

日本学士院賞 受賞者 侯 召 民



略歴	生年	専攻学科目	有機金属化学
	昭和三六年一〇月		
	昭和五七年七月		
	平成元年三月		
	同 元年三月		
	同 元年四月		
	同 二年四月		
	同 三年一〇月		
	同 五年四月		
	同 一四年四月		
	同 二五年四月		
	同 二五年一二月		
	同 三〇年四月		
中国石油大学石油精製学部卒業			
九州大学大学院工学研究科博士課程修了			
工学博士			
理化学研究所有機金属化学研究室特別研究生			
理化学研究所有機金属化学研究室基礎科学特別研究員			
カナダ・ウインザー大学博士研究員			
理化学研究所有機金属化学研究室研究員			
理化学研究所有機金属化学研究室主任研究員			
理化学研究所環境資源科学研究センター先進機能触媒研究グループ			
グループディレクター（現在に至る）			
日本国籍取得			
理化学研究所開拓研究本部侯有機金属化学研究室主任研究員（現在に至る）			

工学博士侯 召民氏の「有機希土類化学 の創成と新しい合成手法の開拓」に対する 授賞審査要旨

有機金属化学は金属―炭素結合を持つ化合物の創製と反応性の解明を行う学問分野であり、有機合成化学や高分子合成化学など、多くの関連分野に波及効果をもたらすことにより、医薬薬や機能性材料の創出などに貢献してきた。従来は典型金属またはd―ブロック遷移金属からなる有機金属化合物に研究の焦点が当てられており、4f―軌道に特徴づけられる興味深い希土類金属を中心金属にもつ有機金属化合物は、高反応性や不安定性など、取扱いの難しさから長らく看過されてきた。

侯 召民氏は希土類元素の特異な性質にいち早く着目し、独創的な発想と卓越した実験手法を駆使し、果敢に有機希土類化合物の研究に取り組み、その合成、構造解析を実現するとともに、それらの独特な反応性を解明し、学術研究および機能開発研究において世界を牽引する顕著な成果を上げた。以下に研究業績の概略を示す。

侯氏は、まず、希土類金属の強い還元力に着目し、金属イッテル

ビウムとベンゾフェノンとの反応により、ケトンの二電子還元体であるジアニオン種を世界で初めて単離し、その単結晶X線構造解析に成功した。続いて、二価サマリウムアリールオキシドとフルオレノンとの反応により一電子還元体であるケチルラジカル種の単離と構造解析を実現した。ケチルラジカル種は、一〇〇年以上前からピナコールカップリング反応などの有機反応における活性中間体として想定されてきたが、極めて高い反応性により、その構造は推測に留まっていた。同氏が初めて単離に成功したサマリウムケチル錯体は嵩高いアリールオキシドが配位しているため、通常は起こりやすいケチルラジカル同士の結合が抑制されている。また、その錯体の挙動を精査することにより、ピナコールカップリング反応に可逆性があることを初めて明らかにした。

さらに侯氏は、立体的に嵩高いシクロペンタジエニル配位子とアシル基を巧みに組み合わせ、従来は合成困難とされていたハーフサンドイッチ型希土類ジアルキル錯体の合成に成功し、それらが多彩かつ特異な反応性を示すことを明らかにした。

まず、希土類ジアルキル錯体を水素と反応させることにより、前例のない多核希土類ヒドリドクラスターの創製と構造解析に成功した。さらに、これらのヒドリドクラスターの動的挙動を精査し、例えば世界で初めて成功した単結晶における水素分子の吸蔵付加過程

の観察などを通じ、複数の金属ヒドリド種が特異な協奏機能を發揮することを明らかにした。また、同様の手法によりチタンのヒドリドクラスターの創製にも成功し、これが温和な条件下、窒素分子の開裂と水素化、ベンゼン環の切断と再配列、ピリジン環の切断と脱窒素反応など、極めて特異な反応性を示すことを明らかにした。これらの成果は、ヒドリドクラスター化学の分野を切り拓くだけでなく、固体触媒を用いた工業プロセスに関する重要な示唆を与えるものである。

侯氏はさらに、独自に開発したハーフサンドイッチ型希土類ジアルキル錯体から一つのアルキル基を引き抜くことにより、モノアルキルカチオン種の創出と単離に成功し、これらが様々な有機合成反応や高分子重合反応において特異な触媒活性と選択性を示すことを明らかにした。

すなわち、有機合成化学の分野においては、希土類―炭素結合が高度な炭素―水素結合 ($C-H$ 結合) 活性化能、ならびに $C=C$ 不飽和結合への高い挿入活性を示すことを活用し、従来は実現困難であった、有機化合物の $C-H$ 結合を活性化し、 $C-C$ 結合生成につなげる触媒的な変換反応を種々実現した。

一方、高分子重合反応においては、希土類―炭素結合の $C=C$ 不飽和結合に対する高い挿入活性、ならびに希土類元素の安定な +3

価の酸化状態を維持する特徴を生かし、種々の性質の異なるオレフィンを精密に共重合させることに成功した。特に、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、従来は実現困難であった、エチレンとヘテロ原子を含む極性オレフィンとの共重合において、極性オレフィンの導入率、モノマー配列や分子量分布の精密制御などの点で極めて優れた成果を得ている。さらに、これらの知見を生かし、エチレンとアニシル置換プロピレンとの共重合により、様々な環境下で優れた自己修復性能や形状記憶性能を示す機能性ポリマーの創製に成功した。これらのポリマーは実用性の高い革新的な自己修復材料として様々な応用展開が期待されている。

以上、侯 召民氏は高活性有機希土類化合物の創製から新反応開拓や新機能材料の創出に至るまで一貫して独創的な研究を展開し、学術的にも社会的にもインパクトの高い成果を上げた。これらの卓越した業績により文部科学大臣表彰科学技術賞（平成二〇年）、日本希土類学会賞（平成二一年）、高分子学会賞（平成二四年）、名古屋シルバメダル（平成二八年）、日本化学会賞（平成三一年）などが授与されている。

1. 中略論文

1. **Z. Hou**, H. Yamazaki, K. Kobayashi, Y. Fujiwara, and H. Taniguchi, "Novel Crystal Structure of Ytterbium(II)-Benzophenone Dianion Complex and its Reaction with 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 722–724.
2. **Z. Hou**, T. Miyano, H. Yamazaki, and Y. Wakatsuki, "Well-Defined Metal Ketyl Complex: $\text{Sm}(\text{ketyl})(\text{OAr})_2(\text{THF})_2$ and Its Reversible Coupling to a Disarium(III) Pinacolate", *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4421–4422.
3. **Z. Hou**, A. Fujita, H. Yamazaki, and Y. Wakatsuki, "First Isolation of a Metal Ketyl in Aggregated Forms. X-Ray Structures of Dimeric and Tetrameric Sodium Fluorenone Ketyl Complexes: $[\text{Na}(\mu_2\text{-}\eta^1\text{-ketyl})(\text{HMPA})_2]_2$ and $[\text{Na}(\mu_3\text{-}\eta^1\text{-ketyl})(\text{HMPA})_4]_2$ ", *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2503–2504.
4. **Z. Hou**, X. Jia, M. Hoshino, and Y. Wakatsuki, "First Structural Characterization of a Benzophenone Ketyl Complex", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1292–1294.
5. **Z. Hou**, A. Fujita, Y. Zhang, T. Miyano, H. Yamazaki, and Y. Wakatsuki, "One-Electron Reduction of Aromatic Ketones by Low-Valent Lanthanides. Isolation, Structural Characterization, and Reactivity of Lanthanide Ketyl Complexes", *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 754–766.
6. D. Cui, O. Tardif, and **Z. Hou**, "Ternuclear Rare Earth Metal Polyhydrido Complexes Composed of $(\text{C}_5\text{Me}_5\text{SiMe}_3)\text{LnH}_2$ Units. Unique Reactivities toward Unsaturated C–C, C–N, and C–O Bonds", *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1312–1313.
7. Y. Luo, J. Baldamus, and **Z. Hou**, "Scandium Half-Metallocene-Catalyzed Syndiospecific Styrene Polymerization and Styrene-Ethylene Copolymerization: Unprecedented Incorporation of Syndiotactic Styrene–Styrene Sequences in Styrene–Ethylene Copolymers", *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 13910–13911.
8. L. Zhang, Y. Luo, and **Z. Hou**, "Unprecedented Isospecific 3,4-Polymerization of Isoprene by Cationic Rare Earth Metal Alkyl Species Resulting from a Bimolecular Precursor", *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 14562–14563.
9. T. Shima and **Z. Hou**, "Hydrogenation of Carbon Monoxide by Tetranuclear Rare Earth Metal Polyhydrido Complexes. Selective Formation of Ethylene and Isolation of Well-Defined Polyoxo Rare Earth Metal Clusters", *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8124–8125.
10. L. Zhang, T. Suzuki, Y. Luo, M. Nishitara, and **Z. Hou**, "Cationic Alkyl Rare-Earth Metal Complexes Bearing an Ancillary Bis(phosphinophenyl)amido Ligand. A Catalytic System for Living *cis*-1,4-Polymerization and Copolymerization of Isoprene and Butadiene", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1909–1913.
11. X. Li, M. Nishitara, L. Hu, K. Mori, and **Z. Hou**, "Alternating and Random Copolymerization of Isoprene and Ethylene Catalyzed by Cationic Half-Sandwich Scandium Alkyls", *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 13870–13882.
12. M. Nishitara, J. Baldamus, T. Shima, K. Mori, and **Z. Hou**, "Synthesis and Structures of the $\text{C}_5\text{Me}_5\text{SiMe}_3$ -Supported Polyhydride Complexes over the Full Size Range of the Rare Earth Series", *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 5033–5044.
13. T. Shima, Y. Luo, T. Stewart, R. Bau, G. J. McIntyre, S. A. Mason, and **Z. Hou**, "Molecular Heterometallic Hydride Clusters Composed of Rare-Earth and d-Transition Metals", *Nature Chem.* **2011**, 3, 814–820.
14. T. Shima, S. Hu, G. Luo, X. Kang, Y. Luo, and **Z. Hou**, "Dinitrogen Cleavage and Hydrogenation by a Trinuclear Titanium Polyhydride Complex", *Science* **2013**, 340, 1549–1552.
15. J. Oyama and **Z. Hou**, "Regioselective C–H Alkylation of Anisoles with Olefins Catalyzed by Cationic Half-Sandwich Rare Earth Alkyl Complexes", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 51, 12828–12832.

16. G. Song, W. N. O. Wylie, and **Z. Hou**, "Enantioselective C–H Bond Addition of Pyridines to Alkenes Catalyzed by Chiral Half-Sandwich Rare-Earth Complexes", *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12209–12212.
17. S. Hu, T. Shima, and **Z. Hou**, "Carbon–Carbon Bond Cleavage and Rearrangement of Benzene by a Trinuclear Titanium Hydride", *Nature* **2014**, *512*, 413–415.
18. X. Shi, M. Nishitara, and **Z. Hou**, "C–H Polyaddition of Dimethoxyarenes to Unconjugated Dienes by Rare Earth Catalysts", *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6147–6150.
19. C. Wang, G. Luo, M. Nishitara, G. Song, A. Yamamoto, Y. Luo, and **Z. Hou**, "Heteroatom-assisted olefin polymerization by rare-earth metal catalysts", *Sci. Adv.* **2017**, *3*, e1701011.
20. H. Teng, Y. Luo, M. Nishitara, and **Z. Hou**, "Diastereodivergent Asymmetric Carboamination/Annulation of Cyclopropenes with Aminoalkenes by Chiral Lanthanum Catalysts", *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 16506–16509.
21. Y. Luo, H. Teng, M. Nishitara, and **Z. Hou**, "Asymmetric Yttrium-Catalyzed C(sp³)-H Addition of 2-Methyl Azarenes to Cyclopropenes", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 9207–9210.
22. S. Hu, G. Luo, T. Shima, Y. Luo, and **Z. Hou**, "Hydrodenitrogenation of Pyridines and Quinolines at a Multinuclear Titanium Hydride Framework", *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 1866.
23. G. Zhan, H. Teng, Y. Luo, S. Lou, M. Nishitara, and **Z. Hou**, "Enantioselective Construction of Silicon-Stereogenic Silanes by Scandium-Catalyzed Intramolecular Alkene Hydrosilylation", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 12342–12346.
24. Y. Luo, Y. Ma, and **Z. Hou**, "α-C–H Alkylation of Methyl Sulfides with Alkenes by a Scandium Catalyst", *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 114–117.
25. H. Wang, Y. Yang, M. Nishitara, Y. Higaki, A. Takahara, and **Z. Hou**, "Synthesis of Self-Healing Polymers by Scandium-Catalyzed Copolymerization of Ethylene and Anisylpropylenes", *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 3249–3257.
26. H. Wang, Y. Zhao, M. Nishitara, Y. Yang, G. Luo, Y. Luo, and **Z. Hou**, "Scandium-Catalyzed Regio- and Stereoselective Cyclopolymerization of Functionalized α, ω-Dienes and Copolymerization with Ethylene", *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 12624–12633.
27. H. Wang, X. Wu, Y. Yang, M. Nishitara, and **Z. Hou**, "Co-syn diospecific Alternating Copolymerization of Functionalized Propylenes and Styrene by Rare-Earth Catalysts", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 7173–7177.
28. S. Lou, Z. Mo, M. Nishitara, and **Z. Hou**, "Construction of All-Carbon Quaternary Stereocenters by Scandium-Catalyzed Intramolecular C–H Alkylation of Imidazoles with 1,1-Disubstituted Alkenes", *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 1200–1205.
29. X. Cong, G. Zhan, Z. Mo, M. Nishitara, and **Z. Hou**, "Diastereodivergent [3 + 2] Annulation of Aromatic Aldimines with Alkenes via C–H Activation by Half-Sandwich Rare-Earth Catalysts", *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 5531–5537.
30. S. Lou, L. Zhang, Y. Luo, M. Nishitara, G. Luo, Y. Luo, and **Z. Hou**, "Regiodivergent C–H Alkylation of Quinolines with Alkenes by Half-Sandwich Rare-Earth Catalysts", *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 18128–18137.
31. S. Lou, Q. Zhuo, M. Nishitara, G. Luo, and **Z. Hou**, "Enantioselective C–H Alkylation of Ferrocenes with Alkynes by Half-Sandwich Scandium Catalyst", *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 2470–2476.
32. S. Lou, G. Luo, S. Yamaguchi, K. An, M. Nishitara, and **Z. Hou**, "Modular Access to Spiro-dihydroquinolines via Scandium-Catalyzed Dearomative Annulation of Quinolines with Alkynes", *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 20462–20471.

II. 主要総説及び書

1. **Z. Hou** and **Y. Wakasaki**, "Organometallic Complexes of Scandium, Yttrium, and the Lanthanides", *Science of Synthesis* (Editors: T. Imamoto and R. Noyori), Thieme: Stuttgart, **2**, pp. 849–942 (2002).
2. **M. Nishiura** and **Z. Hou**, "Novel Polymerization Catalysts and Hydride Clusters from Rare-Earth Metal Dialkyls", *Nature Chem.* **2010**, *2*, 257–268.
3. **M. Nishiura**, **F. Guo**, and **Z. Hou**, "Half-Sandwich Rare-Earth-Catalyzed Olefin Polymerization, Carbometalation, and Hydroarylation", *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2209–2220.