

## 希土類元素を基盤とする新反応場の構築

### Development of Novel Catalysts Based on Organo Rare Earth Metal Complexes

侯 召民 (ZHAOMIN HOU)

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カチオン性希土類錯体触媒や希土類ヒドリドクラスターなどの研究をさらに発展・深化させると共に、d-ブロック遷移金属との異種金属混合型錯体へも展開させ有機金属化学の新しい研究領域を開拓し、従来の触媒では実現困難な新規物質変換反応や高選択的かつ高効率な精密共重合反応、精密有機合成反応などの開発を目指す。

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：有機金属化学、多核錯体、錯体・有機金属触媒、高分子合成

#### 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、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<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>LnR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<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>)Ln( $\mu$ -H)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>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も進める。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. これまでの成果

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も進め、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CO<sub>2</sub>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CO<sub>2</sub>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。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。

#### 5. 今後の計画

これまでの研究成果を踏まえ更なる展開

を図るために、今後主に以下の研究を行う予定である。重合反応の開発においては、新規希土類触媒の開発とともに、4族金属触媒などとの組み合わせも含め、連鎖移動を伴う様々な複合触媒系による多成分精密共重合について詳細に検討し、新規高分子材料の創製を行う。有機合成反応の開発においては、C-H結合の触媒的官能基化やCO<sub>2</sub>の固定化反応に重点を置き、基質の適用範囲や新形式の反応の開発を進める。多核ヒドリド錯体の研究においては、希土類と同様の手法を4族遷移金属などにも展開し、多金属による協奏効果や窒素などの不活性小分子の活性化について重点的に研究を進める。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実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) 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.
- (2) B. Guan, Z. Hou, "Rare-Earth-Catalyzed C-H Bond Addition of Pyridine to Olefins". *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18086-18089.
- (3) 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**, 814-820.
- (4) J. Cheng, T. Shima, and Z. Hou, "Rare-Earth Polyhydride Complexes Bearing Bis(phosphinophenyl) Amido Princer Ligands", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1857-1860.
- (5) 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.

#### 総説

- (6) M. Nishiura and Z. Hou, "Novel Polymerization Catalysts and Hydride Clusters from Rare-Earth Metal Dialkyls" *Nature Chem.* **2010**, *2*, 257-268.

#### 受賞

- (1) 平成 21 年度 日本希土類学会賞
- (2) 平成 23 年度 高分子学会賞

ホームページ等

<http://www.riken.jp/r-world/research/lab/wako/organometallic/>