

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月3日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2014～2018

課題番号：26220802

研究課題名(和文) ハーフサンドイッチ型錯体構造を基盤とする新反応場の構築

研究課題名(英文) Development of New Catalysts Based on Half-Sandwich Metal Complex Structures

研究代表者

侯 召民 (Hou, Zhaomin)

国立研究開発法人理化学研究所・開拓研究本部・主任研究員

研究者番号：10261158

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 150,130,000円

研究成果の概要(和文)：独自の知見に基づく新しい触媒を開発し、それらを用いて、例えば、炭素-水素結合や窒素-水素結合、ケイ素-水素結合の不斉アルキル化、非極性オレフィンと極性オレフィンとの精密共重合による機能性ポリマーの創製、多金属ヒドリド錯体による窒素分子や芳香族環の温和な条件下での活性化と変換など、従来では実現困難であった新しい化学変換反応の開拓や新機能性材料の創製に成功し、物質創製化学の新しいフロンティアを拓いた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果は、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の基礎科学分野の新しいフロンティアの開拓のみならず、新たな知財の形成や新産業の創出にもつながることが期待できる。例えば、本研究を通して創製された新規自己修復ポリマーは、空気中だけでなく、水や酸、アルカリ性水溶液中でも優れた自己修復性能や形状記憶性能を示し、従来のものでは見られない実用性の高い新機能性材料として多方面から大きな期待が寄せられている。

研究成果の概要(英文)：This project aimed to develop new catalysts, new reactions and new functional materials superior or complementary to the existing ones. By using half-sandwich rare-earth catalysts, we have achieved for the first time the copolymerization of ethylene and polar α -olefins in a controlled fashion, which afforded new functional polyolefins with excellent self-healing and shape-memory properties. We have synthesized a series of chiral half-sandwich rare-earth alkyl complexes that show excellent enantioselectivity and activity in various transformations such as asymmetric C-H, N-H and Si-H alkylation via C=C insertion. By using molecular metal hydride clusters, we have achieved the activation and transformation of inactive small molecules and aromatic skeletons under mild conditions such as conversion of N₂ to nitriles and hydrodenitrogenation of pyridine. This work has not only opened up new avenues in chemical science, but may also offer new entries into chemical industry innovation.

研究分野：有機金属化学 触媒化学 有機合成化学 高分子化学

キーワード：希土類 チタン ヒドリドクラスター シクロペンタジエニル基 C-H結合活性化 不斉触媒 自己修復材料 非極性と極性オレフィンとの共重合

1. 研究開始当初の背景

新しい触媒の開発は、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。希土類を含む前周期遷移金属錯体触媒の開発においては、シクロペンタジエニル配位子（以下 Cp と略する）を二個持つ、 Cp_2MR_n のようなメタロセン型の錯体を中心に研究が進められていた。しかしこのようなサンドイッチ型の構造を持つメタロセン錯体は安定性に優れているものの、配位子の立体障害などのため反応性に制限があり、その応用範囲はかなり限られていた。一方、より高い反応性が期待できる、補助配位子を一個しか持たない錯体（特に希土類錯体）は、配位子の再配列が起こりやすく合成が困難であり、その研究があまり進んでいなかった。他方、ピリジンユニットを有する有機メソポーラス構造体が配位子として利用できることが報告されているが、Cp ユニットを有するメソポーラス構造体については、研究例がなかった。本研究提案者は、新規錯体触媒の開発研究において、立体的にかさ高い Cp 配位子を一個しか持たないハーフサンドイッチ型希土類ジアルキル錯体などの合成に成功し、このタイプの金属種が多彩な反応場として機能できることを示唆する結果を得た。

2. 研究の目的

本研究では、提案者らの独自の知見に基づき、新しい構造を有する様々な遷移金属アルキル錯体やヒドリド錯体などを設計合成し、それらを基盤として、特異な反応性を有する革新的触媒の開発を目指す。具体的には、窒素などの不活性小分子の活性化、芳香族化合物の炭素-炭素結合の切断や不斉水素化、さらにポリオレフィンの高機能化など、従来手段では達成困難な新規物質変換反応を実現すべく、補助配位子を一個しか持たない様々なハーフサンドイッチ型金属活性種や、それらを組み込んだ有機メソポーラスシリカ構造体を基に、触媒の設計・合成から、新反応・新機能性材料の開発まで一貫して系統的に研究を進める。

3. 研究の方法

様々な置換シクロペンタジエニル配位子をもつハーフサンドイッチ型希土類ジアルキル錯体を合成し、構造を明らかにした上、触媒活性に対する配位子および中心金属の影響について系統的に検討する。特に C-H 結合の活性化を鍵とする様々な新規変換反応や不斉触媒反応、非極性オレフィンと極性オレフィンとの共重合などを中心に検討を行う。また、ハーフサンドイッチ型マルチアルキル錯体を水素化させ、対応する金属ポリヒドリド錯体を合成し、それらを用いて、窒素などの不活性小分子や安定な芳香族化合物などの活性化について詳細に検討する。上記の反応において、メソポーラス構造に組み込んだ金属種についても比較検討を行い、分子性固体触媒としての特色を調べる。得られた結果を統合的に検討し、分子設計や触媒設計へフィードバックさせる。

4. 研究成果

(1) ハーフサンドイッチ型希土類触媒を用いた新規有機合成反応の開発研究において、希土類アルキル種やヒドリド種の高い反応性および希土類金属イオンの高いヘテロ原子親和性を生かし、従来の触媒では実現困難であった、様々なヘテロ原子を有する有機基質の選択的 C-H 結合変換反応の開発に成功した。例えば、希土類触媒を用いたアルケン類への C-H 結合付加において、100%原子効率で *N,N*-ジメチルアニリン類のオルト $C(sp^2)$ -H 結合のアルキル化や三級アルキルアミン類の α - $C(sp^3)$ -H 結合のアルキル化、さらにメチルスルフィドの α - $C(sp^3)$ -H アルキル化などを初めて選択的に実現した。またピリジン類とアレン類との反応では、オルト位が選択的にアルケニル化されたピリジン誘導体が得られた。さらに、希土類触媒を用いたアニソール類とヒドロボランとの反応によって、アニソールのオルト選択的 C-H 結合のホウ素化を初めて達成し、またメチルスルフィドとヒドロシランとの反応では、 α - $C(sp^3)$ -H 結合の選択的シリル化を初めて実現した。一方、これらの希土類触媒を用いた新規反応の探索においてしばしば助触媒として利用された有機ホウ素化合物 $B(C_6F_5)_3$ が単独でアニリン類など電子リッチな芳香族化合物の C-H 結合のケイ素化に特異な触媒活性を示すことを見いだした。この予想外の発見は、 $B(C_6F_5)_3$ を触媒とする C-H 結合の活性化研究に大きなインパクトを与えたとともに、さまざまな官能基を持つ有機ケイ素化合物の有用な合成手法として、広く注目された。

(2) 上記の希土類触媒による C-H 結合活性化の研究で得た独自の知見を高分子合成に展開し、従来の触媒では実現困難であった新しい構造と組成を有する新機能性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に新しい道を拓いた。例えば、アニソール C-H 結合の C=C 二重結合への高い付加反応性を生かして、ジメトキシアレン類と非共役ジエン類との C-H 重付加反応を初めて実現し、100%原子効率でジメトキシアレン骨格と炭化水素骨格が交互に配列した共重合体の創製に成功した。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やメタ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との同時進行を初めて

実現し、新規多分岐ポリマーの合成に成功した。

(3) 希土類金属イオンのヘテロ原子に対する強い親和性と希土類アルキル種の C=C 二重結合に対する高い挿入活性を利用して、適宜なかさ高さを有するハーフサンドイッチ型スカンジウム触媒を用いることにより、様々なヘテロ原子(酸素、硫黄、リン、窒素)を有する極性 α -オレフィンとエチレンとの共重合を任意の混合比で実現し、高分子量の機能性ポリオレフィンの合成に成功した。とくに、アニシル置換プロピレンとエチレンとの共重合では、アニシルプロピレンとエチレンの交互挿入が優先的に進行しかつ短いエチレン連鎖も形成することによって、極めてユニークなマルチブロック共重合体が得られた。これらの新規共重合体は優れたゴム弾性に加え、乾燥空気中だけでなく、水や酸、アルカリ性水溶液中でも優れた自己修復性能や形状記憶性能を示し、従来のものでは見られない実用性の高い新機能性材料として、多方面から大きな期待が寄せられている。これらの成果は、研究の当初では全く予想できず、優れた自己修復機能性材料の設計・合成に新しい道を切り拓くものとして、今後さらなる展開が大いに期待できる。

(4) ピナフチル骨格を持つ軸不斉キラルシクロペンタジエニル配位子を用いることにより、初めての光学活性な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、これらを触媒として用いて様々な新規不斉合成反応の開発に成功した。例えば、キラルなスカンジウム錯体触媒を用いることにより、ピリジン類の C-H 結合の α -オレフィンへの不斉付加反応を初めて達成し、対応する 2-アルキルピリジン誘導体を高い収率および高い光学純度で得ることに成功した。また、イットリウムやガドリニウム触媒を用いたところ、2-メチルピリジン類のメチル基上の C(sp³)-H 結合や末端アルキンの C(sp)-H 結合が選択的に活性化され、シクロプロペン類の C=C 結合にエナンチオ選択的に付加し、対応する付加体がそれぞれ高収率および高い光学純度で得られた。不斉サマリウムおよびランタン触媒を用いることにより、置換シクロプロペン類と二級アミン類との不斉ヒドロアミノ化反応を初めて実現した。さらに、シクロプロペンとアリルアミン類との反応において、触媒量のハーフサンドイッチ型ランタン錯体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た。一方、サンドイッチ型ランタン錯体を触媒として用いたところ、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逆転した生成物が高エナンチオ選択的かつ高ジアステレオ選択的に得られた。さらに、光学活性なスカンジウム触媒を用いることにより、様々なプロキラルな二級シラン類によるアルケン類の不斉水素ケイ素化を初めて実現し、不斉ケイ素中心を有する新規三級ケイ素化合物を高収率および高い光学純度で合成することに成功した。これらの反応は、従来の触媒では実現困難であり、不斉触媒化学の新しいフロンティアを切り開くものとして、今後さらなる展開が期待できる。

(5) 多核チタンポリヒドリド錯体による窒素分子の活性化と変換反応の研究において、PNP 配位子を有する二核チタン錯体に配位した窒素分子が水素ガス H₂ によって容易に切断し水素化されることを見いだした。また窒素分子の切断と水素化によって生成した、Cp 配位子を持つ四核チタンジイミド/ジニトリド錯体とカルボン酸塩化物との反応によって、特殊な試薬を加えることなく簡便な条件下で有機ニトリル化合物の選択的な合成に成功した。一方、ハーフサンドイッチ型三核チタンポリヒドリド錯体と一酸化炭素との反応においては、室温以下で一酸化炭素の脱酸素を伴う環化四量化が選択的に進行し、また希土類/リチウム混合型錯体と一酸化炭素との反応では一酸化炭素のリニア選択的な三量化反応が起こることを見いだした。これらの反応は、一酸化炭素と水素から液体炭化水素を工業的に作るフィッシャー・トロプシュ反応との関連で極めて興味深いものである。さらに、三核チタンポリヒドリド錯体を用いて、ピリジンの水素化脱窒素反応やチオフエンの水素化脱硫反応などを温和な条件(60℃以下)において実現した。これらの反応は、石油精製において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ピリジンやチオフエンの水素化脱ヘテロ元素反応を実現したのは本研究が初めてである。理論計算などにより、以上の反応はいずれも複数の金属種の協同的な働きによって進行することを明らかにした。これらの研究は、優れた協奏機能を発現できる新しい触媒の設計・合成に有用な指針を与えるものとして、今後さらなる展開が期待できる。

(6) ポーラスシリカ構造体の創製と触媒反応開発の研究において、分子性モリブデンクラスターおよびその大きさと同程度の細孔サイズを有するゼオライトとの組み合わせにより、極小サイズのモリブデン金属微粒子 - ポーラスシリカ構造体の創製に成功した。この構造体を触媒とするフロー反応系による窒素と水素との反応により、従来のモリブデン担持触媒を凌ぐ高い効率でアンモニア合成を実現した。さらに、従来の高活性触媒のように窒素活性化のための特殊な電子供与性担体や添加剤を用いることなく、比較的低温(250℃程度)でアンモニアの連続的生成にも成功した。これらの成果は、モリブデンの高い窒素活性化能とポーラス材料の高分散性との協同効果によって達成されたものと考えられ、アンモニア合成反応の条件温和化や含窒素有機化合物の合成に新しい道を開くものとして、今後さらなる展開が期待できる。

5. 主な発表論文等

{ 雑誌論文 } (計 58 件)

- H. Wang, Y. Yang, M. Nishiura, Y. Higaki, A. Takahara, Z. Hou, “Synthesis of Self-Healing Polymers by Scandium-Catalyzed Copolymerization of Ethylene and Anisylpropylenes”, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 3249-3257, 查読有, DOI: 10.1021/jacs.8b13316
- T. Shima, G. Luo, S. Hu, Y. Luo, and Z. Hou, “Experimental and Computational Studies of Dinitrogen Activation and Hydrogenation at a Tetranuclear Titanium Imide/Hydride Framework”, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 2713-2720, 查読有, DOI: 10.1021/jacs.8b13341
- Y. Ma, S. Lou, G. Luo, Y. Luo, G. Zhan, M. Nishiura, Y. Luo, and Z. Hou, “B(C₆F₅)₃/Amine-Catalyzed C(sp)-H Silylation of Terminal Alkynes with Hydrosilanes: Experimental and Theoretical Studies”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 15222-15226, 查読有, DOI: 10.1002/anie.201809533
- G. Zhan, H. Teng, Y. Luo, S. Lou, M. Nishiura, and Z. Hou, “Enantioselective Construction of Silicon-Stereogenic Silanes by Scandium-Catalyzed Intermolecular Alkene Hydrosilylation”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 12342-12346, 查読有, DOI: 10.1002/anie.201807493
- Y. Luo, H. Teng, C. Xue, M. Nishiura, and Z. Hou, “Yttrium-Catalyzed Regioselective α -C-H Silylation of Methyl Sulfides with Hydrosilanes”, *ACS Catal.*, **2018**, *8*, 8027-8032, 查読有, DOI: 10.1021/acscatal.8b02405
- C. Xue, Y. Luo, H. Teng, Y. Ma, M. Nishiura, and Z. Hou, “Ortho-Selective C-H Borylation of Aromatic Ethers with Pinacol-borane by Organo Rare-Earth Catalysts”, *ACS Catal.*, **2018**, *8*, 5017-5022, 查読有, DOI: 10.1021/acscatal.8b01364
- H. Teng, Y. Ma, G. Zhan, M. Nishiura, and Z. Hou, “Asymmetric C(sp)-H Addition of Terminal Alkynes to Cyclopropenes by a Chiral Gadolinium Catalyst”, *ACS Catal.*, **2018**, *8*, 4705-4709, 查読有, DOI: 10.1021/acscatal.8b01189
- 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, 查読有, DOI: 10.1021/jacs.7b11245
- 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, 查読有, DOI: 10.1038/s41467-017-01607
- H. Teng, Y. Luo, M. Nishiura, and Z. Hou, “Diastereodivergent Asymmetric Carboamination/Annulation of Cyclopropenes with Aminoalkenes by Chiral Lanthanum Catalysts”, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 16506-16509, 查読有, DOI: 10.1021/jacs.7b10786
- B. Wang, G. Luo, M. Nishiura, Y. Luo, and Z. Hou, “Cooperative Trimerization of Carbon Monoxide by Lithium and Samarium Boryls”, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 16967-16973, 查読有, DOI: 10.1021/jacs.7b10108
- Y. Ma, L. Zhang, Y. Luo, M. Nishiura, and Z. Hou, “B(C₆F₅)₃-Catalyzed C-Si/Si-H Cross-Metathesis of Hydrosilanes”, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 12434-12437, 查読有, DOI: 10.1021/jacs.7b08053
- C. Wang, G. Luo, M. Nishiura, G. Song, A. Yamamoto, Y. Luo, and Z. Hou, “Heteroatom-Assisted Olefin Polymerization by Rare-Earth Metal Catalysts”, *Sci. Adv.*, **2017**, *3*, e1701011, 查読有, DOI: 10.1126/sciadv.1701011
- Y. Luo, H. Teng, M. Nishiura, and Z. Hou, “Asymmetric Yttrium-Catalyzed C(sp³)-H Addition of 2-Methyl Azaarenes to Cyclopropenes”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 9207-9210, 查読有, DOI: 10.1002/anie.201705431
- B. Wang, G. Luo, M. Nishiura, S. Hu, T. Shima, Y. Luo, and Z. Hou, “Dinitrogen Activation by Dihydrogen and a PNP-Ligated Titanium Complex”, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 1818-1821, 查読有, DOI: 10.1021/jacs.6b13323
- H. Teng, Y. Luo, B. Wang, L. Zhang, M. Nishiura, and Z. Hou, “Synthesis of Chiral Aminocyclopropanes by Rare-Earth-Metal-Catalyzed Cyclopropene Hydroamination”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 15406-15410, 查読有, DOI: 10.1002/anie.201609853
- X. Shi, M. Nishiura, and Z. Hou, “Simultaneous Chain-Growth and Step-Growth Polymerization of Methoxystyrenes by Rare Earth Catalysts”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 14812-14817, 查読有, DOI: 10.1002/anie.201609065
- M. M. Guru, T. Shima, and Z. Hou, “Conversion of Dinitrogen to Nitriles at a Multinuclear Titanium Framework”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 12316-12320, 查読有, DOI: 10.1002/anie.201607426
- G. Song, G. Luo, J. Oyamada, Y. Luo, and Z. Hou, “Ortho-Selective C-H Addition of N,N-Dimethyl Anilines to Alkenes by a Yttrium Catalyst”, *Chem. Sci.*, **2016**, *7*, 5265-5270, 查読有, DOI: 10.1039/c6sc00833j
- X. Shi, M. Nishiura, and Z. Hou, “C-H Polyaddition of Dimethoxyarenes to Unconjugated Dienes by Rare Earth Catalysts”, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 6147-6150, 查読有, DOI: 10.1021/jacs.6b03859
- ⑳ Y. Ma, B. Wang, L. Zhang, and Z. Hou, “Boron-Catalyzed Aromatic C-H Bond Silylation with Hydrosilanes”, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 3663-3666, 查読有, DOI: 10.1021/jacs.6b01349
- ㉑ X. Kang, G. Luo, L. Luo, S. Hu, Y. Luo, and Z. Hou, “Mechanistic Insights into Ring Cleavage and

Contraction of Benzene over a Titanium Hydride Cluster”, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 11550-11559, 査読有, DOI: 10.1021/jacs.6b03545

- ⑳ A. Nako, J. Oyamada, M. Nishiura and Z. Hou, “Scandium-Catalysed Intermolecular Hydroaminoalkylation of Olefins with Aliphatic Tertiary Amines”, *Chem. Sci.*, **2016**, *7*, 6429-6434, 査読有, DOI: 10.1039/c6sc02129h
- ㉑ G. Song, W. W. N. O, 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, 査読有, DOI: 10.1021/ja504995f

総説

- ㉒ Y. Yang, M. Nishiura, H. Wang, Z. Hou, “Metal-Catalyzed C–H Activation for Polymer Synthesis and Functionalization”, *Coord. Chem. Rev.*, **2018**, *376*, 506-532, 査読有, <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.08.017>
- ㉓ M. Nishiura, F. Guo, and Z. Hou, “Half-Sandwich Rare-Earth-Catalyzed Olefin Polymerization, Carbometalation, and Hydroarylation”, *Acc. Chem. Res.*, **2015**, *48*, 2209-2220, 査読有, DOI: 10.1021/acs.accounts.5b00219

〔学会発表〕(計 156 件)

Z. Hou, “Design and Synthesis of New Organometallic Complexes for Novel Chemical Transformations”, The 99th CSJ Annual Meeting, March 16, 2019, Kobe, Japan (受賞講演)

Z. Hou, “Rare-Earth and Group 4 Metal Complexes for Novel Chemical Transformations”, The 15th International Symposium for Chinese Organic Chemists (ISCOC-15), October, 2018, Taipei, Taiwan (基調講演)

Z. Hou, “Half-Sandwich Rare-Earth Alkyl Complexes: Versatile Catalysts for Organic Synthesis and Olefin Polymerization”, 10th International Conference on f-Elements (ICFE-10), September, 2018, Lausanne, Switzerland (招待講演)

Z. Hou, “Asymmetric Catalysis by Chiral Half-Sandwich Rare-Earth Metal Complexes”, 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018), August, 2018, Sendai, Japan (招待講演)

Z. Hou, “Rare-Earth and Early Transition Metal Complexes for Novel Chemical Transformations”, 28th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC-2018), July, 2018, Florence, Italy (基調講演)

Z. Hou, “Half-Sandwich Rare Earth and Group 4 Metal Complexes for Novel Chemical Transformations”, International Symposium on Organic Chemistry in Western China, 2017, October, Chengdu, China (基調講演)

Z. Hou, “Cleavage and Transformations of Dinitrogen and Aromatic Skeletons by Molecular Titanium Hydride Clusters”, Gordon Research Conference, 2017, January, Houston, U.S.A. (招待講演)

Z. Hou, “Activation and Transformation of H₂, N₂ and CO₂ by Transition Metal Complexes”, The 2nd Small Molecule Activation Conference, 2016, May, Cancun, Mexico (基調講演)

Z. Hou, “Rare Earth and Group 4 Metal Complexes for Novel Chemical Transformations”, The 21st Nagoya Medal of Organic Chemistry, 2016, January, Nagoya, Japan (受賞講演)

Z. Hou, “Organometallic Chemistry and Catalysis of Half-Sandwich Rare Earth Alkyl and Hydride Complexes”, The 18th National Symposium on Organometallic Chemistry of China, August 22, 2014, Lanzhou, China (受賞講演)

Z. Hou, “Recent Advances in Organometallic Chemistry and Catalysis of Rare-Earth Elements”, 27th Rare Earth Research Conference, June 24, 2014, Squaw Valley, USA (基調講演)

〔図書〕(計 3 件)

T. Shima, Z. Hou, “Dinitrogen Fixation by Transition Metal Hydride Complexes”, *Top. Organomet. Chem.*, **2017**, *60*, 23-43.

T. Shima and Z. Hou, “Molecular Rare Earth Hydride Clusters”, in *Recent Development in Clusters of Rare Earths and Actinides: Chemistry and Materials* (Zhiping Zheng, Editor), Springer, **2016**, pp. 315-336.

島 隆則, 侯 召民, “分子性多金属ヒドリドクラスターの合成と水素吸蔵性能”, *水素利用技術集成 Vol.4*, **2014**, pp. 221-228.

〔産業財産権〕

○出願状況(計 6 件)

名称：極性オレフィン系重合体からなる成形品とその物性

発明者：Y. Yang, H. Wang, M. Nishiura, Z. Hou

権利者：理化学研究所
種類：特許
番号：特許願 2018-046829
出願年：平成 30 年
国内外の別：国内

名称：アンモニア合成用触媒、及びその利用
発明者：S. Kamiguchi, Z. Hou, C. T. To
権利者：理化学研究所
種類：特許
番号：JP2018/008764
出願年：平成 30 年
国内外の別：国際

名称：極性オレフィン重合体及び共重合体の製造方法
発明者：C. Wang, H. Wang, M. Nishiura, Z. Hou
権利者：理化学研究所
種類：特許
番号：特許願 2017-049096
出願年：平成 29 年
国内外の別：国内

〔その他〕

報道関連

2019 年 2 月 7 日、理化学研究所プレスリリース「新しい機能性ポリマーの開発に成功」。NHK 総合「ニュースシブ 5 時」「ニュースチェック 11」、NHK ラジオ第 1「NHK ジャーナル」、フジテレビ「めざましテレビ」などで紹介。読売新聞、毎日新聞、日経産業新聞、北海道新聞、静岡新聞、中国新聞、神戸新聞、化学工業日報等に掲載。

2017 年 11 月 30 日、理化学研究所プレスリリース「ピリジンから窒素を容易に除く」。日刊工業新聞、科学新聞に掲載。

2017 年 7 月 22 日、理化学研究所プレスリリース「機能性ポリオレフィンの合成・制御に成功」。日刊工業新聞に掲載。

2016 年 9 月 13 日、理化学研究所プレスリリース「窒素分子から直接ニトリルを合成」。日刊工業新聞、化学工業日報に掲載。

2016 年 5 月 20 日、理化学研究所プレスリリース「機能性ポリマーの新しい合成法を開発」。化学工業日報、日経電子版に掲載。

2016 年 4 月 13 日、理化学研究所プレスリリース「リチウムホウ素化合物の新しい合成法を開発」。化学工業日報、日経電子版に掲載。

2016 年 3 月 15 日、理化学研究所プレスリリース「有機ケイ素化合物の新しい合成法を開発」。化学工業日報、フジサンケイビジネスアイに掲載。

2014 年 8 月 28 日、理化学研究所プレスリリース「ベンゼンの「炭素 - 炭素結合」を室温で切断」。科学新聞に掲載。

アウトリーチ活動情報

理研一般公開（毎年 4 月に開催）にて、研究室の最先端研究を紹介
高校生、大学生対象研究紹介および研究室見学（2016 年、2017 年 県立松山高校、2018 年 都立日比谷高校、2018 年 埼玉大学大学院生、2018 年 東京工業大学大学院生）

受賞

侯 召民、2018 年度日本化学会賞
侯 召民、2015 年度名古屋シルバーメダル
侯 召民、2014 年度中国化学会『黄耀會有機金属化学賞』

6. 研究組織

- (1) 研究分担者
- (2) 研究協力者

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。