

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料  
〔平成29年度研究進捗評価用〕

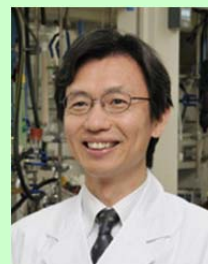
平成26年度採択分  
平成29年3月28日現在

ハーフサンドイッチ型錯体構造を基盤とする新反応場の構築  
Development of New Catalysts Based on Half-Sandwich Metal  
Complex Structures

課題番号：26220802

侯 召民 (ZHAOMIN HOU)

国立研究開発法人理化学研究所・侯有機金属化学研究室・主任研究員



研究の概要

本研究では、これまで独自に進めてきた補助配位子を一個しか持たないハーフサンドイッチ型金属活性種を基に、新しい構造を有する様々な希土類アルキル錯体や遷移金属アルキル錯体、ポリヒドリド錯体などを設計合成し、それらを基盤として、特異な反応性を有する革新的触媒の開発を目指す。

研究分野：化学

キーワード：有機金属化学、多核錯体、錯体・有機金属触媒、高分子合成、有機合成

1. 研究開始当初の背景

新しい触媒の開発は、新しい機能性高分子材料の創出やより効率的・選択的な分子変換反応の実現など、様々な波及効果をもたらす極めて重要な研究課題である。現在の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にある。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重要な鍵を握る。希土類を含む前周期遷移金属錯体触媒の開発においては、これまでシクロペンタジエニル基 (Cp) 支持配位子を二個持つ、 $Cp_2MR_n$  のようなメタロセン型の錯体を中心に研究が進められていた。しかし、このようなサンドイッチ型のメタロセン錯体は安定性には優れるものの、配位子の立体障害などのため反応性に制限があった。一方、より高い反応性が期待できる、補助配位子を一個しか持たない錯体（特に希土類錯体）は、配位子の再配列が起こりやすく合成が困難であった。本提案者は、様々な配位子について検討した結果、 $C_5Me_4SiMe_3$  のような多置換 Cp 配位子を一個しか持たない一連のハーフサンドイッチ型希土類ジアルキル錯体の合成に成功し、これらの錯体が多彩な反応性を示すことを明らかにしてきた。また、希土類ジアルキル錯体を水素と反応させることにより、特異な構造と反応性を有する多核ポリヒドリド錯体の合成に初めて成功し、同様の手法を用いて、新奇な三核チタンポリヒドリド錯体の創製にも成功した。このチタンヒドリド錯体は常

温・常圧下で窒素分子を切断し水素化することができるという特異な反応性を示した。

2. 研究の目的

本研究では、提案者らの独自の知見に基づき、補助配位子を一個しか持たないハーフサンドイッチ型金属活性種を基に、新しい構造を有する様々な希土類アルキル錯体や遷移金属アルキル錯体、ポリヒドリド錯体などを設計合成し、それらを基盤として、特異な反応性を有する革新的触媒の開発を目指す。

3. 研究の方法

様々な置換シクロペンタジエニル配位子（光学活性配位子を含む）をもつハーフサンドイッチ型希土類ジアルキル錯体を合成し、それらの錯体から対応するカチオン性アルキル活性種を発生させ、その反応性について系統的に検討し、触媒活性に対する配位子および中心金属の影響を明らかにする。さらに、これらの触媒の特徴を生かして付加価値の高い高分子材料やファインケミカルの創製を目指す。また希土類以外の遷移金属アルキル錯体も同様に合成し、これらを水素と反応させ対応するポリヒドリド錯体へと変換し、その構造を明らかにしたうえで、窒素分子などの不活性小分子の活性化と有効利用や芳香族化合物の炭素-炭素骨格の切断など、これまで困難とされた新しい物質変換反応の開発を行う。

4. これまでの成果

ハーフサンドイッチ型希土類ジアルキル錯体から調製したカチオン性希土類アルキル錯体は後周期遷移金属触媒とは異なり、アニソール類のオルト位 C-H 結合活性化とオ

レフィン挿入反応に高い触媒活性を示す。この特異な性質を利用し、従来の触媒では困難であった重合反応を達成した。まず、アニソール類を連鎖移動剤として用い、末端アニシル基を有するシンジオタクチックポリスチレンの触媒的合成に初めて成功した。また、1,4-ジメトキシベンゼンとノルボルナジエンまたは1,4-ジビニルベンゼンとのC-H重付加反応を初めて実現した。更に、*p*-及び*m*-メトキシスチレンの連鎖重合とC=C二重結合へのC-H付加を経る逐次重合が同時に進行する重合反応を初めて実現し、新規多分岐ポリマーの合成に成功した。これらのC-H重付加反応や連鎖逐次同時重合は副生成物を一切出さずに、極性基と非極性基である炭化水素骨格が交互に連結した高分子を与えた。考え得るモノマーの組み合わせは多数あり、新機能性高分子材料の効率的合成法として様々な展開が期待される。

ハーフサンドイッチ型希土類触媒を用いる有機合成反応についても精力的に研究を進め、光学活性なCp配位子を持つハーフサンドイッチ型希土類ジアルキル錯体を初めて合成し、これらを用いて様々な置換ピリジン類の不斉C-Hアルキル化反応に成功した。さらに、これらの錯体がシクロプロペン類の不斉ヒドロアミノ化反応において優れた触媒として作用することを見出し、医薬品などの合成中間体として有用と考えられる、キラルシクロプロピルアミン類を高い光学純度で得ることに成功した。また、遷移金属触媒ではオルトC-H結合の位置選択的活性化が困難であった*N,N*-ジメチルアニリン類に対し、ハーフサンドイッチ型希土類触媒を用いることでオルトC-H結合の選択的アルキル化に成功した。

また、三核チタンヒドリドクラスターの反応性について実験と計算の両面から詳細に検討を行い、複数のチタンヒドリド部位が協奏的に働くことによってベンゼンやトルエンの芳香族炭素-炭素結合の切断と再配列などの反応が温和な条件下で達成されたことを明らかにした。さらに、ハーフサンドイッチ型チタントリアルキル錯体を水素存在下に窒素分子と反応させることで得られた四核チタンジイミド/ジニトリド錯体が、カルボン酸塩化物と温和な条件下で反応し選択的にニトリル化合物を与えることを見出し、窒素分子からの含窒素有機物の直接的合成に成功した。

#### 5. 今後の計画

これまでの研究成果を踏まえ、さらなる展開を図るため、以下のような研究を進める予定である。重合反応の開発においては、C-H結合活性化を基盤とする重合反応の開発をさらに進め、新規高分子材料の創製と効率的合成法の確立を目指す。また、希土類元素とヘテロ原子の高い親和性を活かし、極性官能

基を持つモノマーの精密重合や共重合反応を開発する。有機合成反応の開発においては、C-H結合の活性化・官能基化と光学活性希土類触媒を用いた不斉合成反応に重点を置き、新形式の反応の開発を進める。ハーフサンドイッチ型錯体を基盤とする多核ヒドリド錯体の研究においては、ヘテロ芳香族化合物の炭素-炭素結合切断や脱ヘテロ元素化などを中心に芳香族化合物の新規変換反応の開発に取り組む。また、一酸化炭素や二酸化炭素など不活性小分子の活性化についても重点的に研究を行う。これまでの研究の進捗状況などから、これらの計画は着実に遂行できると確信している。

#### 6. これまでの発表論文等(受賞等も含む) 主要原著論文

- (1) B. Wang, G. Luo, M. Nishiura, S. Hu, T. Shima, Y. Luo, and Z. Hou, "Dinitrogen Activation by Dihydrogen and a PNP-Ligated Titanium Complex", *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1818-1821.
- (2) H. Teng, Y. Luo, B. Wang, L. Zhang, M. Nishiura and Z. Hou, "Synthesis of Chiral Aminocyclopropanes by Rare-Earth-Catalyzed Cyclopropene Hydroamination", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15406-15410.
- (3) X. Shi, M. Nishiura, and Z. Hou, "Simultaneous Chain-Growth and Step-Growth Polymerization of Methoxystyrenes by Rare Earth Catalysts", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14812-14817.
- (4) M. M. Guru, T. Shima, and Z. Hou, "Conversion of Dinitrogen to Nitriles at a Multinuclear Titanium Framework", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12316-12320.
- (5) X. Shi, M. Nishiura, and Z. Hou, "C-H Polyaddition of Dimethoxyarenes to Unconjugated Dienes by Rare Earth Catalysts", *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6147-6150.
- (6) X. Kang, G. Luo, L. Luo, S. Hu, Y. Luo, and Z. Hou, "Mechanistic Insights into Ring Cleavage and Contraction of Benzene over a Titanium Hydride Cluster", *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 11550-11559.

#### 受賞

- (1) 中国化学会「黄耀曾有機金属化学賞」(2014年)
- (2) 名古屋シルバーメダル (2016年)

#### ホームページ等

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