

研究種目：特定領域研究
研究期間：2006 年～2009 年
課題番号：18065020
研究課題名（和文）：希土類ヒドリドクラスターを基盤とする多金属触媒
研究課題名（英文）：Multimetallic Catalyst Based on the Rare Earth Hydride Clusters
研究代表者：侯 召民（独立行政法人理化学研究所・侯有機金属化学研究室・主任研究員）
研究者番号：10261158

研究分野：有機金属化学、錯体化学、高分子化学

科研費の分科・細目：基礎化学、無機化学

キーワード：希土類金属、ヒドリド錯体、クラスター触媒、重合反応、カチオン錯体

1. 研究計画の概要

本研究では、新しい構造を有する多核希土類ポリヒドリド錯体の合成とそれを用いる新反応の開拓を中心に、これまでにない新しい反応場の構築とそれを用いた新規触媒反応の開発を目指す。とくに従来の触媒では実現困難な新しい物質変換反応の開発を念頭に入れ、これまでほとんど研究されていなかった希土類多核ポリヒドリド錯体やそのカチオン・アニオン錯体、また特異な協奏機能が期待できる希土類と d-ブロック遷移金属を合わせもつ混合型多核ポリヒドリド錯体の合成などについて重点的に検討を行う。

2. 研究の進捗状況

(1) 希土類ポリヒドリド錯体と一酸化炭素との反応：希土類ポリヒドリド錯体 $[\text{Cp}^*\text{Y}(\mu\text{-H})_2]_4(\text{THF})$ (1) ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3$) は一酸化炭素と温和な条件下で反応して、短時間で混合物をほとんど生じずにエチレンとオキソ錯体 $[\text{Cp}^*\text{Y}(\mu_3\text{-O})_4]$ を生成することを明らかにした。反応機構に関する知見を得るため、低温下で一酸化炭素との反応を追跡したところ、いくつかの鍵となる中間体を検出した。以上の結果は、一酸化炭素 (CO) と水素 (H_2) を反応させて、液化炭化水素 (人造石油) や酸素を含むその誘導体から成る混合物を生成する反応 (フィッシャー・トロプシュ反応) の機構解明にも寄与するものと考えられる。

(2) カチオン性希土類ポリヒドリド錯体の重合反応：錯体 1 と $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ との反応により初めてカチオン性希土類ヒドリド錯体 $[\text{Cp}^*_4\text{Y}_4(\mu\text{-H})_7(\text{THF})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (2) の合成および構造解析に成功した。このカチオン錯体は 1,3-シクロヘキサジエンの位置選択的重合反応の触媒として作用し、選択的にシス 1,4-ポリシクロヘキセンを与えることを明らかにした。

(3) 希土類金属を含む混合型ヒドリド錯体の合成及び可逆的な水素吸蔵特性：希土類 d-ブロック遷移金属混合型ヒドリド錯体は単核錯体とは異なる特異な反応性が期待されるのみならず、例えば LaNi_5 などの水素吸蔵合金のモデル化合物として水素の吸脱着プロセスの解明に寄与できるものと考えられる。錯体 1 と $\text{Cp}^*\text{MoPMe}_3\text{H}_5$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) の反応により混合型ポリヒドリド錯体 $(\text{Cp}^*\text{Y})_4(\mu\text{-H})_6[\text{Cp}^*\text{Mo}(\mu\text{-H})_5]$ (3) を得た。錯体 3 を高温・減圧下におくと、水素が脱離し、錯体 $(\text{Cp}^*\text{Y})_4(\mu\text{-H})_5[\text{Cp}^*\text{Mo}(\mu\text{-H})_4]$ (4) が得られた。また錯体 4 は結晶状態を保持したまま水素を吸着して錯体 3 に変化することを X 線結晶構造解析により明らかにした。錯体 3 と 4 の間では可逆的な水素付加反応が進行することが明らかになった。

3. 現在までの達成度

おおむね順調に進展している。

これまでの研究経過で、三核から六核までの新規希土類ヒドリドクラスターの合成や混合型ヒドリドクラスターの合成に成功し、また、重合反応、CO の活性化などにおいて興味深い知見が得られ、当初の目的であった新しい反応場の構築と物質変換反応に対して一定の成果が得られた。今後は最終目標である希土類ヒドリドクラスターを基盤とする新規触媒反応の開発に全力を挙げる。

4. 今後の研究の推進方策

新たな希土類ヒドリドクラスターの合成に関しては一定の成果が得られた。今後はこれらを用いた新規触媒反応の開発に重点をおいて研究を進める。具体的な研究方策を以下に示す。

(1) 活性小分子を用いた触媒反応：希土類ヒドリドクラスターは CO と反応してエチレンとオキソクラスターを選択的に与える。ク

ラスターに取り込まれた酸素原子を取り出し再びヒドリド配位子を導入し、触媒的な反応の進行を目指す。

(2) 新たな重合反応の開発：これまでに合成した三核から六核までの新規希土類ヒドリドクラスターから $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ や $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}$ などとの反応によりカチオン性、アニオン性ポリヒドリドクラスターを合成し、従来のカチオン性四核ヒドリドクラスターが有する重合活性と比較し、より高活性高選択的な重合触媒の開発を目指す。

(3) 混合型ヒドリドクラスターの特異な反応：混合型多核ポリヒドリドクラスターだからこそ成し得る反応(触媒反応)の開発を目指す。

5. 代表的な研究成果

[雑誌論文](計 16 件)

- (1) M. Yousufuddin, M. J. Gutmann, J. Baldamus, O. Tardif, Z. Hou, S. A. Mason, G. J. McIntyre, R. Bau, "Neutron Diffraction Studies on a 4-Coordinate Hydrogen Atom in an Yttrium Cluster" *J. Am. Chem. Soc.* 査読有 130, **2008**, 3888–3891.
- (2) T. Shima, 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.* 査読有 128, **2006**, 8124–8125.
- (3) X. Li, J. Baldamus, M. Nishiura, O. Tardif, Z. Hou, "Cationic Polyhydrido Rare Earth Metal Complexes. Synthesis, Structure, and Catalysis in 1,3-Cyclohexadiene Polymerization", *Angew. Chem., Int. Ed.*, 査読有 45, **2006**, 8184–8188.

[学会発表](計 87 件)

- (1) Z. Hou, "Rare earth metal hydride clusters composed of "LMH₂" units. Synthesis, structure, and novel reactivity", 25th Rare Earth Research Conference (RERC08), (The university of Alabama), Alabama, USA, June (2008).
- (2) Z. Hou, "Development of polymerization reactions based on new organo rare earth metal catalysts", 3rd Mitsui Chemicals International Symposium on Catalysis Science (MICS2007), Kisarazu, Mar. 2007.

[産業財産権]

出願状況(計 12 件)

- (1) 名称：イソプレン系化合物の重合用の重合触媒組成物
発明者：侯 召民、張 立新
権利者：(独)理化学研究所
種類：特許権

番号：PCT/JP2007/051929

出願年月日：2007年2月5日

国内外の別：国外

- (2) 名称：複素環配位子を含む金属錯体、及びそれを含む重合触媒組成物

発明者：西浦正芳、増子智洋、侯 召民

権利者：(独)理化学研究所

種類：特許権

番号：特願 2007-60121

出願年月日：2007年3月9日

国内外の別：国内