

# 平成26年度(基盤研究(S))研究概要(採択時)

## 【基盤研究(S)】

理工系(化学)



### 研究課題名 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

理化学研究所・侯有機金属化学研究室・主任研究員 侯 召 民

研究課題番号: 26220802 研究者番号: 10261158

研究分野: 基礎化学

キーワード: 有機金属化学、錯体化学、触媒、高分子合成、有機合成

#### 【研究の背景・目的】

新しい触媒の開発は、従来困難とされた新しい分子変換反応の実現や新機能性材料の創出など、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創製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。希土類金属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構造を持つ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り、その応用範囲はかなり限られていた。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り、その研究があまり進んでいなかった。本提案者らはこれまで、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。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遷移金属アルキル錯体や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。具体的には、窒素などの不活性小分子の活性化、芳香族化合物の炭素-炭素結合の切断や不斉水素化、さらにポリオレフィンの高機能化など、従来の手段では達成困難な新規物質変換反応を実現すべく、触媒の設計・合成から、新反応・新機能性材料の開発まで一貫して系統的に研究を進める。

#### 【研究の方法】

まず、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、それを用いて連鎖移動によるポリオレフィンの官能基化やC-H結合の不斉アルキル化などについて詳細に検討し、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マルチ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を合成し、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や、芳香族化合物の水素化(不斉水素化を含む)、さらに炭素-炭素結合の切断など、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。

#### 【期待される成果と意義】

本研究で目指す、カチオン性ハーフサンドイッチ型希土類触媒によるポリオレフィンの高性能化やC-H結合の不斉アルキル化、多金属ヒドリドによる窒素分子の活性化や芳香族化合物の不斉水素化、さらに炭素-炭素結合の切断などの化学変換反応は、いずれも従来の触媒では実現困難であり、本提案者のこれまでの研究成果と独自の知見に基づいて立案したものである。本研究の成果は、有機金属化学や触媒化学、有機合成化学、材料科学などの基礎科学の新たな発展に大きく貢献できるだけでなく、本研究により生み出される新触媒、新反応及び新規有用物質は、新たな知的財産を形成し、新産業の創出にもつながることが期待できる。

#### 【当該研究課題と関連の深い論文・著書】

- T. Shima, S. Hu, G. Luo, X. Kang, Y. Luo, and Z. Hou, "Dinitrogen Cleavage and Hydrogenation by a Trinuclear Titanium Polyhydride Complex", *Science*, **2013**, *340*, 1549-1552.
- M. Nishiura and Z. Hou, "Novel Polymerization Catalysts and Hydride Clusters from Rare-Earth Metal Dialkyls", *Nature Chem.*, **2010**, *2*, 257-268.

#### 【研究期間と研究経費】

平成26年度-30年度  
149,900千円

#### 【ホームページ等】

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