

元素特性を生かした新規有機金属錯体触媒の創製と新反応の開拓

Design and Synthesis of New Organometallic Complexes for Novel Chemical Transformations



侯 召民氏は、独自の知見に基づき、希土類金属をはじめとする各種元素の特性を最大限に活用し、革新的な触媒を開発するとともに、それらを基盤として、従来では実現困難であった高効率・高選択的な有機合成反応や精密重合反応の開発、新規機能性ポリマーの創製、さらには高難度分子変換反応の開拓に取り組み、物質創製化学の新領域を拓いた。以下に同氏の主な業績を紹介する。

1. 希土類触媒を用いた新規有機合成・高分子合成反応の開発

希土類元素は典型金属やほかの遷移金属に見られないユニークな特徴を有する。侯氏は、希土類元素の特異な性質にいち早く着目し、独自の発想と卓越した研究手法を駆使して、希土類元素の特長を巧みに生かした新しい錯体触媒の設計・合成や、それらを基盤とする新反応の開発や新規機能性ポリマーの創製研究を進めてきた。希土類金属イオンの強いLewis酸性やヘテロ原子に対するユニークな親和性と、希土類アルキル種の適度な塩基性(C-H結合活性化能力)およびC=C二重結合に対する高い挿入活性を組み合わせることで、実現困難であったアニソール類、アミン類、スルフィド類などの位置選択的なC-H結合のアルケン類への付加反応を初めて実現し、対応するアルキル置換体を原子効率100%で得ることに成功した。また、これら新規C-H結合変換反応を非共役ジエンへの重付加やメトキシシチレンの逐次重合などへ展開することで、新しい組成と構造を有するポリマーの創製に成功し、C-H結合の活性化を活用する原子効率の高いポリマー合成法を実現した。さらに、希土類金属とヘテロ原子との特異な相互作用を活用することにより、極性オレフィンと非極性オレフィンとの精密重合における重要なマイルストーンとなるヘテロ原子官能基を任意の比率で取り入れたポリオレフィンの合成に初めて成功した。これらの新しい重合法を利用して、極めて優れた自己修復性能や形状記憶性能を有する新規機能性ポリマーの創製に成功した。また、光学活性なシクロペンタジエニル配位子を持つ希土類錯体を用いることにより、これまで困難であった不斉C-Hアルキル化反応やシクロプロペン類の不斉ヒドロアミノ化反応、アルケン類の分子間ヒドロシリル化による不斉ケイ素中心の構築などを初めて実現し、不斉触媒化学の新しいフロンティアを切り拓いた。

2. 銅触媒を用いた二酸化炭素の有機合成への利用

二酸化炭素は安価かつ入手容易で再生・再利用可能なC1炭素資源であり、二酸化炭素から高付加価値な有機化合物を選択的に合成する反応の開発は重要な研究課題である。侯氏は含窒素ヘテロ環カルベン(NHC)を配位子とする銅錯体の高い官能基許容性、電子的・立体的な環境の調整しやすさ、さらにCO₂固定触媒サイクルにおける金属-酸素結合の切断しやすさなどの特徴に着目し、これを用いて様々な有

機基質に二酸化炭素を選択的に取り込む多くの有用な反応を開発した。例えば、アルデヒド類またはアルキン類と二酸化炭素、ホウ素化合物、リチウムアルコキシドとの多成分付加反応では、ほかの手法では合成困難な構造とユニークな機能を有する新奇なリチウムホウ素イオンペア化合物の選択的な合成に成功した。今後、新たな応用展開も期待される。

3. 多金属ポリヒドリド錯体を用いた新反応の開拓

侯氏は元素特性を生かして、複数の活性部位の協奏機能が発揮できる様々な多金属錯体系の研究にも取り組んできた。極めて多彩でかつ特異な反応性を示す新規多核チタンポリヒドリド錯体を創製し、それらを用いて数々の極めてユニークな新反応を開拓した。例えば、C₃Me₄SiMe₃を配位子とするチタントリアルキル錯体と水素ガスとの反応により新規三核チタンポリヒドリド錯体を合成し、それを用いて窒素分子のN≡N三重結合の切断と水素化を常温・常圧で達成するとともに、その反応プロセスを各種スペクトルや理論計算によって明らかにした。本研究は、アンモニアの工業生産(高温・高圧)プロセスの機構解明やより高活性な触媒の設計に有用な指針を与えるものとして、広く注目されている。一方、チタンアルキル錯体の水素化を窒素雰囲気下で行うことにより、窒素分子の活性化と水素化を伴って四核チタンジイミド/ジニトリド錯体が生成することを見いだした。それをカルボン酸塩化物と反応させると、対応するニトリル化合物が選択的に得られた。温和な条件下での窒素分子の活性化による含窒素有機化合物の直接合成として非常に稀な例である。さらに、三核チタンポリヒドリド錯体を用いることにより、温和な条件下でのベンゼン環のC-C結合の切断と骨格変換やピリジン類の水素化脱窒素反応を実現し、その反応機構も明らかにした。これらの反応は、いずれも石油精製において非常に重要なプロセスであるが、工業的には固体触媒を使って高温・高圧下で行う必要がある。構造明確な金属錯体によるベンゼンのC-C結合切断やピリジンの水素化脱窒素反応を実現したのは本研究が初めてである。

以上のように、侯氏の研究は、独自の新規錯体触媒の設計・合成から、不活性小分子の活性化、精密有機合成反応の開発、精密重合反応の開発、さらに新規機能性ポリマーの創製などまで、幅広く展開されている。これらの成果は、有機金属化学や触媒化学、有機合成化学、高分子合成化学など広い分野の発展に大きく貢献し、国内外で高く評価されている。よって、同氏の業績は日本化学会賞に値するものと認められた。