

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月31日現在

機関番号：82401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21750068

研究課題名（和文） 新しい希土類ヒドリドクラスターの合成と重合反応に関する研究

研究課題名（英文） Synthesis and Polymerization Reactivity of Novel Rare-Earth Hydride Clusters.

研究代表者

島 隆則 (SHIMA TAKANORI)

独立行政法人理化学研究所・侯有機金属化学研究室・専任研究員

研究者番号：60391976

研究成果の概要（和文）：

本研究において四核から六核までの新規希土類金属ヒドリドクラスターの合成に成功した。これらを用いて *d*-ブロック遷移金属であるモリブデンやタングステンのヒドリド錯体と組み合わせることによって、分子構造が明確でしかも可逆的に水素を吸着・放出する混合型多金属ヒドリドクラスターの合成に成功した。この成果は、多金属化合物の構造と水素の吸着・放出の関連に基礎的な知見を与えるとともに、新しい水素吸蔵材料の開発にもつながると期待できる。

研究成果の概要（英文）：

A new series of structurally well-defined heterometallic hexanuclear polyhydride complexes have been successfully synthesized from the half-sandwich type yttrium polyhydride complexes, $[\{\text{Cp}^{\text{H}}\text{YH}_2\}_4(\text{THF})_4]$ ($\text{Cp}^{\text{H}} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$) and $[\{\text{Cp}^*\text{YH}_2\}_5(\text{THF})_2]$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$), with *d*-transition metal hydrides such as $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{PMe}_3)_2\text{H}]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$). Those new hydrides reversible take up and release H_2 , which can be tuned by changing the metal combination and the ligand environment.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

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：希土類金属、ヒドリドクラスター、イットリウム、モリブデン、多核錯体、異種多金属、水素吸蔵

1. 研究開始当初の背景

希土類ヒドリド錯体は不飽和基質に対する高い還元能や、ユニークな反応性で、従来の触媒にはない新しい物質変換機能の発現が期待でき、近年注目を集めている。我々の

研究グループでは $\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3$ 基のような嵩高いシクロペンタジェニル配位子を有する希土類ジアルキル錯体 $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3)\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})]$ ($\text{Y} = \text{イットリウム}$)と水素を反応させることによる

り、自己集合的に四核のヒドリドクラスター $[(Cp'YH_2)_4(THF)]$ ($Cp' = C_5Me_4SiMe_3$) が得られることを以前報告した。このクラスターは CO からエチレンを生成するなど非常にユニークな反応性を示すことが判明した。また、四核ヒドリドクラスターと $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ との反応で生成するカチオン性クラスターが環状ジエン類などに対して高い重合活性を有していることを明らかにした。いずれの反応もこれまでにない希土類ヒドリドクラスター特有のまったく新しい反応である。

これらの希土類金属ヒドリドクラスターを安定化する配位子としてはこれまで $C_5Me_4SiMe_3$ 基のような嵩高いものにほぼ限られていた。立体障害の少ない C_5Me_5 基の配位したアルキル錯体 $[(C_5Me_5)LuR_2(THF)]$ などを水素化しても帰属できるようなヒドリドクラスターはこれまで報告されていなかった。

そこで本申請者はアルキル基として、キレート配位子であるアミノベンジル配位子 $\sigma-C_6H_4NMe_2CH_2-$ により中心金属を安定化させたハーフサンドイッチ型希土類ビス(アミノベンジル)錯体 $[(C_5Me_4R)Y(\sigma-C_6H_4NMe_2CH_2)_2]$ を用いて、シクロペンタジエニル配位子を C_5Me_4H 、 C_5Me_5 、 C_5Me_4Et 、 $C_5Me_4SiMe_3$ など変化させて水素化を試みた。 $C_5Me_4SiMe_3$ 基以外のハーフサンドイッチ型希土類ポリヒドリドクラスターは C_5Me_5 基を有するヒドリドクラスターがわずかに一例我々の研究室から報告されているのみであり、他の Cp 系支持配位子を有するヒドリドクラスターに関してはほとんど報告されていないのが現状である。この研究により従来我々の研究室で開発した四核希土類ヒドリドクラスターとは異なる構造のヒドリドクラスターの合成が期待でき、それらが有する反応性を調べることにより、新たな物質変換反応が期待できる。

2. 研究の目的

本研究ではこれまで独自に開発した希土類アミノベンジル錯体を水素化することによって様々な核数の希土類ヒドリドクラスターを合成し、その構造を明らかにする。またそれら新規ヒドリドクラスターの反応性を検討する。希土類金属と d-ブロック遷移金属との異種金属混合型ヒドリドクラスターへも展開し、我々の研究室で開発した四核希土類ヒドリドクラスターではなし得ない新構造・新物質変換反応を見出すことを目的とする。

3. 研究の方法

C_5Me_4H 、 C_5Me_5 、 C_5Me_4Et 、 $C_5Me_4SiMe_3$ 基などの様々な支持配位子を有する希土類金属ビス(アミノベンジル)錯体

$[(C_5Me_4R)Y(\sigma-C_6H_4NMe_2CH_2)_2]$ を合成し、それらを水素化することによって新たな希土類ヒドリドクラスターの合成を検討する。得られた新規ヒドリドクラスターの構造を X 線結晶構造解析で明らかにする。さらにこれらのヒドリドクラスターなどをベースに様々な異種金属多核ヒドリドクラスターの合成を行い、多金属間の協奏機能を開拓することによって、従来の同種金属錯体や単核錯体では実現困難な新規物質変換反応の開発を目指す。

4. 研究成果

希土類錯体の中心金属とアミノベンジル配位子、シクロペンタジエニル配位子を適切に組み合わせることによって、様々な新規希土類ビス(アミノベンジル)錯体の合成に成功した(1a-d)。これらを用いて水素化を行ったところ、四核(6)、五核(3, 5)、六核(7)の新たな希土類ヒドリドクラスターが生成することを見出した(図 1)。これらの構造はすべて X 線結晶構造解析によって確認することができた。四核クラスター 6 は 4 つの二重架橋水素と三重架橋水素を有していた。五核クラスター 3, 5 はクラスター骨格底心部に五重架橋水素配位子 1 つを有していた。六核クラスター 7 はクラスター中心部に六重架橋水素配位子を 1 つ有していた。いずれもこれまでにないユニークな構造である。

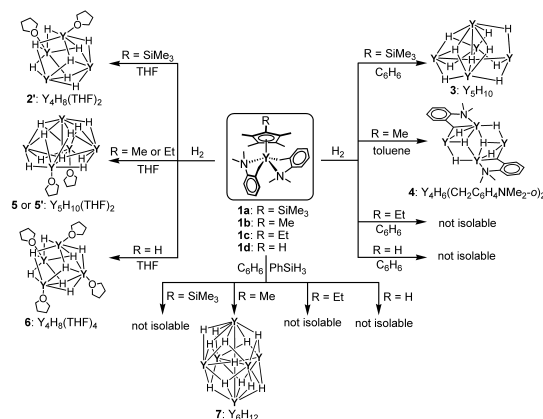


図 1. 新規希土類ヒドリドクラスターの合成

また、非シクロペンタジエニル系配位子であるピンサー型 PNP 配位子やアミジナート配位子を用いた場合、新しい二核、三核の希土類ヒドリドクラスターが得られることを見出した。金属核数の減少により金属 1 つあたりの反応場は大きくなるものと予想され、これらの新規希土類ヒドリドクラスターの反応性が注目される。

また、 $C_5Me_4SiMe_3$ 基を持つ四核希土類ヒドリドクラスターを用いてモリブデンやタングステンのヒドリド錯体と反応させることによって、可逆的に水素を吸着・放出する

異種多金属ヒドリドクラスターの合成に成功した(図 2)。さらに水素との反応に伴う構造変化を X 線構造解析で直接観察することにも世界で初めて成功した。

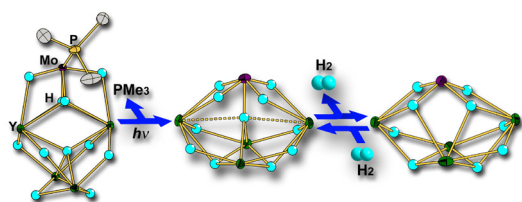


図 2. Y₄/Mo 骨格からなる異種多金属ヒドリドクラスターの水素吸脱着挙動

また図 1 で合成した新たな C₅Me₄H 基を持つ四核、C₅Me₅ 基を持つ五核の希土類ヒドリドクラスターとモリブデンやタングステンの単核ヒドリド錯体から異種金属六核ヒドリドクラスターの合成にも成功し、水素の吸着・放出に d-ブロック遷移金属が大きく影響していることを明らかにした(図 3)。これらの成果は、多金属化合物の構造と水素の吸着・放出の相関に基礎的な知見を与えるとともに、新しい水素吸蔵材料の開発にもつながると期待できる。

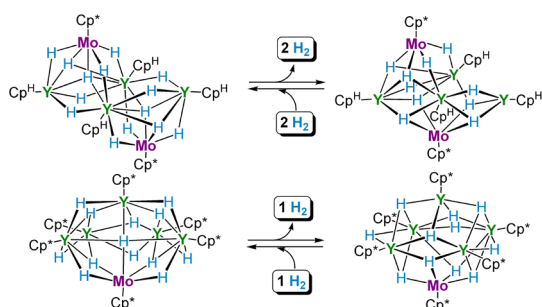


図 2. Y₄/Mo₂(上図)および Y₅/Mo(下図)骨格からなる異種多金属ヒドリドクラスターの可逆的な水素吸脱着挙動。Y₄/Mo₂ では 2 分子の水素、Y₅/Mo では 1 分子の水素の吸脱着が可能。

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 11 件)

(1) J. Cheng, T. Shima, Z. Hou, “Rare-Earth Polyhydride Complexes Bearing Bis(phosphinophenyl) Amido Princer Ligands”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1857–1860. (査読有)

(2) M. Nishiura, J. Baldamus, T. Shima, K. Mori, Z. Hou, “Synthesis and Structures of

the C₅Me₄SiMe₃-Supported Polyhydride Complexes over the Full Size-Range of the Rare Earth Series”, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 5033–5044. (査読有)

(3) T. Shima, M. Nishiura, Z. Hou, “Tetra-, Penta-, and Hexanuclear Yttrium Hydride Clusters from Half-Sandwich Bis(aminobenzyl) Complexes Containing Various Cyclopentadienyl Ligands”, *Organometallics* **2011**, *30*, 2513–2524. (査読有)

(4) T. Shima, Y. Luo, T. Stewart, R. Bau, G. J. McIntyre, S. A. Mason, Z. Hou, “Molecular heterometallic hydride clusters composed of rare-earth and d-transition metals”, *Nature Chem.* **2011**, *3*, 814–820. (査読有)

(5) T. Shima, Z. Hou, “Rare Earth/d-Transition Metal Heterometallic Polyhydride Complexes Based on Half-Sandwich Rare Earth Moieties”, *Organometallics* **2009**, *28*, 2244–2252. (査読有)

(6) Y. Takenaka, T. Shima, J. Baldamus, Z. Hou, “Reduction of Transition-Metal-Coordinated Carbon Monoxide by a Rare-Earth Hydride Cluster: Isolation of Well-Defined Heterometallic Oxycarbene, Oxymethyl, Carbene, and Methyl Complexes”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7888–7891. (査読有)

[学会発表] (計 12 件)

(1) 島 隆則・侯 召民「様々な Cp 配位子を持つイットリウム/モリブデン混合型多金属ヒドリドクラスターの構造と性質の制御」2011.3.29. 第 91 日本化学会春季年会 (神奈川県、神奈川県)

(2) T. Shima, M. Nishiura, Z. Hou “Rare Earth Metal Hydride Clusters Bearing Mono(cyclopentadienyl) Ligands” 2010. 12. 17. PACIFICHEM, Honolulu, Hawaii, USA

(3) 島 隆則、侯 召民「配位子の変化による希土類/6 族異種金属多核ポリヒドリド錯体の構造と性質の制御」2010.9.17. 第 57 回有機金属化学討論会 (東京、中央大学)

(4) 島 隆則「希土類ヒドリドクラスターの反応化学」2009.9.25. 第 59 回錯体化学討論会シンポジウム (長崎・長崎大学)

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

- 出願状況（計 0 件）
- 取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

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

6. 研究組織

(1)研究代表者

島 隆則 (SHIMA TAKANORI)

独立行政法人理化学研究所・侯有機金属化学
研究室・専任研究員

研究者番号：60391976