

平成21年 5月25日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2007～2008

課題番号：19750053

研究課題名（和文）希土類多核錯体の協同効果を利用する分子変換反応の開発

研究課題名（英文）Development of molecular transformation reactions by use of cooperative effect of multinuclear rare earth metal complexes

研究代表者

西浦 正芳 (NISHIURA MASAYOSHI)

独立行政法人理化学研究所・侯有機金属化学研究室・研究員

研究者番号：30332258

研究成果の概要：

ハーフサンドイッチ型アルキル錯体は、末端アルキンとイソシアニドとのZ選択的クロスカップリング反応に対して高い活性を示し、2つの金属の協同効果により高いZ選択性が発現することを明らかにした。中性の他に新たにアニオン性のポリヒドリド錯体の合成に成功し、トリメチルシリルアジドを用いて反応性を比較したところ、中性のヒドリド錯体ではSi-N結合の切断反応が起こり、アニオン性ヒドリド錯体ではN-N結合の切断が起こり、顕著な反応性の違いが見られた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,400,000	0	1,400,000
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,700,000	390,000	3,090,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：希土類アルキル錯体、ピロリル配位子、アセチリド錯体、スチレン、イソシアニド、末端アルキン、クロスカップリング反応

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。しかし希土類の有機金属化学は、d-ブロック遷移金属と比べ、錯体の合成・単離が困難なため、その発展が著しく立ち遅れた。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った。このタイプの錯体は高高いシクロペンタジエニル配位

子を2つ持っているため、エチレンのような小さな基質に対しては重合活性を示すが、スチレンのように基質が大きくなると安定なアリル錯体を形成するのみで重合反応は進行しない。様々な基質と反応し、高い反応性を示す錯体を作るためには立体的にも電子的にもメタロセン錯体に比べてより配位不飽和な環境が必要である。このような希土類アルキル種を創り出すためには、シクロペンタジエニル基を一個しか持たないハーフメタロセンジアルキル錯体が有効と思われるが、このタイプの錯体は配位子の再配列が起

こりやすいためそれ自身の合成・単離がこれまで困難であった。最近我々は、トリメチルシリル置換基を持つシクロペンタジエニル配位子「 $C_5Me_4SiMe_3$ 」を用いることにより、一連のジアルキル希土類錯体 $(C_5Me_4SiMe_3)Ln(CH_2SiMe_3)_2$ ($Ln = Sc, Y, Dy, Lu,$) の合成に成功した。またそれらの錯体より調製したモノアルキルカチオン種を触媒として用いることにより、従来の触媒では実現困難ないくつかの重合及び共重合反応を初めて達成した。これはカチオン性希土類アルキル種の「シングルサイト触媒」としての顕著な優位性を示した初めての例である。さらに最近希土類を含む同種または異種金属の多核錯体の特異な触媒活性を示す例もいくつか発見した。アセチリド架橋二核希土類錯体は、末端アセチレンの触媒的二量化反応において、従来の単核錯体には見られなかった極めて高いZ選択性を示した。さらに新規希土類ハーフメタロセンジアルキル錯体を水素ガスと反応させることにより、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 $[(C_5Me_4SiMe_3)Ln(\cdot-H)]_4$ の合成にも成功した。従来のメタロセン錯体は単核錯体であるため、金属-金属間の協同効果は期待できない。これとは対照的にハーフサンドイッチ型アセチリド錯体や希土類ヒドリドクラスターは多核構造をとっており、金属間での協同効果が期待され、新規な分子変換反応の触媒として大きな可能性を秘めている。

2. 研究の目的

有機合成や高分子合成を含む物質変換化学の現状は一定の成功を収めつつも、期待されるレベルの高さからみればまだ極めて不満足な状態である。この分野におけるさらなる飛躍的進歩をもたらすためには、有機金属錯体の特性を最大限に活用し斬新な分子設計に基づく新規触媒の開発は極めて重要であり急務である。本研究では、新しい構造を有する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、特にこれまでほとんど研究されていなかった、様々なカチオン性希土類アルキル錯体、ハーフサンドイッチ型アセチリド錯体、複数の活性サイトを有する希土類ポリヒドリド錯体などについて重点的に検討を行い、従来の触媒では実現困難な新しい物質変換反応やより高選択的・高効率な重合/共重合反応、有機合成反応の開発を目指す。

3. 研究の方法

(1) ハーフサンドイッチ型モノアルキル錯体の開発

希土類のイオンは、ScからLaにかけて大きくなりLuまでに少しずつ小さくなることから、中心金属を変えることにより配位場が変化し反応性や選択性などを制御できるとい

う大きな特徴がある。軽希土類と重希土類元素では、イオン半径が著しく異なるため (例えば、La: 1.16, Lu: 0.98, Sc: 0.87 Å)、すべての希土類元素に対して、単離可能でかつ高い活性を示すアルキル錯体を合成するためには、アルキル基の選択は極めて重要である。我々は CH_2SiMe_3 を用いてハーフサンドイッチ型モノアルキル錯体の合成に成功している。しかし、このアルキル基では単離可能な錯体はイオン半径の小さい希土類元素 (例えば、 $Ln = Sc, Y, Dy, Lu$) に限られている。この現状を打破し多様な触媒系を構築していくためには、より一般的な錯体合成法の開発が必要である。そこで2座配位が可能でより熱的に安定なo-ジメチルアミノベンジル $CH_2C_6H_4NMe_2-o$ をアルキル基として使い、全希土類元素において対応するハーフサンドイッチ型モノアルキル錯体を合成する。

(2) ハーフサンドイッチ型ジアルキル錯体の開発

我々はこれまで立体的に嵩高い $C_5Me_4SiMe_3$ を補助配位子として使い CH_2SiMe_3 と組み合わせることにより、高い反応性を有する幾つかのジアルキル錯体 $(C_5Me_4SiMe_3)Ln(CH_2SiMe_3)_2$ の合成に成功した。しかしこの配位子の組み合わせでは、単離可能な錯体はイオン半径の小さい希土類元素に限られている。我々は最近、アルキル基としてジメチルアミノベンジル $CH_2C_6H_4NMe_2-o$ を用いると希土類イオンサイズに左右されることがなく、対応するハーフメタロセンビスベンジル錯体が得られることを発見した。さらにこれらの錯体は極めて高い活性も有することがスチレンなどの重合反応において明らかになった。そこで $CH_2C_6H_4NMe_2-o$ を使い、すべての希土類元素に対して様々なCp系配位子と組み合わせ、対応するハーフメタロセンビス (ベンジル) 錯体を合成し、触媒反応における金属や配位子の効果を検証する。

(3) アニオン性ポリヒドリド錯体の開発

近年、カチオン性の希土類錯体が重合反応において特徴的な反応を示すことから注目を集めるようになってきたが、それとは反対の電子的特徴を持つアニオン性錯体の反応性に関しては全く報告例がない。そこで中性のポリヒドリド錯体に対してさらにヒドリド配位子を配位させ、新規アニオン性ポリヒドリド錯体の合成を行う。アニオン性錯体により、ヒドリド配位子の反応性が高まることが期待され、中性のヒドリド錯体とは異なる反応性が期待できる。

4. 研究成果

(1) ハーフサンドイッチ型アルキル触媒による末端アセチレンとイソシアニドとのクロスカップリング反応

ハーフサンドイッチ型イットリウムアルキル錯体を触媒として用いることにより、末

端アルキンとイソシアニドとの(2)-選択的クロスカップリング反応を初めて実現し、(2)-1-アザ-1,3-エンインの選択的合成に成功した。この反応ではアセチリドで架橋された二核イットリウム錯体が触媒活性種として単離されており、2つの金属上で協奏的に反応が進行することにより、(2)-体のアザエンインが選択的に生成することが明らかとなった。

(2) ハーフサンドイッチ型ジアルキル触媒によるスチレン重合

重合反応における配位子の効果を比較する目的で、Cp配位子と等電子構造を持ち、5員環内にリン原子や窒素原子を含む配位子を有する新規希土類ビスベンジル錯体を合成した。テトラメチルフォスホリル配位子を有するスカンジウム錯体(C₄Me₄P)Sc(CH₂C₆H₄NMe₂-o)₂においてフォスホリル配位子は金属に対してシクロペンタジエニル配位子と同様にπ配位しているが、テトラメチルピロリル配位子を有するスカンジウム錯体(C₄Me₄N)Sc(CH₂C₆H₄NMe₂)₂はσ配位しており、ヘテロ原子の違いにより配位様式が異なることが明らかとなった。これらの錯体をカチオン性錯体へ変換してスチレンの重合反応を検討したところ、⁵⁻のテトラメチルシクロペンタジエニル配位子とフォスホリル配位子を有する錯体は高い活性を示すが、¹⁻のピロリル錯体では反応が進行せず、配位様式の差が重合反応に大きな影響を与えることを明らかにした。

(3) アニオン性ポリヒドリド錯体の合成と反応

希土類ポリヒドリド錯体[(Me₃SiC₅Me₄)₄Ln₄H₉]に1当量のトリメチルシリルメチルリチウムを反応させた後、水素と反応させたところアニオン性のポリヒドリド錯体[Li(thf)₄][(Me₃SiC₅Me₄)₄Ln₄H₉](Ln = Sc, Y, Lu)が高収率で得られた。トリメチルシリルアジドとの反応性について検討したところ、中性のヒドリド錯体ではSi-N結合の切断反応が起こり、アニオン性ヒドリド錯体ではN-N結合の切断が起こり中性錯体とアニオン性錯体では異なる反応性を示すことが明らかとなった。

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 10 件)

1. W. Zhang, M. Nishiura, and Z. Hou, "Synthesis of (2)-1-Aza-1,3-enynes by the Cross-Coupling of Terminal Alkynes with Isocyanides Catalyzed by Rare-Earth Metal Complexes", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 9700-9703, (2008). (査読有り)

2. T. Ohishi, M. Nishiura, and Z. Hou "Carboxylation of Organoboronic Esters Catalyzed by N-Heterocyclic Carbene Copper(I) Complexes", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 5792-5795, (2008). (査読有り)
3. N. Yu, M. Nishiura, X. Li, Z. Xi, and Z. Hou, "Cationic Scandium Allyl Complexes Bearing Mono(cyclopentadienyl) Ligands: Synthesis, Novel Structural Variety, and Olefin-Polymerization Catalysis", *Chem. Asian J.*, 3, 1406-1414, (2008). (査読有り)
4. L. Zhang, M. Nishiura, M. Yuki, Y. Luo, and Z. Hou, "Isoprene Polymerization with Yttrium Amidinate Catalyst: Switching the Regio- and Stereoselectivity by Addition of AlMe₃", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 2642-2645, (2008). (査読有り)
5. D. Cui, M. Nishiura, O. Tradif, and Z. Hou "Rare-Earth-Metal Mixed Hydride/Aryoxyde Complexes Bearing Mono(cyclopentadienyl) Ligands. Synthesis, CO₂ fixation, and Catalysis on Copolymerization of CO₂ with Cyclohexene Oxide", *Organometallics*, 27, 2428-2435, (2008). (査読有り)
6. M. Nishiura, T. Mashiko, and Z. Hou, "Synthesis and styrene polymerisation catalysis of ⁵⁻ and ¹⁻pyrrolyl-ligated cationic rare earth metal aminobenzyl complexes", *Chem. Commun.*, 2019-2021, (2008). (査読有り)
7. W.-X. Zhang, M. Nishiura, T. Mashiko, and Z. Hou, "Half-Sandwich o-N,N-Dimethyl-aminobenzyl 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", *Chem. Eur. J.*, 14, 2167-2179, (2008). (査読有り)
8. L. Zhang, T. Suzuki, Y. Luo, M. Nishiura, and Z. Hou, "Cationic Rare Earth Metal Alkyls bearing a Bis-(phosphinophenyl)amido (PNP) Ancillary Ligand. An Excellent Catalyst System for Living *cis*-1,4-Polymerization and Copolymerization of Isoprene and Butadiene", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 1909-1913, (2007). (査読有り)

9. W. Zhang, M. Nishiura, and Z. Hou, "Catalytic Addition of Amine N-H Bonds to Carbodiimides by Half-Sandwich Rare Earth Metal Complexes: Efficient Synthesis of Substituted Guanidines through Amine Protonolysis of Rare Earth Metal Guanidates", *Chem. Eur. J.*, **13**, 4037-4051, (2007). (査読有り)
10. Z. Hou, M. Nishiura, and T. Shima, "Synthesis and Reactions of Polynuclear Polyhydrido Rare Earth Metal Complexes Composed of "(C₅Me₄SiMe₃)LnH₂" Units: A New Frontier of Rare Earth Metal Hydride Chemistry", *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2535-2545, (2007). (Selected as the Back Cover Picture, 10th Anniversary Special Issue). (査読有り)

[学会発表] (計5件)

1. 西浦正芳、島隆則、今野陽介、侯 召民、多核希土類ポリヒドリド錯体の新展開、第58回錯体化学討論会「希土類錯体：未踏配位化学の探究と機能創成」、S6-2, 2008年9月20-22日(金沢)
2. 西浦正芳、全希土類元素における多核ポリヒドリド錯体の合成と反応性、第4回若手コロキウム、2008年9月4-5日(函館)
3. 西浦正芳、増子智洋、侯 召民、ピロリル配位子を有する希土類ジアルキル錯体の合成と反応、第25回希土類討論会、1C-08, 2008年5月29-30日(東京)。
4. 西浦正芳、今野陽介、侯 召民、軽希土類ポリヒドリド錯体の合成と反応性、第57回錯体化学討論会、1D-05, 2007年9月25-27日(名古屋)
5. 西浦正芳、侯 召民、全希土類元素におけるハーフサンドイッチビスアルキル錯体の合成と新規ポリヒドリド錯体への展開、第24回希土類討論会、2C-11, 2007年5月17-18日(福岡)。

[図書] (計1件)

1. 西浦正芳、侯召民、“希土類触媒による高分子重合”、希土類の材料技術ハンドブック、エヌ・ティー・エス、東京、pp. 467-475 (2008)。

[産業財産権]

○出願状況 (計2件)

1. 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：通常出願
番号：特願2007-060121
出願年月日：2007/03/09
国内外の別：国内

2. 名称：重合体およびそれを用いた光学材料

発明者：西浦正芳、侯召民、藤堂昭、木津巧

権利者：(独)理化学研究所、三井化学(株)

種類：通常出願

番号：特願2009-083795

出願年月日：2009/3/30

国内外の別：国内

[その他]

ホームページ

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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西浦正芳 (NISHIURA MASAYOSHI)

独立行政法人理化学研究所・侯有機金属化学研究室・研究員

研究者番号：30332258