれびにて、第1回「若手道場」を非公開で開催しました。幹事は、首都大学東京大学院都市環境科学研究科・宍戸哲也先生と金沢大学医薬保健研究域薬学系・大宮寛久先生が務めました。有機合成、固体触媒、計算科学など多岐に渡る分野の若手研究者約30名が集い、最先端の研究成果について白熱した議論が行われました。

《プログラム》

5月26日（土）

13:30～13:35 開会

13:35～14:35 金井求（東京大）

14:35～15:25 金雄傑（東京大）

15:25～15:45 休憩

15:45～16:35 満留敬人（大阪大）

16:35～17:25 仙波一彦（京都大）

5月27日（日）

9:00～9:50 伊藤英人（名古屋大）

9:50～10:40 星本陽一（大阪大）

10:40～11:00 休憩

11:00～11:50 三浦大樹（首都大）

11:50～11:55 閉会



**【新学術領域研究「ハイブリッド触媒」第2回リトリート報告】**

新学術領域研究第2回リトリートが平成30年5月29日に京都大学理学研究科 セミナーハウスにて開催されました（非公開内容のため、プログラム詳細については割愛）。

金井領域代表の挨拶の後、班員34名全員が持ち時間各5分でこれまでの成果および今後の研究計画を発表し、領域内共同研究の契機となる情報交換がもたらされました。その後、林民生評価委員、北泰行評価委員からは、境界領域における研究から新しいものごを発見する姿勢、10年後も残る反応開発の重要性を激励いただきました。岩倉いずみ学術調査官からは、謝辞記載における注意点と公募班も含めた共同研究の重要性が再度強調されました。

リトリート終了後、京大大学生協にて情報交換会が開催され、本領域の協賛によって開催された第2回日本-スペイン有機合成シンポジウム（報告は来月号のニュースレターに掲載予定）の講演者も交えた研究者が多数参加し、共同研究に関する打ち合わせや研究に関する意見交換などが領域の壁を越えて夜遅くまで活発に行われました。

**2) 業績・活動・報道などの紹介****【受賞・表彰】**

・大内誠教授（京大院工・A03）が平成29年度高分子学会学術賞を受賞

受賞業績：合理的分子設計によるモノマー配列と環拡大重合の精密制御

申請時45歳以下の高分子学会会員で、高分子科学の全領域において、独創的かつ優れた研究成果を挙げ、研究業績の進展が特に著しいと認められる研究者個人に授与される賞です。

(<http://main.spsj.or.jp/c15/gakujutsu/gakujutsuran.php>)。

・三浦大樹 助教（首都大院都市環境・A01協力）が第121回触媒討論会（2018年3月22～23日、東京大学）において、優秀講演賞を受賞

講演題目：スルホ基含有シロキサンゲル触媒の表面疎水性がエステル加水分解活性に与える影響

(<http://www.comp.tmu.ac.jp/shishidolab/blog/2018/04/dr-hiroki-miura-received-the-best-presentation-award-at-121th-catsj-meeting-22-23-march-2018-the-uni.html>)

・田村 正純 助教（東大院工・A01）が文部科学大臣表彰若手科学者賞を受賞

受賞業績：均一/不均一ハイブリッド触媒材料に関する研究

科学技術に携わる者の意欲の向上を図り、我が国の科学技術の水準の向上に寄与することを目的とした文部科学大臣が授与する賞。萌芽的な研究、独創的視点に立った研究等、高度な研究開発能力を示す顕著な研究業績をあげた40歳未満の若手研究者が対象となる。

([http://www.mext.go.jp/b\\_menu/houdou/30/04/1403097.htm](http://www.mext.go.jp/b_menu/houdou/30/04/1403097.htm))

**【論文表紙掲載】**

・金井求 教授（東大院薬・領域代表・A01）および生長幸之助 講師（東大院薬・A01協力）らの研究論文 (*Chem. Eur. J.* **2018**, 54, DOI: 10.1002/chem.201801746) が Inside Cover に採択されました。



【学会誌・二次媒体などでのハイライト記事】

・大宮寛久 教授（金大医薬保健・A02）が *Angew. Chem. Int. Ed.* 誌の Author Profile 欄で取りあげられました。本稿は *Angew. Chem. Int. Ed.* 誌に論文が10報掲載された研究者を紹介する特集記事です。

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)