

平成 22 年 5 月 31 日現在

研究種目：特定領域研究
 研究期間：2006～2009
 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 Catalysts Based on Rare Earth Hydride Clusters

研究代表者
 侯 召民 (Hou Zhaomin)
 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

研究成果の概要（和文）：

新規触媒の開発は様々な分野にインパクトを与える極めて重要な研究課題である。本研究では、希土類を基盤とする多金属触媒により、一酸化炭素からの選択的エチレン生成反応や、末端アルキンとイソシアニドの選択的クロスカップリング反応、イソプレンの位置・立体選択的重合反応などを開発した。また希土類とd-ブロック遷移金属を組み合わせた異種多金属錯体が水素の付加／脱離においてユニークな性質を示すことを見出した。

研究成果の概要（英文）：

The discovery of new catalysts can result in breakthroughs in various areas. Based on the multimetallic rare earth metal complexes, we have achieved for the first time the selective formation of ethylene from carbon monoxide, the regio- and stereoselective cross-coupling reaction of terminal alkynes with isocyanides, and regio- and stereoselectivity switching in isoprene polymerization. We have also found that the Y_4 -Mo pentanuclear polyhydride complex can reversibly uptake and release hydrogen in an unprecedented fashion.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	8,000,000	0	8,000,000
2007年度	8,000,000	0	8,000,000
2008年度	8,000,000	0	8,000,000
2009年度	8,000,000	0	8,000,000
総計	32,000,000	0	32,000,000

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. 研究開始当初の背景

f-ブロック遷移金属を主とする希土類金属元素は、d-ブロック遷移金属、とくに後周期遷移金属元素とは異なる独特の物理的および化学的性質を有している。希土類金属を含む多金属錯体、特にd-ブロック遷移金属を併せ持つd-f混合型錯体は特異な協同効果が期待できるため、これまで多くの試みがなされ

てきたが、高い反応性を示す錯体の報告例はない。この原因は主に出発原料として利用できる適切な希土類錯体の入手が困難なためと思われる。そのため、この分野に興味を持つ研究者は大勢いるものの、本格的に研究に取り組んでいるものは少ない。これまでの有機希土類錯体の主流は、 $(C_5Me_5)_2LnR$ のような、シクロペンタジエニル基を二個持ついわゆるメタロセンタイプの錯体であ

り、このタイプの錯体は唯一の反応活性点が d-ブロック金属との架橋によって失われるため、活性な混合型錯体の合成には適さない。しかしながら最近我々は $C_5Me_4SiMe_3$ 配位子を用いることによりこれまで全く報告されていなかった多核希土類ポリヒドリド錯体 $[(C_5Me_4SiMe_3)Ln(\mu-H)_2]_4$ の合成に成功した。これらの希土類ヒドリドクラスターは不飽和 C-C、C-N、C-O 結合に対して従来の単核錯体や d-ブロック遷移金属ヒドリド錯体には見られない極めて高い反応性を示すことが明らかになった。これらの多核希土類錯体は複数のヒドリドを有するため、たとえ一部が d-ブロック金属との架橋に使われても得られた混合型錯体には複数の活性サイトが確保されており、従来の錯体の欠点を克服した新しい d-f 混合型多金属触媒系の構築が可能と考えられる。

2. 研究の目的

新しい触媒の開発は、合成化学の飛躍的進歩だけでなく、優れた機能を持つ新規材料の創出など広い領域に影響を与える重要な研究課題である。特に近年有機金属錯体の特性を活用した新規触媒の開発が盛んに進められているが、多くの研究は 4 族以降の遷移金属を中心に行われていた。本研究では、新しい構造を有する多核希土類錯体の合成とそれを用いる新反応の開拓を中心に、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、複数の活性サイトを有する希土類ポリヒドリド錯体やそのカチオン錯体、また特異な基質協同活性化効果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異種多核金属ポリヒドリド錯体などについて重点的に検討を行い、これまでにない新しい反応場の構築を目指す。

3. 研究の方法

(1) シクロペンタジエニル系配位子を持つ希土類ポリヒドリドクラスターの合成と構造解析：これまで $C_5Me_4SiMe_3$ を有するポリヒドリドクラスター $[(C_5Me_4SiMe_3)Ln(\mu-H)_2]_4$ はすべて四核構造を採っていたが、配位子を C_5Me_5 に変えると六核構造を有するポリヒドリドクラスター $[(C_5Me_5)Gd(\mu-H)_2]_6$ が得られた。このように、シクロペンタジエニル配位子上の置換基をわずかに変化させることにより、得られたヒドリドクラスターの構造が大きく変わった。いずれの生成物においても水素との反応によって生成するジヒドリド錯体 $[CpYH_2]$ のオリゴマー化によって得られると考えられるが、その骨格の構築には配位子の高さや反応溶媒が影響していると思われる。そこで様々な置換基のシクロペンタジエニル配位子を有するビス(アミノベンジル)錯体を様々な溶媒中で H_2 または

$PhSiH_3$ と反応させて対応するポリヒドリドクラスターを合成し、その構造を X 線結晶構造解析によって明らかにした。

(2) 希土類ヒドリドクラスターの反応性：これまでに合成した希土類ヒドリドクラスターは活性な反応点である希土類-ヒドリド結合を分子内に複数有することから不飽和基質に対して特異な反応性を示す。従来の単一金属錯体と比較しながら詳細に反応性を検討した。特に、一酸化炭素、カルボニル錯体、また中性の希土類ヒドリドクラスターからカチオン性の錯体を合成し重合反応についても検討した。

(3) d-f ブロック混合型多金属錯体の合成と反応性の検討：これまでに得られた希土類ポリヒドリドクラスターをベースに様々な d-ブロック遷移金属錯体と組み合わせて、対応する混合型多金属ポリヒドリドクラスターを合成した。また N、P、As などのヘテロ原子の後周期遷移金属への強い配位力を利用して、側鎖にヘテロ原子を有するシクロペンタジエニル配位子をもつ希土類アルキル・ヒドリド錯体と $MH_x(PR_3)_y$ のような後周期遷移金属錯体との反応により、d-f 混合型多金属アルキル・ヒドリド錯体を合成した。

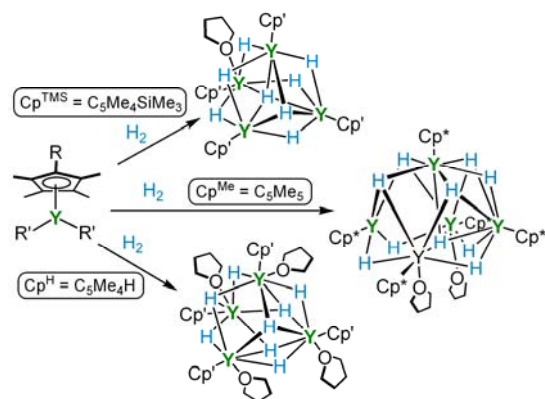
(4) 多核希土類錯体による新たな有機・高分子合成反応の開発：多金属触媒に関連して、これまでに二核希土類錯体触媒を用いてアルケン類の位置選択的二量化反応やイソプレンの位置・立体選択的 3, 4-重合反応などを開発してきた。これらの結果を踏まえて、ハーフサンドイッチ型希土類金属錯体触媒を触媒前駆体として用いることにより、末端アルケンとイソシアニドの(Z)-選択的クロスカップリング反応を行った。また、非シクロペンタジエニル系の配位子であるアミジナート配位子を有する希土類ビス(アミノベンジル)錯体とアルキルアルミニウムを組み合わせることで多核混合型錯体を調整し、イソプレン重合に対する位置・立体選択性をアルキルアルミニウム非存在下の条件と比較検討した。

4. 研究成果

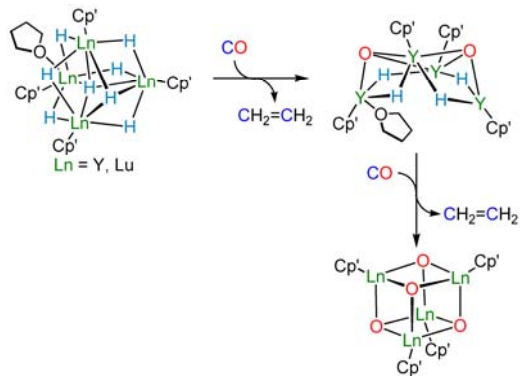
(1) 新規希土類ヒドリドクラスターの合成：

$C_5Me_4SiMe_3$ 基より立体的に小さな C_5Me_5 基を有するイットリウムのビス(ベンジルアミン)錯体 $[(C_5Me_5)Y(CH_2C_6H_4NMe_2)_2]$ を THF 溶媒中、水素と反応させることにより、五核の希土類ヒドリドクラスター $[(C_5Me_5)Y]_5(\mu-H)_{10}(THF)_2$ が得られた。また、この反応をトルエン中で行うと五核ヒドリドクラスターはまったく生成せず、ベンジルアミン配位子が残った四核錯体 $[(C_5Me_5)_2Y_2(CH_2C_6H_4NMe_2)H_3]_2$ が得られた。また、立体的により小さな C_5Me_4H 基を有するビス(ベンジルアミン)錯体 $[(C_5Me_4H)Y(CH_2C_6H_4NMe_2)_2]$ と水素の反応を THF 溶媒中で行ったところ、四核のヒドリドクラスター $[(C_5Me_4H)Y]_4(\mu-H)_8(THF)_4$ が得られた。イットリウム金属のみならずイオン半径の異なる希土類金属、Cp 配位子の多様性、さらにクラスターの核数など、これらの組み合わせを考えると本研究で開

発される新規希土類ヒドリドクラスターからは極めて多彩な化学が展開できるものと期待される。

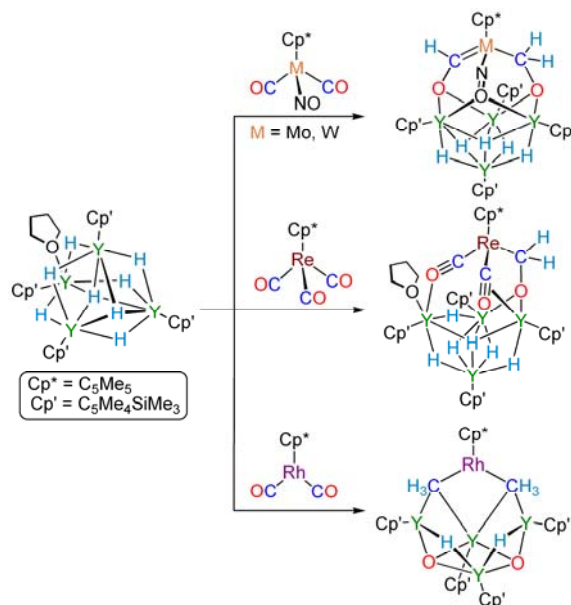


(2) 希土類ヒドリドクラスターによる還元反応および重合反応：遷移金属ヒドリド種による一酸化炭素や金属に配位したカルボニル基の還元は、CO の水素化で炭化水素類を生成するフィッシャー・トロプシュ(FT)反応の機構解明のみならず、炭化水素類を選択的に生成する新たな均一系触媒システムの構築にもつながり大変重要である。我々はまず、ヒドリドクラスター $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3)\text{Y}(\mu\text{-H})_2]_4(\text{THF})$ と一酸化炭素との反応を行ったところ、常温・常圧で速やかかつ選択的にエチレンを与えることを見出した。さらに反応を詳細に検討したところ、生成したエチレンは一酸化炭素の $\text{C}=\text{O}$ 三重結合の開裂と分子間での $\text{C}=\text{C}$ 二重結合形成を経て得られることが明らかとなった。通常 FT 反応では鎖長や不飽和度の異なる複数の炭化水素が混合物として生成するが、本反応では C_2 不飽和炭化水素のエチレンのみが選択的に生成し、極めて興味深い。

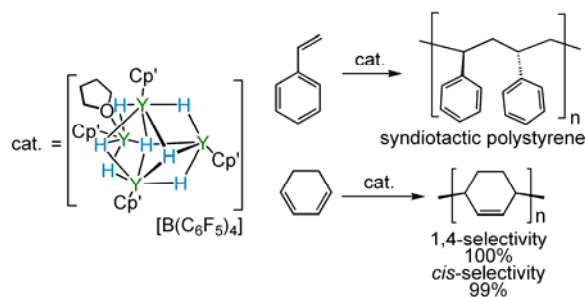


また、ヒドリドクラスターを用いて種々のカルボニル錯体のカルボニル基の還元反応を行ったところ、6、7 族のカルボニル錯体との反応ではオキシカルベン錯体 ($\text{M}=\text{CHOM}$)、オキシメチル錯体 (MCH_2OM) が得られ、9 族のカルボニル錯体との反応では $\text{C}=\text{O}$ 結合が切断されたメチルーオキソ錯体 ($\text{M}-\text{Me}$ or $\text{M}-\text{CH}_2-\text{M}$) が得られた。これまでに多くのカルボニル錯体の水素化反応が報告されているが、このようにカルボニル配位子の還元体

が構造的に明らかにされている例は少ない。上記の結果は、CO の選択的な還元による炭化水素類の生成をもたらす新たな触媒開発の手がかりを与えるものである。



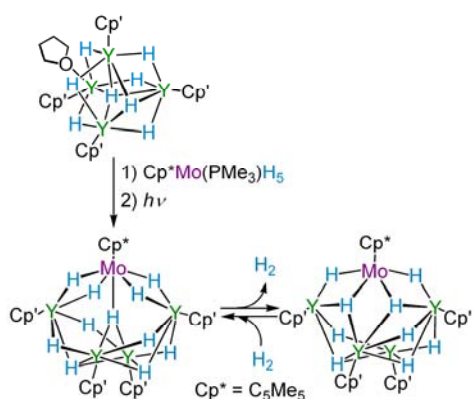
さらに、ヒドリドクラスターを 1 当量の $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ と反応させたところ、カチオン性の希土類ヘプタヒドリドクラスターが得られた。このカチオン錯体は、スチレン重合に対して極めて高いシンジオ選択性を示し、また 1,3-シクロヘキサジエン重合に対しては、非常に高い *cis*-1,4-位置及び立体選択性を示し、良好な重合触媒として働くことが明らかとなった。



これと関連して、ヒドリドクラスターに $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}$ を反応させた後、水素を反応させることによりアニオン性希土類ノナヒドリドクラスター $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Cp}'_4\text{Y}_4\text{H}_9]$ が得られた。X 線結晶構造解析の結果、対カチオンはアニオン部位と分離しており、直接的な相互作用は見られなかった。また分子内には 9 個のヒドリド配位子が存在し、配位様式は四重架橋が 1 個、三重架橋が 2 個、二重架橋が 6 個であった。一般的に中性からアニオン性になると中心金属上の電子密度が増加し、反応活性の向上が期待されることから、アニオン性クラスターを用いた今後の新たな反応開発が期待される。

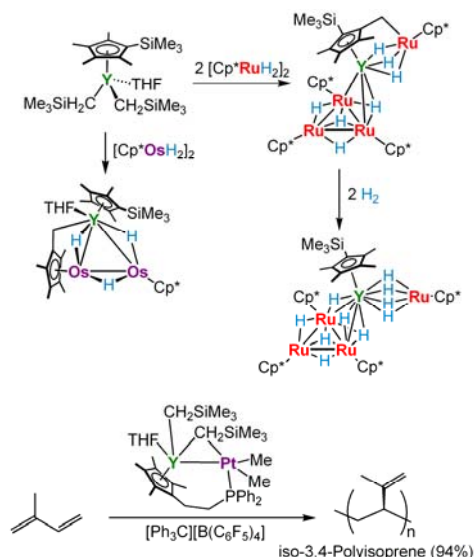
(3) 希土類元素を基盤とする混合型多核錯体の合成と協奏機能：希土類金属と d-ブロック遷移金属を含む混合型多核ヒドリドクラスターは、大き

く性質の異なる金属核同士が協奏的に基質の活性化を行うことで、従来の同種金属多核クラスターにはない特異な反応性・触媒活性を示すと期待される。また、すでに実用化されている LaNi_5H_x に代表される水素吸蔵合金のように希土類金属と d-ブロック遷移金属の組み合わせは特異な水素吸蔵能力を有することが知られている。その水素吸蔵プロセスや金属の組み合わせ効果に関連して、分子・原子レベルでの構造が明確な分子性混合金属ヒドリドクラスターに関する研究は極めて興味深く、さらに新たな水素吸蔵材料の開発にもつながることが期待できる。我々は希土類ヒドリドクラスターと d-ブロック遷移金属ヒドリド錯体を反応させることによって、可逆的な水素付加反応が可能な混合型ヒドリドクラスターの合成に成功した。この水素吸脱着反応はいずれの金属を単独で用いた場合も起こらず、混合型クラスターを用いて初めて達成された反応である。

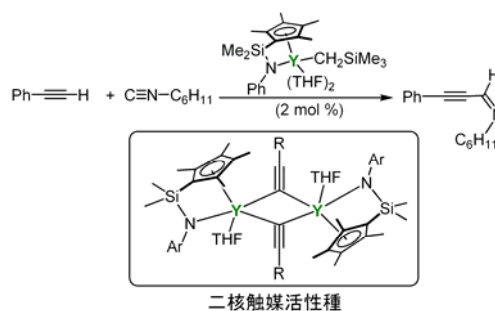


また、これまで我々はハーフサンドイッチ型ビスアルキル錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2](\text{THF})$ が高活性・高機能重合触媒であることを明らかにしてきた。このビスアルキル錯体をビルディングブロックとして用い、d-ブロック遷移金属ヒドリド錯体との反応により新たに混合型多金属ヒドリド錯体が合成できることを見出した。たとえば二核ルテニウム錯体 $[\text{Cp}^*\text{RuH}_2]_2$ との反応では二当量の $[\text{Cp}^*\text{RuH}_2]_2$ が反応し、混合型五核ヒドリド錯体が得られた。またこの錯体は2分子の水素を取り込むことが明らかになった。このようにビスアルキル錯体は様々なd-ブロックヒドリド錯体と容易に反応してユニークな構造・反応性を有する混合型多金属錯体を与えることから、混合型多金属錯体の構築に有用な前駆体（ビルディングブロック）であることがわかった。

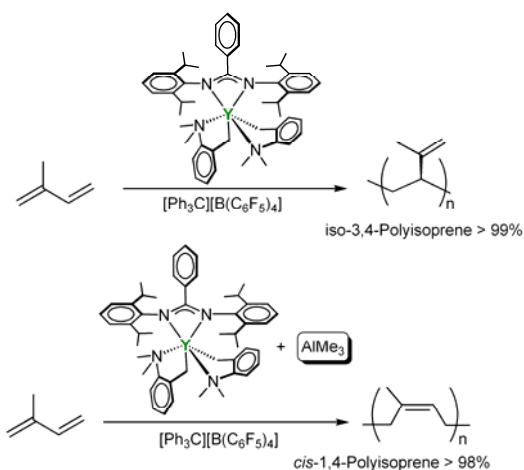
さらに、ヒドリドのみならず、希土類アルキル活性部位を持つ d-f 混合型錯体の合成にも成功し、これらの錯体がイソプレンの選択的 3,4-重合反応を示すなど、混合型錯体の触媒としてのポテンシャルを示唆する結果を示した。



(4) 希土類触媒を用いた有機・高分子合成反応：末端アルキンとイソシアニドのクロスカップリング反応は有機合成反応において重要な 1-アザ 1,3-エンイン類 ($\text{RC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{NR}'$) を得るための原始効率の高い反応として知られているが、それを選択的に実現できる触媒はほとんど知られていない。しかし、ハーフサンドイッチ型希土類金属錯体触媒を用いることによってフェニルアセチレンとイソシアニドの反応から (Z)-1-アザ-1,3-エンインが選択的に得られた。この反応の触媒活性種は二核架橋フェニルアセチリド錯体と考えられ、2つの金属上で協奏的に反応が進行することにより、(Z)-異性体が選択的に生成するものと考えられる。



また、アミジナート配位子を有する希土類ビス(アミノベンジル)錯体は1当量の助触媒 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ のもと、イソプレンのイソ選択的 3,4-重合触媒として働くことが明らかとなった。一方、トリメチルアルミニウム AlMe_3 存在下では、位置・立体選択性が変わりイソプレンの cis-1,4-重合反応が起こることがわかった。後者の場合、希土類-アルミニウム両者の金属中心が反応に関与したため上記のような選択性になったと考えられる。このようにアルキルアルミニウムを加えることで位置・立体選択性を完全に変えることに初めて成功した。これも多核錯体触媒による協奏的触媒機能発現の一例といえる。



5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 28 件)

- (1) Rare-Earth-Metal/Platinum Heterobinuclear Complexes Containing Reactive Ln-alkyl groups (Ln = Y, Lu): Synthesis, Structural Characterization, and Reactivity. Nakajima, Y.; Hou, Z. *Organometallics* **2009**, *28*, 6861–6870, 査読有.
- (2) Reduction of Transition-Metal-Coordinated Carbon Monoxide by a Rare-Earth Hydride Cluster: Isolation of Well-Defined Heteromultimetallic Oxycarbene, Oxymethyl, Carbene, and Methyl Complexes. Takenaka, Y.; Shima, T.; Baldamus, J.; Hou, Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7888–7891, 査読有.
- (3) Rare Earth/d-Transition Metal Heteromultimetallic Polyhydride Complexes Based on Half-Sandwich Rare Earth Moieties. Shima, T.; Hou, Z. *Organometallics* **2009**, *28*, 2244–2252. 査読有.
- (4) Neutron Diffraction Studies on a 4-Coordinate Hydrogen Atom in an Yttrium Cluster. Yousufuddin, M.; Gutmann, M. J.; Baldamus, J.; Tardif, O.; Hou, Z.; Mason, S. A.; McIntyre, G. J.; Bau, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3888–3891, 査読有.
- (5) Synthesis of (Z)-1-Aza-1,3-enynes by the Cross-Coupling of Terminal Alkynes with Isocyanides Catalyzed by Rare-Earth Metal Complexes. Zhang, W-X.; Nishiura, M.; Hou, Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9700–9703. 査読有.
- (6) Half-Sandwich *o*-*N,N*-Dimethylaminobenzyl Complexes over the Full Size Range of Group 3 and Lanthanide Metals. Synthesis, Structural Characterization, and Catalysis of Phosphine P–H Bond Addition to Carbodiimides. Zhang, W.-X.; Nishiura, M.; Mashiko, T.; Hou, Z. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2167–2179, 査読有.
- (7) Isoprene Polymerization with Yttrium Amidinate Catalysts: Switching the Regio- and Stereoselectivity by Addition of AlMe₃. Zhang, L.; Nishiura, M.; Yuki, M.; Luo, Y.; Hou, Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2642–2645, 査読有.
- (8) Cationic Rare-Earth Polyhydrido Complexes: Synthesis, Structure, and Catalytic Activity for the *cis*-1,4-Selective Polymerization of 1,3-Cyclohexadiene. Li, X.; Baldamus, J.; Nishiura, M.; Tardif, O.; Hou, Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8184–8188, 査読有.
- (9) 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, Shima, T.; Hou, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8124–8125, 査読有.

[学会発表] (計 101 件)

- (1) Hou, Z. Rare Earth Metal Dialkyls Leading to Novel Polymerization Catalysts and Hydride Clusters, *13th Asian Chemical Congress (13ACC 2009)*, Shanghai, China, September 2009.
- (2) Hou, Z. Regio- and Stereospecific Control of Olefin Polymerization by Well-Defined Rare-Earth Metal Catalysts, *2008 Japan-USA Seminar on Polymer Synthesis*, Awaji, December 2008.
- (3) Hou, Z. Rare Earth Metal Hydride Clusters Composed of “LMH₂” Units. Synthesis, Structure, and Novel Reactivity, *25th Rare Earth Research Conference (RERC08)*, Alabama, USA, June 2008.
- (4) Hou, Z. Synthesis and Novel Reactions Polynuclear Polyhydrido Rare Earth Metal Complexes: A New Frontier in Rare Earth Metal Hydride Chemistry, *1st Asian Conference on Coordination Chemistry*, Okazaki, July-August 2007.
- (5) Hou, Z. Unprecedented Switching of the Regio- and Stereoselectivity in Yttrium-Catalyzed Isoprene Polymerization”, *Asian Polyolefin*

Workshop 2007 (APO2007), Hangzhou, China, October 2007.

- (6) Hou, Z. Development of Polymerization Reactions Based on New Organo Rare Earth Metal Catalysts, *The Third Mitsui Chemicals International Symposium on Catalysis Science*, Kisarazu, March 2007.
- (7) Hou, Z. Stereospecific Polymerization and Copolymerization of Acyclic and Cyclic Olefins by Group 3 Metal Catalysts, *41st International Symposium on Macromolecules (MACRO 2006)*, Rio de Janeiro, Brazil, July 2006.

[産業財産権]

○出願状況 (計 13 件)

- (1) 名称：三座配位子を含む金属錯体、およびそれを含む重合用触媒
発明者：T. Suzuki, L. Zhang, Z. Hou
権利者：理化学研究所
種類：特許
番号：2006-553988
出願年月日：2006/1/23
国内外の別：国内、外国
- (2) 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：理化学研究所
種類：特許
番号：JP2006/065855
出願年月日：2006/3/10
国内外の別：国内
- (3) 名称：イソプレン系重合体環化物、脂環式重合体および光学樹脂
発明者：侯召民、西井圭、角替靖男
権利者：理化学研究所、日本ゼオン株式会社
種類：特許
番号：JP2009/057795
出願年月日：2009/4/17
国内外の別：外国
- (4) 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：理化学研究所
種類：特許
番号：12/282148
出願年月日：2007/2/5
国内外の別：外国

[その他]

<http://www.riken.jp/lab-www/organometallic/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

侯 召民 (Hou Zhaomin)

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