

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 16 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2009～2013

課題番号：21225004

研究課題名(和文)希土類元素を基盤とする新反応場の構築

研究課題名(英文)Development of Novel Catalysts Based on Organo Rare Earth Metal Complexes

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 163,600,000円、(間接経費) 49,080,000円

研究成果の概要(和文)：カチオン性アルキル希土類触媒を用いることにより、高い位置及び立体選択的なオレフィン類の共重合に加え、ピリジン類やアニソール類のオルト位C-H結合へのオレフィン挿入反応を達成し、従来の触媒では困難ないくつかの物質変換反応に成功した。さらに異種金属ポリヒドリド錯体や4族金属ポリヒドリド錯体の合成に成功し、これらの錯体が金属間の協奏機能により、可逆的な水素の吸着・放出反応や窒素の活性化など特異な反応性を示すことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：By use of the cationic half-sandwich rare earth alkyl catalysts, we have achieved the regio- and stereoselective copolymerization of various olefins to give new polymer materials that cannot be prepared by previous means. The cationic half-sandwich rare-earth alkyl complexes can also serve as unique catalysts for the addition of ortho-C-H bonds of various pyridines and anisoles to a variety of olefins, to afford new alkylated pyridine and anisole derivatives, respectively. We have synthesized a new family of heteromultimetallic polyhydride complexes and group 4 metal polyhydride complexes, and found that rare-earth/d-transition metal heteromultimetallic polyhydride complexes and a trinuclear titanium hydride cluster show reversible hydrogen addition and release reaction, and unprecedented dinitrogen activation, respectively.

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：スカンジウム 共重合 オレフィン C-H結合活性化 ヒドリドクラスター

1. 研究開始当初の背景

有機合成や高分子合成などの物質変換化学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。さらなる進歩を実現するためには、様々な金属の特徴を生かした、斬新な分子設計に基づく新規触媒の開発が極めて重要な鍵となっている。希土類金属は、従来の触媒や反応試剤開発において広く用いられてきた典型金属や d-ブロック遷移金属とは異なる独特の性質をもっており、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る。しかしながら、従来の有機希土類錯体の主流は殆ど $(C_5Me_5)_2LnR$ に代表されるシクロペンタジエニル基(補助配位子)を二個持つメタロセンモノアルキル錯体に限られ、このような錯体は配位子の立体障害などのため触媒活性の発現に制限があることが知られていた。そこで本研究提案者は、補助配位子とアルキル基を適切に組み合わせることにより、従来合成が困難とされてきた補助配位子を一個しか持たない幾つかの希土類ジアルキル錯体の合成を達成した。また、それらから発生するモノアルキルカチオン種を用いることにより、従来の触媒では実現困難ないくつかの精密共重合反応に成功した。さらにこれら希土類ジアルキル錯体を水素と反応させることにより、特異な反応性を示す新規多核希土類ポリヒドリド錯体 $[(C_5Me_4SiMe_3)Ln(\mu-H)_2]_4$ の合成にも成功した。

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ジアルキル錯体やカチオン性希土類モノアルキル種、ポリヒドリド錯体などの研究をさらに深化・発展させると共に、新たな分子設計に基づいた d-ブロック遷移金属触媒の開発や希土類金属と d-ブロック遷移金属との異種金属混合型錯体へも展開し、新しい研究領域の開拓と、従来の触媒では困難な新規物質変換反応や高選択的・高効率な精密共重合、精密有機合成反応などの開発を目指す。

3. 研究の方法

様々な補助配位子を有する希土類ジアルキル錯体を合成し、それらをカチオン性アルキル錯体へと変換することでオレフィン類の重合/共重合反応について詳細に検討するとともに、カチオン性希土類アルキル触媒の精密有機合成への展開を進める。また、新規希土類ジアルキル錯体を水素と反応させ、対応するポリヒドリド錯体を合成し、さらにこれらのポリヒドリド錯体などをベースに様々な異種金属多核錯体の合成を行い、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。また、新たな分子構造を有する d-ブロック遷移金属触媒を合成し、これによる新規分子変換反応を開発する。さらに、本研究で創製されたポリマー材料を始めとする新規物質群の物理・機械・光学特性

などについても検討し、新機能性材料の開発へも展開する。

4. 研究成果

希土類錯体の中心金属とアルキル配位子、補助配位子を適切に組み合わせることによって、様々な新規希土類ジアルキル錯体の合成に成功した。これらから調製したカチオン性ハーフサンドイッチ型スカンジウムアルキル種を用い、cis-1,4-選択的イソプレン-エチレンランダム共重合、シンジオタクチックスチレン-カプロラクトンブロック共重合、1,5-ヘキサジエンの環化を伴うエチレンやスチレンとの三元共重合など、従来の触媒では実現困難な共重合反応を初めて達成した。さらに、各種モノマーに対する選択性や活性が異なる二種類のスカンジウム触媒と連鎖移動剤として働くアルキルアルミニウムとを同時に用いる複合触媒系を用いることによって、どのモノマーでも高度に立体制御された、シンジオタクチックポリスチレン、シス-1,4-ポリイソプレン、シス-1,4-ポリブタジエン構造を有する三元共重合体の合成を初めて実現した。考え得るモノマーや触媒の組み合わせは多数あり、今後立体選択的な共重合体の新規合成手法として様々な展開が期待できる。

また、カチオン性希土類アルキル錯体を有機合成触媒へと展開する研究を進め、内部アルキンや内部アルケンの位置選択的メチルアルミ化反応やC-H結合活性化を経るピリジン類やアニソール類のオルト位選択的アルキル化反応などに対して希土類アルキル錯体が優れた触媒として機能し、後周期遷移金属触媒とは異なる特異な反応性を示すことを明らかにした。さらに、銅触媒によるヘテロ芳香環C-H結合のCO₂による直接的カルボキシル化反応を初めて実現し、原子効率の高いCO₂固定化反応の開発に成功した。

さらに、配位子と金属を適切に組み合わせることにより、多彩な骨格を有する新規ヒドリドクラスターの合成に成功した。シクロペンタジエニル系配位子を有するジアルキル錯体より、新たな四核、五核、六核希土類ヒドリドクラスターの合成に成功し、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の合成に成功した。また、四核希土類ポリヒドリド錯体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ポリヒドリド錯体の合成に成功した。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。一方、C₅Me₄SiMe₃配位子を有するチタントリアルキル錯体を水素化させることにより、新奇な三核チタンポリヒドリド錯体の合成に初めて成功し、このチタンポリヒドリド錯体が常温・常圧下で窒素分子を切断しさらに水素化もできることを見い

だした。本反応は、ヒドリドが電子剤とプロトン源の両方として働き、特殊な還元剤や新たなプロトン源を必要とせず、かつ温和な条件下で窒素分子を水素化できた初めての例である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 67 件)

主要原著論文

1. T. Shima, S. Hu, G. Luo, X. Kang, Y. Luo, Z. Hou, "Dinitrogen Cleavage and Hydrogenation by a Trinuclear Titanium Polyhydride Complex", *Science*, **2013**, *340*, 1549-1552, 査読有 . DOI: 10.1002/anie.201208867
2. B. Guan, B. Wang, M. Nishiura, and Z. Hou, "Yttrium-Catalyzed Addition of Benzylic C-H Bonds of Alkyl Pyridines to Olefins", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 4418-4421, 査読有 . DOI: 10.1002/anie.201208867
3. J. Oyamada and Z. Hou, "Regioselective C-H Alkylation of Anisoles with Olefins Catalyzed by Cationic Half-Sandwich Rare Earth Alkyl Complexes", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 12828-12832, 査読有 . DOI: 10.1002/anie.201206233
4. L. Zhang, J. Cheng, B. Carry and Z. Hou, "Catalytic Boracarboxylation of Alkynes with Diborane and Carbon Dioxide by an N-Heterocyclic Carbene Copper Catalyst", *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 14314-14317, 査読有 . DOI: dx.doi.org/10.1021/ja3063474
5. L. Pan, K. Zhang, M. Nishiura, and Z. Hou, "Chain-Shuttling Polymerization at Two Different Scandium Sites: Regio- and Stereospecific "One-Pot" Block Copolymerization of Styrene, Isoprene, and Butadiene", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12012-12015 , 査読有 . DOI: 10.1002/anie.201104011
6. B. Guan, Z. Hou, "Rare-Earth-Catalyzed C-H Bond Addition of Pyridine to Olefins". *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18086-18089, 査読有 . DOI: dx.doi.org/10.1021/ja208129t
7. T. Shima, Y. Luo, T. Stewart, R. Bau, G. J. McIntyre, S. A. Mason and Z. Hou, "Molecular Heterometallic Hydride Clusters Composed of Rare-Earth and d-Transition Metals", *Nature Chem.* **2011**, *3*, 814-820, 査読有 . DOI: 10.1038/NCHEM.1147
8. J. Cheng, T. Shima, and Z. Hou, "Rare-Earth Polyhydride Complexes Bearing Bis(phosphinophenyl) Amido Pincer Ligands", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1857-1860, 査読有 . DOI: 10.1002/anie.201006812
9. J. Oyamada, M. Nishiura, Z. Hou, "Scandium-Catalyzed Silylation of Aromatic C-H Bonds", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 10720-10723, 査読有 . DOI: 10.1002/anie.201105636
10. T. Ohishi, L. Zhang, M. Nishiura, and Z. Hou, "Carboxylation of Alkylboranes by N-Heterocyclic Carbene Copper Catalysts: Synthesis of Carboxylic Acids from Terminal Alkenes and Carbon Dioxide", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 8114-8117, 査読有 . DOI: 10.1002/anie.201101769
11. S. Li, J. Cheng, Y. Chen, M. Nishiura, and Z. Hou, "Rare Earth Metal Boryl Complexes: Synthesis, Structure, and Insertion of a Carbodiimide and Carbon Monoxide", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 6360-6363, 査読有 . DOI: 10.1002/anie.201101107
12. W. Zhang, Z. Wang, M. Nishiura, Z. Xi, and Z. Hou, "Ln₄(CH₂)₄ Cubane-Type Rare-Earth Methylidene Complexes Consisting of "(C₅Me₄SiMe₃)LnCH₂" Units (Ln = Tm, Lu)", *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 5712-5717, 査読有 . DOI: dx.doi.org/10.1021/ja200540b
13. L. Zhang, J. Cheng, T. Ohishi, and Z. Hou, "Copper-Catalyzed Direct Carboxylation of C-H Bonds with Carbon Dioxide", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 8670-8673, 査読有 . DOI: 10.1002/anie.201003995
14. M. Takimoto, S. Usami, Z. Hou, "Scandium-Catalyzed Regio- and Stereospecific Methylalumination of Silyloxy/Alkoxy-Substituted Alkynes and Alkenes", *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18266-18268, 査読有 . DOI: 10.1021/ja909126k
15. X. Li, M. Nishiura, L. Hu, K. Mori, Z. Hou, "Alternating and Random Copolymerization of Isoprene and Ethylene Catalyzed by Cationic Half-Sandwich Scandium Alkyls", *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 13870-13882, 査読有 . DOI: 10.1021/ja9056213
16. Y. Takenaka, T. Shima, J. Baldamus, and 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 . DOI: 10.1002/anie.200903660

総説

17. L. Zhang and Z. Hou, "N-Heterocyclic Carbene(NHC)-Copper-Catalysed Transformations of Carbon Dioxide", *Chem. Sci.*, **2013**, *4*, 3395-3403, 査読有 . DOI: 10.1039/c3sc51070k
18. L. Zhang and Z. Hou, "N-Heterocyclic Carbene Copper-Catalyzed Carboxylation of C-B and C-H Bonds with Carbon Dioxide", *Pure Appl. Chem.*, **2012**, *84*, 1705-1712, 査読有 . DOI: dx.doi.org/10.1351/PAC-CON-11-10-33
19. M. Nishiura and Z. Hou, "Novel Polymerization Catalysts and Hydride

Clusters from Rare Earth Metal Dialkyls" *Nature Chem.* **2010**, *2*, 257-268, 査読有.
DOI: 10.1038/NCHEM.595

〔学会発表〕(計 134 件)

1. 侯召民, Search for New Catalysts for More Efficient, Selective Chemical Transformations, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2013 (C&FC2013), 2013 年 12 月 02 日, Beijing, China
2. 侯召民, Dinitrogen Activation by Polynuclear Titanium Hydrides, 4th Asian Conference on Coordination Chemistry, 2013 年 11 月 04 日, Jeju, Korea
3. 侯召民, Search for New Catalysts for More Efficient, Selective Chemical Transformation, The 15th Asian Chemical Congress Scientific and Technical Program, 2013 年 08 月 23 日, Singapore
4. 侯召民, Recent Progress in Organo Rare-Earth Chemistry and Catalysis, The 1st Symposium on Rare Earth catalysis and Application (RECA2013), 2013 年 08 月 13 日, Changchun, China
5. 侯召民, Synthesis and Reactivity of Multimetallic Hydride Complexes, The 7th National Conference on Coordination Chemistry, 2013 年 07 月 30 日, Beijing, China
6. 侯召民, Recent Advances in Organo Rare-Earth Chemistry and Catalysis, 2013 Symposium on New Frontiers of Organo Element Chemistry, 2013 年 06 月 28 日, Wuhu, China
7. 侯召民, Rare-Earth Catalyzed Olefin Polymerization and Functionalization, 2nd Grubbs Symposium on Polymers and Catalysis, 2013 年 05 月 25 日, Ningbo, China
8. 侯召民, Regioselective C-H Bond Activation and Alkylation by Rare-Earth Catalysts, The 7th International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia (ICCEOCA-7), and the 3rd New Phase International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia (NICCEOCA-3), 2012 年 12 月 11-14 日, Singapore
9. 侯召民, Rare-Earth-Catalyzed Regioselective C-H Bond Activation and Alkylation, International Symposium on Organometallic Chemistry (ISOMC)2012, 2012 年 11 月 2 日, Seoul, Korea
10. 侯召民, Rare-Earth-Catalyzed C-H Activation and Functionalization, Innovation on Organic Synthesis: The 1st International Symposium on C-H Activation, 2012 年 10 月 5-8 日, Beijing, China
11. 侯召民, NHC-Copper-Catalyzed Carboxylation with Carbon Dioxide, 244th ACS National Meeting, 2012 年 8 月 12 日, Philadelphia, USA.
12. 侯召民, Search for New Catalysts for More Efficient, Selective Chemical Synthesis, 2nd International Conference on MOLECULAR and FUNCTIONAL CATALYSIS(ICMFC-2), 2012 年 7 月 31 日, Biopolis, Singapore
13. 侯召民, 高性能希土類重合触媒の開発と新規ポリマー材料の創製, 第 61 回高分子学会年次大会, 2012 年 5 月 31 日, 横浜 (受賞講演)
14. 侯召民, Development of Novel Catalysts for More Efficient, Selective Chemical Synthesis, RIKEN-HYU Joint Conferene 2011, 2011 年 12 月 5 日, Seoul, Korea
15. 侯召民, Recent Advances in Olefin Polymerization by Rare-Earth Catalysts, 2011 年全国高分子学術論文報告会, 2011 年 9 月 24-28 日, Dalian
16. 侯召民, Recent Progress in Organo Rare-earth Chemistry and Catalysts, 16th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS 16), 2011 年 7 月 24-28 日 Shanghai, China.
17. 侯召民, Novel Polymerization Catalysts and Hydride Clusters from Rare-Earth Dialkyls, The 1st International Conference on MEXT Project of Integrated Research on Chemical Synthesis, 2011 年 1 月 24 日, 札幌
18. 侯召民, Stereospecific Copolymerization of Styrene and Isoprene with Polar Monomers by Rare-Earth Metal Catalysts, Pacificchem 2010, 2010 年 12 月 18 日, Honolulu
19. 侯召民, Rare-Earth Metal Polyhydride Complexes with non-Cyclopentadienyl Ligands, Pacificchem 2010, 2010 年 12 月 18 日, Honolulu
20. 侯召民, Hydrogen Addition and Release in Heterometallic Rare-Earth/d-Transition Metal Polyhydride Complexes, 11th International Symposium for Chinese Organic Chemists, 2010 年 10 月 25 日, Taipei
21. 侯召民, Novel Polymerization Catalysts from Rare-earth Dialkyls, XXIII. TdSE Terrae Rarae 2010, 2010 年 10 月 8 日, Bayreuth
22. 侯召民, "Recent Progress in the Chemistry and Application of Group 3 and Lanthanide Metal Complexes", Gordon Research Conferences, 2010 年 7 月 15 日, Newport, USA
23. 侯召民, Novel Polymerization Catalysts based on Cationic Rare-Earth Metal Alkyls, Inagural (1st) International Conference on Molecular & Functional Catalysis, 2010 年 7 月 12 日, Singapore
24. 侯召民, Precise Control of Olefin Polymerization and Copolymerization by Organo Rare Earth Metal Catalysts, 3rd Blue Sky Conference on Catalytic Olefin Polymerization, 2010 年 6 月 21 日, Naples

25. 侯 召民, Unprecedented Precise Control of Isoprene Polymerization, The 5th Sino-Japanese Symposium on Organic Chemistry for Young Scientists, 2009年10月8-11日, Chengdu
26. 侯 召民, Rare Earth Metal Dialkyls Leading to Novel Polymerization Catalysts and Hydride Clusters, 13th Asian Chemical Congress, 2009年9月15日, 上海
27. 侯 召民, Half-Sandwich Rare Earth Dialkyl Complexes Leading to Novel Polymerization Catalysts and Hydride Clusters, The International Start-up Conference of Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia(II), 2009年8月11日, 千葉
28. 侯 召民, 希土類錯体触媒-基礎から応用まで, 第47回触媒研究懇談会, 2009年8月1日, 立山
29. 侯 召民, 高性能希土類触媒の開発と精密重合・機能分子合成への展開, 第26回希土類討論会, 2009年5月29日, 札幌(受賞講演)

〔図書〕(計2件)

1. 西浦正芳, 侯召民, “希土類触媒による精密共重合の新展開”, 高分子 63, pp. 166-168 (2014).
2. L. Zhang and Z. Hou, "Transition-Metal-Catalyzed C-C Bond Forming Reactions with Carbon Dioxide" New and Future Developments in Catalysis (Steven L. Suib Editor), ELSEVIER, 2013, 253-273.

〔産業財産権〕

出願状況(計6件)

1. 名称: 新規錯体およびその利用
 発明者: 侯 召民、島 隆則、胡 少偉
 権利者: (独) 理化学研究所
 種類: 特許
 番号: 特許願 2012-254712
 出願年月日: 2012年11月20日
 国内外の別: 国内
2. 名称: ペンタジエン単独又は共重合体の製造方法及びペンタジエン単独又は共重合体
 発明者: 侯 召民、西浦 正芳、西井 圭
 権利者: (独) 理化学研究所
 種類: 特許
 番号: 特許願 2012-168978
 出願年月日: 2012年7月30日
 国内外の別: 国内
3. 名称: 多元重合体の製造方法、および多元重合体
 発明者: 侯召民、潘 莉
 権利者: (独) 理化学研究所
 種類: 特許
 番号: 特許願 2011-104790
 出願年月日: 2011年5月9日

国内外の別: 国内

4. 名称: 新規錯体化合物、及びその利用
 発明者: 侯 召民、西浦正芳、V. Rai
 権利者: (独) 理化学研究所
 種類: 特許

番号: 特許願 2011-038483

出願年月日: 2011年2月24日

国内外の別: 国内

5. 名称: 芳香族ビニル化合物と共役ポリエン化合物とのブロック共重合体の製造方法およびブロック共重合体

発明者: 侯召民、西浦正芳、藤堂昭、斉藤純治、浦川奈央美、植草貴行

権利者: (独) 理化学研究所、三井化学(株)

種類: 特許

番号: 特許願 2009-238267

出願年月日: 2009年10月15日

国内外の別: 国内

6. 名称: 新規化合物、及びその利用

発明者: 侯 召民、Liu Yu

権利者: (独) 理化学研究所

種類: 特許

番号: 特許願 2009-136102

出願年月日: 2009年6月5日

国内外の別: 国内

〔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

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