

## 有機金属化学研究室 Organometallic Chemistry Laboratory

主任研究員 侯 召民 (工博)  
HOU, Zhaomin (Dr. Eng.)



### キーセンテンス：

1. 化学結合の自在切断・自在構築を目指す
2. 未利用資源の有効活用を目指す
3. 新しい構造と機能を持つ触媒を開発する
4. ほしいものだけをつくる新反応を開発する
5. 新しい機能性材料を創製する

### キーワード：

有機金属化学、有機金属触媒、有機合成、高分子合成、多成分共重合、C-H 結合の活性化と官能基化、小分子の活性化と有効利用、希土類金属、ポリヒドリドクラスター、d-f 混合多核金属錯体

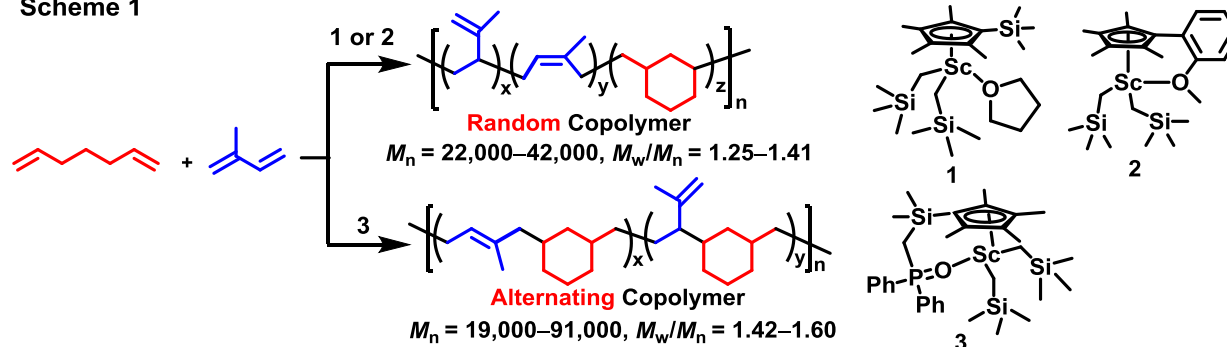
### 研究概要

当研究室は、有機金属化学、錯体化学を基盤として、新しい分子触媒をデザインして創製し、それを活用した有機合成反応や重合反応の開拓を行っている。特にこれまであまり検討されていなかった希土類金属を中心に、新触媒、新反応の開発に重点を置き、錯体の構造と触媒活性の関係解明を含め、各種金属の特長を生かした単核錯体触媒から特異な協同効果が期待できる同種または異種金属多核錯体まで、高度に制御された様々な有機金属錯体について幅広く検討している。触媒の設計・合成・構造解析から新反応や機能性材料の開発まで一貫して行い、二酸化炭素などの不活性小分子や不活性結合の活性化と有効利用などを含め、従来の触媒では実現困難な新しい物質変換プロセスやより効率的・選択的な重合反応、有機合成反応の開発、さらに新規機能性材料の創製などを目指して、研究を進めている。

#### 1. 希土類精密重合触媒の開発と機能性ポリマーの創製 (侯、西浦、張(紅)、石、戸田、山本)

当研究室では、優れた物性を持つ高分子材料の合成を目指して、希土類錯体の特異な性質を利用した高活性、高選択的な重合触媒系の構築を行っている。本年度は、様々な配位子を持つハーフサンドイッチ型スカンジウムジアルキル錯体を用いて、1,6-ヘプタジエン (HPD) とイソプレン (IP) の共重合について詳細に検討したところ、触媒活性や立体選択性において顕著な配位子の効果が見いだされた。THF が配位したスカンジウム錯体(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>)Sc(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(thf) (**1**)またはメトキシ基を側鎖として有するスカンジウム錯体(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-o)Sc(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**2**)を用いて共重合を行うことにより、メチレン-1,3-シクロヘキサン(MCH), 3,4-ポリイソプレン(3,4-IP)と1,4-ポリイソプレン(1,4-IP)ユニットを有するランダム共重合体が得られた (Scheme 1)。またモノマーの仕込み比を変えることにより、HPD モノマーユニットの含有率を 11–55 モル%で制御できることが明らかとなった。またホスフィンオキシド側鎖を有するスカンジウム触媒(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(O)Ph<sub>2</sub>)Sc(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**3**)を用いて共重合反応を行うことにより、3,4-IP, 1,4-IP と MCH 構造を有する交互共重合体の合成に初めて成功した。触媒 **3** による HPD の環化重合は位置および立体選択的に進行し、cis-MCH の選択性が最高 99% に達した。この共重合体の機械物性を測定し

Scheme 1

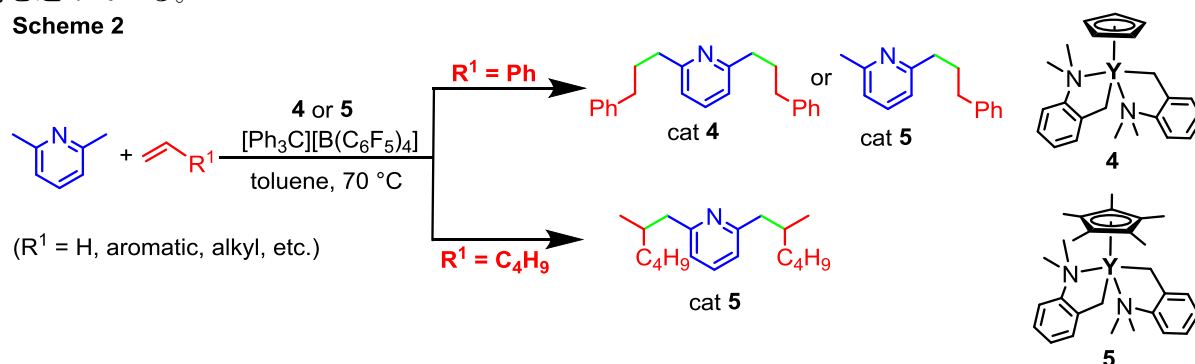


た結果、引っ張り強度は最高 67 MPa、弾性率は最高 2900 MPa に達し、対応するイソプレンと 1,6-ヘプタジエンのランダム共重合体に比べて数倍の強度を示した。今後新たな重合触媒を開発し、特異な機能を発現する高分子材料の開発を進める予定である。

## 2. 有機金属触媒を用いた高効率・高選択的な有機合成の開発 (侯、瀧本、西浦、張(亮)、宋、罗(勇)、王、上野、Carry、Gholap、O)

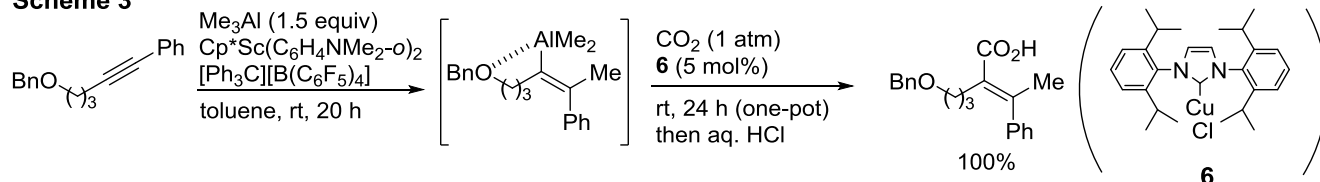
当研究室では、独自に開発した希土類錯体を触媒とする新規有機合成反応の研究も進めている。有機希土類錯体は、通常、不活性な炭素-水素結合 (C-H 結合) を活性化することが知られており、我々はこれまでにピリジン類のオルト-アルキル化反応を開発してきた。本年度は、希土類触媒を用いて 2,6-ジアルキルピリジン類の位置選択的 C-H アルキル化反応を検討した。その結果、ハーフサンドイッチ型希土類ジアルキル錯体  $Cp^*Y(CH_2C_6H_4NMe_2-o)_2$  ( $Cp^* = C_5H_5, C_5Me_5$ ) と  $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$  との反応により得られるカチオン性希土類アルキル錯体を触媒に用いると、触媒がピリジン誘導体の窒素へ配位することによりベンジル位の C-H 結合が位置選択的に活性化され、アルキル化が起こることを見いだした (Scheme 2)。2,6-ルチジンとスチレンとの反応において、 $C_5H_5$  配位子を有する触媒 **4** を用いた場合ジアルキル化生成物が選択的に得られ、嵩高い  $C_5Me_5$  配位子を有する触媒 **5** の場合、モノアルキル化生成物が選択的に得られることが明らかとなった。本反応はパラ位にハロゲンやアルキル基を有するスチレン誘導体にも適用することができた。一方、**5** を触媒とし 1-ヘキセンを基質として用いると、分岐したジアルキル化生成物が選択的に得られた。この反応はオレフィンへの C-H 結合付加反応を経由する原子効率に優れたアルキルピリジン化合物の合成法である。現在、本触媒系の C-H アルキル化における適用範囲拡大や応用などについてさらに検討を進めている。

Scheme 2



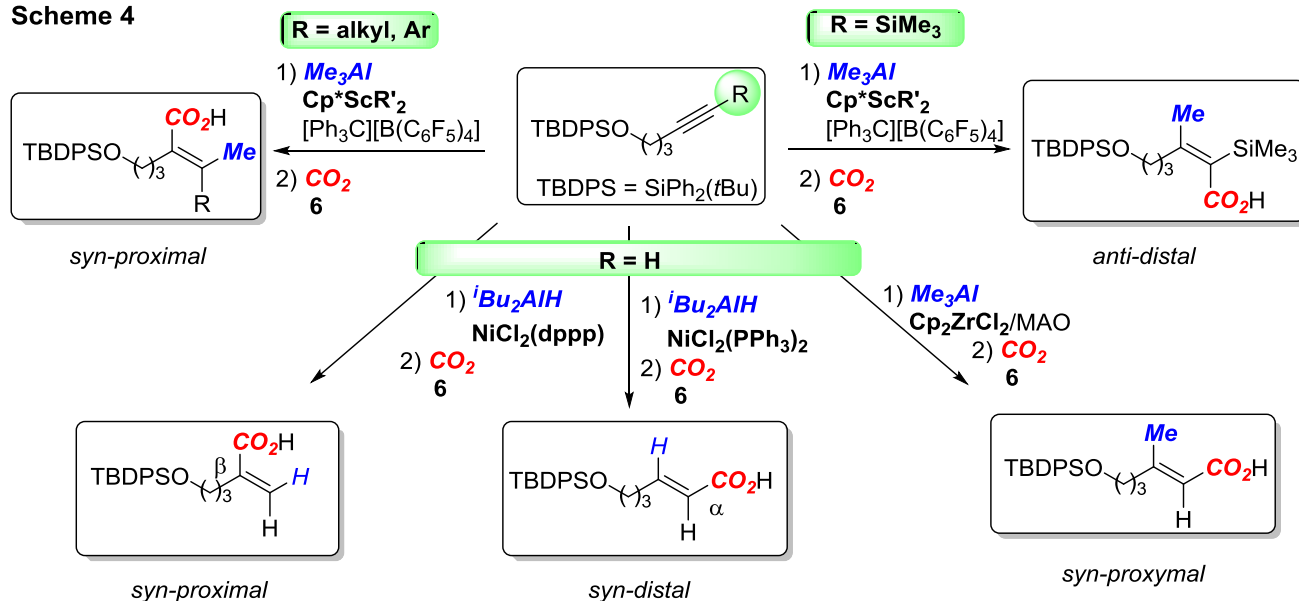
二酸化炭素は我々の生活や産業活動に伴う化石燃料の大量消費により廃棄物として継続的に排出されており、二酸化炭素をリサイクル可能な炭素資源として活用することは持続的社会的構築において非常に重要な課題である。当研究室では遷移金属触媒を利用した二酸化炭素を炭素源とする新規有機合成反応の開発に取り組んでいる。我々は既に含窒素複素環カルベン配位子を有する銅触媒 (NHC 銅触媒) が、有機ホウ素化合物との組み合わせにより緩和な条件下での二酸化炭素固定化反応 (カルボキシル化反応) に有効であることを報告した。本年度は、この銅触媒系の適用範囲を更に拡大すべく、他の触媒系を用いたアルキンのメチルアルミ化反応やヒドロアルミ化反応との組み合わせによる新規  $\alpha, \beta$ -不飽和カルボン酸合成法を検討した。 $Me_3Al$  のメチル-アルミニウム結合にアルキンが挿入するメチルアルミ化反応は多置換オレフィンの有用な合成法の一つである。しかし、メチルアルミ化で生成したビニルアルミ種は求核性が低く、通常は二酸化炭素と反応しない。我々は、銅触媒 (IPr)CuCl (**6**) を反応系に共存させることでビニルアルミ種と二酸化炭素の求核付加反応が緩和な条件にて円滑に進行し、加水分解処理後、対応する  $\alpha, \beta$ -不飽和カルボン酸誘導体が得られることを見いだした。本系は我々が開発したスカンジウム触媒系を用いた内部アルキンの位置選択的メチルアルミ化反応により得られる非常に嵩高いビニルアルミ種の One-Pot カルボキシル化反応にも有効であり、四置換構造を持つ  $\alpha, \beta$ -不飽和カルボン酸を位置及び立体選択的に合成することができた (Scheme 3)。

Scheme 3



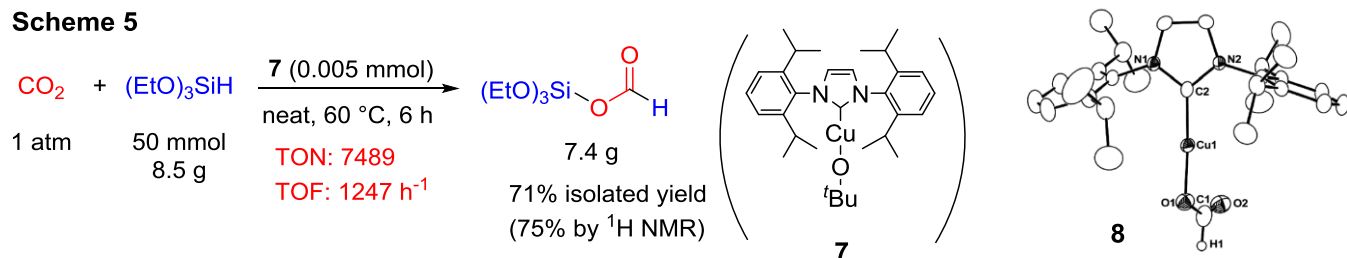
本触媒系を用いるカルボキシ化反応は汎用性が高く、スカンジウム触媒を用いるシリルアルキンのアンチ選択的メチルアルミ化反応やジルコニウム触媒を用いる末端アルキンのメチルアルミ化反応、ニッケル触媒を用いる末端アルキンのヒドロアルミ化反応と One-Pot にて組み合わせることが可能であり、従来の触媒系では困難であった基質や選択性にて、種々の  $\alpha, \beta$ -不飽和カルボン酸誘導体の合成に成功した (Scheme 4)。

Scheme 4



一方、我々は *t*BuO 配位子を持つ NHC 銅触媒 (IPr)Cu(O*t*Bu) (**7**) が、二酸化炭素のヒドロシリル化反応において有効であることを見いだした (Scheme 5)。本反応はわずかな触媒量 (0.01 mol%) によって、無溶媒、低温 (60 °C)、常圧 (1 気圧) という非常に緩和な条件下進行し、短時間 (6 時間) にて反応は完結する。本反応における触媒回転率 (TON) は、7489、触媒回転頻度 (TOF) は 1248 h<sup>-1</sup> に達し、これまで報告されている二酸化炭素のヒドロシリル化触媒としては最も高い触媒活性を示した。本触媒系では、反応中間体である、ホルメート錯体 **8** の単離や X 線結晶構造解析による構造決定もなされており、二酸化炭素の炭素-酸素二重結合に NHC 銅ヒドリド中間体の銅-ヒドリド結合が挿入する反応機構が明らかとなっている。本反応で生成するシリルホルメートは一酸化炭素の等価体として有機合成における有用物質と考えられることから、今後、これを用いた新規有機合成反応などの検討や、新しい形式の二酸化炭素固定化反応への展開を進める予定である。

Scheme 5

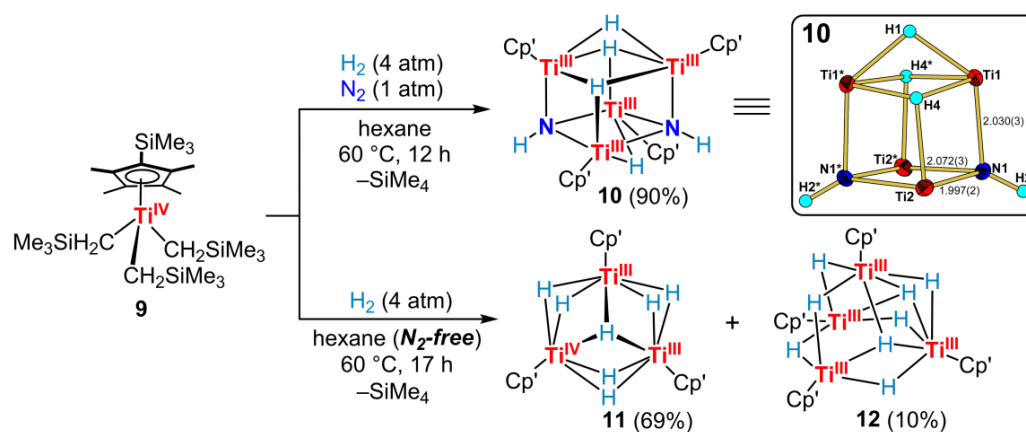


### 3. 多金属ヒドリドクラスターを用いた窒素分子の活性化 (侯、島、上口、宍、岡崎、羅 (根)、羅 (一))

窒素は大気の約8割を占める豊富な資源であるが、原子が強固な三重結合によって結びついた、極めて安定な分子であるため、反応性に乏しい。例えば、工業的なアンモニアの製造では、固体触媒を用い高温・高圧のもと窒素を水素と反応させている。このプロセスは莫大なエネルギーを消費するため、より少ないエネルギーでアンモニアを合成できる触媒の開発が強く望まれている。本年度は4族遷移金属からなる複数のポリヒドリド錯体を合成し、窒素分子との反応性を検討した。

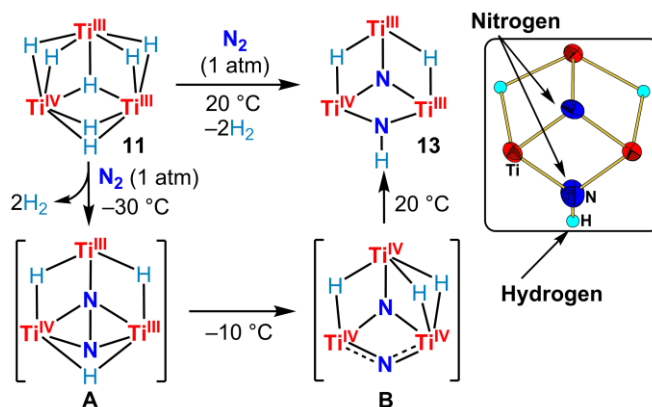
我々は、これまでに嵩高いシクロペンタジエニル配位子  $C_5Me_4SiMe_3$  ( $Cp'$ ) が配位した希土類単核錯体  $[Cp'Ln(CH_2SiMe_3)_2(THF)]$  ( $Ln = Sc, Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ ) の水素化により、希土類四核オクタヒドリド錯体  $[Cp'_4Ln_4(\mu-H)_8]$  が得られることを報告した。今回同様の手法により、ジルコニウムおよびハフニウム四核オクタヒドリド錯体  $[(C_5Me_4SiMe_3)_4M_4(\mu-H)_8]$  ( $M = Zr, Hf$ ) を得た。これらの錯体は窒素と全く反応しなかった。一方、チタン単核錯体  $[Cp''Ti(CH_2SiMe_3)_3]$  (**9**) を常圧の窒素および4気圧の水素と反応させることにより、四核のジイミド-テトラヒドリド錯体  $[Cp'_4Ti_4(\mu_3-NH)_2(\mu-H)_4]$  (**10**) が選択的に得られた。また、錯体 **9** を4気圧の水素のみと反応させたところ、三核へプタヒドリド錯体  $[Cp'_3Ti_3(\mu-H)_7]$  (**11**) が主生成物 (69%) として得られ、また四核オクタヒドリド錯体  $[Cp'_4Ti_4(\mu-H)_8]$  (**12**) も副生成物 (10%) として得られた (Scheme 6)。

Scheme 6



四核錯体 **12** は窒素と全く反応しなかったが、三核錯体 **11** と窒素 (1 気圧) の反応を行ったところ、常温でモノイミド-ニトリド錯体  $[Cp'_3Ti_3(\mu_3-N)(\mu-NH)(\mu-H)_2]$  (**13**) が得られた (Scheme 7)。この反応を低温 NMR で追跡した。 $-30^\circ C$  で窒素分子が **11** に取り込まれると同時に2つの水素分子が脱離し、**A** を得た。水素分子生成により余った4つの電子で窒素分子が窒素-窒素単結合まで還元された。さらに、 $-10^\circ C$  で2つの3価チタンから2つの電子を窒素に供与し、窒素-窒素結合が切断されるとともに、2つの4価チタンが生じ、**B** を得た。その後、 $20^\circ C$  で1つのヒドリド配位子から2つの4価チタンへ電子を2つ供与することで、プロトン ( $H^+$ ) と2つの3価チタンが生じ、窒素-水素結合が形成され、**13** を得た。この一連の反応機構は、理論計算による結果とも一致した。

Scheme 7



本反応は複数の金属原子の関与により特殊な試薬を必要とせず温和な条件下で窒素分子の切断と窒素の水素化が進行した初めての例であり、将来的に窒素と水素から温和な条件下でアンモニアを合成できる省資源・省エネ型手法の開発につながることを期待される。

### Key Sentences :

1. Maximize our capability of breaking and making a desired chemical bond
2. Explore and utilize the potential of untapped elements and resources
3. Create new catalysts having novel structures and functions
4. Develop efficient, selective chemical transformations
5. Create novel functional materials

### Key Words :

organometallic chemistry, coordination chemistry, organometallic molecular catalyst, organic synthesis, polymer synthesis, C–H bond activation and functionalization, activation and utilization of small molecules, multi-component copolymerization, rare earth metal, polyhydride cluster, d-f heterometallics

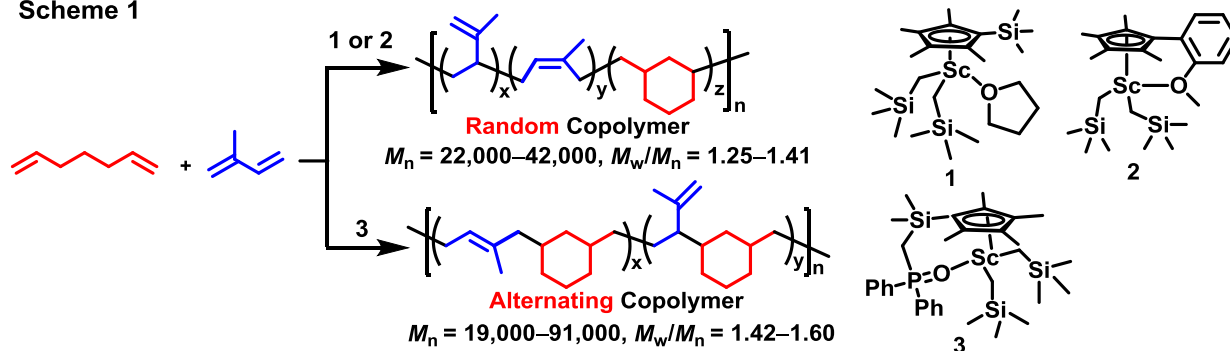
### Outline

The main objective of our research is to develop new generations of molecular catalysts, which can facilitate new reactions that have been previously considered impossible, lead to more efficient, selective chemical transformations, or create novel functional materials that can not be prepared by previous means. The primary focus of our research is the development of our original catalysts. We have paid special attention to rare earth elements (group 3 and lanthanide metals), as we believe that the exploration of the potential of untapped elements is an important strategy for the development of new catalysts that are complementary or superior to the existing ones. Our research interests span broad areas of organometallic chemistry, ranging from the preparation, structural characterization, and reactivity study of metal complexes having novel structures to the design, synthesis, and application of organometallic catalysts for precision polymerization, fine-chemicals synthesis, small molecule activation and utilization, and materials innovation.

### 1. Regio- and stereospecific polymerization and copolymerization by organo rare-earth catalysts (Hou, Nishiura, H. Zhang, Shi, Toda, Yamamoto)

Aiming towards the creation of novel high-performance polymer materials, a part of our research programs focuses on developing highly active and selective polymerization catalysts on the basis of the unique character of the rare earth metal complexes. A series of half-sandwich scandium dialkyl complexes bearing various auxiliary ligands have been examined for the copolymerization of isoprene (IP) with 1,6-heptadiene (HPD). Significant ligand influence on the catalytic activity and selectivity has been observed. The THF-coordinated complex  $(C_5Me_4SiMe_3)Sc(CH_2SiMe_3)_2(thf)$  (**1**) and the methoxy side arm containing half-sandwich complex  $(C_5Me_4C_6H_4OMe-o)Sc(CH_2SiMe_3)_2$  (**2**) can serve as excellent catalysts for the random cyclocopolymerizations of IP with HPD. The random HPD–IP copolymers possess six-membered ring methylene-1,3-cyclohexane (MCH), 1,4-IP and 3,4-IP units with HPD incorporation in a range of 11–55 mol%. By use of the catalyst bearing a phosphine oxide group  $(C_5Me_4SiMe_2CH_2P(O)Ph_2)Sc(CH_2SiMe_3)_2$  (**3**), the alternating copolymerizations of IP with HPD have been achieved for the first time, in which HPD is completely cyclized to the MCH units. More remarkably, in the alternating copolymerization of HPD and IP by **3**, the regio, stereospecific *cis*-MCH selectivity reached as high as 99%. The microstructures and compositions of these copolymers showed significant influences on their mechanical properties.

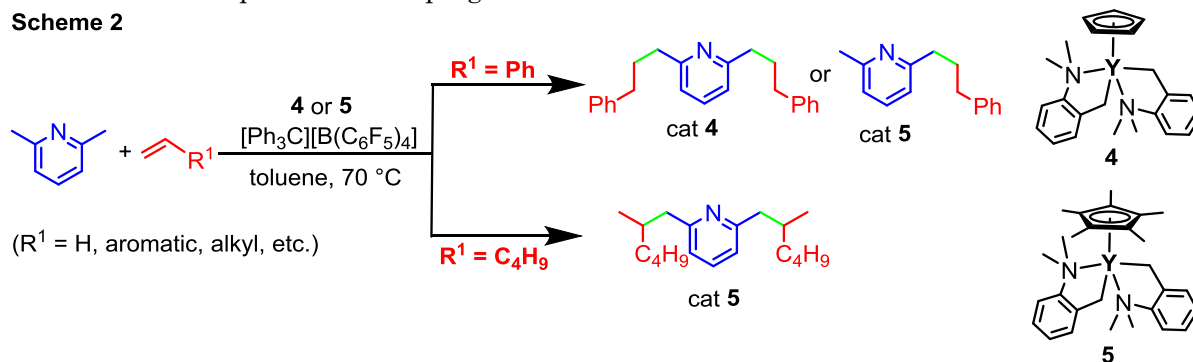
Scheme 1



## 2. Efficient, selective organic synthesis by rare-earth and other transition metal catalysts (Hou, Takimoto, Nishiura, L. Zhang, Song, Y. Luo, Wang, Ueno, Carry, Gholap, O)

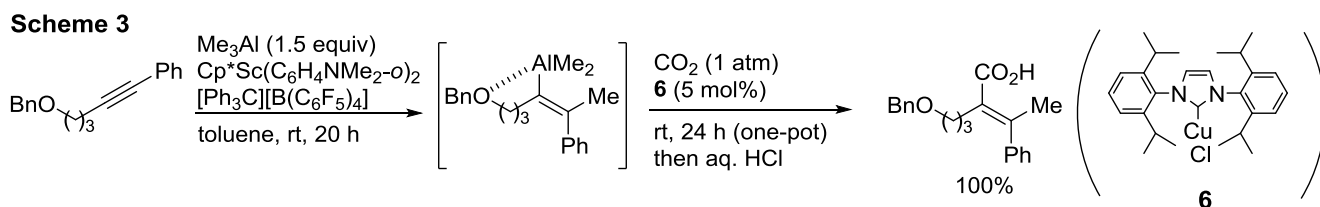
The development of new catalytic reactions for synthetic organic chemistry on the basis of our original rare-earth metal complexes is also a major interest in our laboratory. We found that cationic half-sandwich yttrium alkyl complexes can catalyze the addition of benzylic C-H bonds of various 2,6-dialkyl-substituted pyridines to a variety of olefins such as 1-hexene and styrenes, to afford new alkylated pyridine derivatives. In the presence of  $[(C_5H_5)Y(CH_2C_6H_4NMe_2-o)_2]$  (**4**)/ $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ , the reaction between 2,6-lutidine and 4 equivalents of styrene selectively gave the dialkylation product. Interestingly, when the more sterically demanding complex  $[(C_5Me_5)Y(CH_2C_6H_4NMe_2-o)_2]$  (**5**) was used, the monoalkylation product was obtained as the major product. Substituted styrenes bearing fluoro and chloro groups are also suitable for this reaction. In all of these reactions, only the linear alkylation products were obtained. In the reaction of 2,6-lutidine with 1-hexene catalyzed by  $[(C_5Me_5)Y(CH_2C_6H_4NMe_2-o)_2]$  (**5**)/ $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ , the dialkylation product was obtained in high yield. In this case, the branched alkylation products were exclusively obtained. An efficient and general protocol for the alkylation of various pyridine derivatives via C-H addition to olefins has been developed by cationic half-sandwich rare-earth catalysts, which provides an atom-economical method for the synthesis of alkylated pyridine derivatives. Studies on further application of the catalytic C-H activation/insertion process are in progress.

Scheme 2

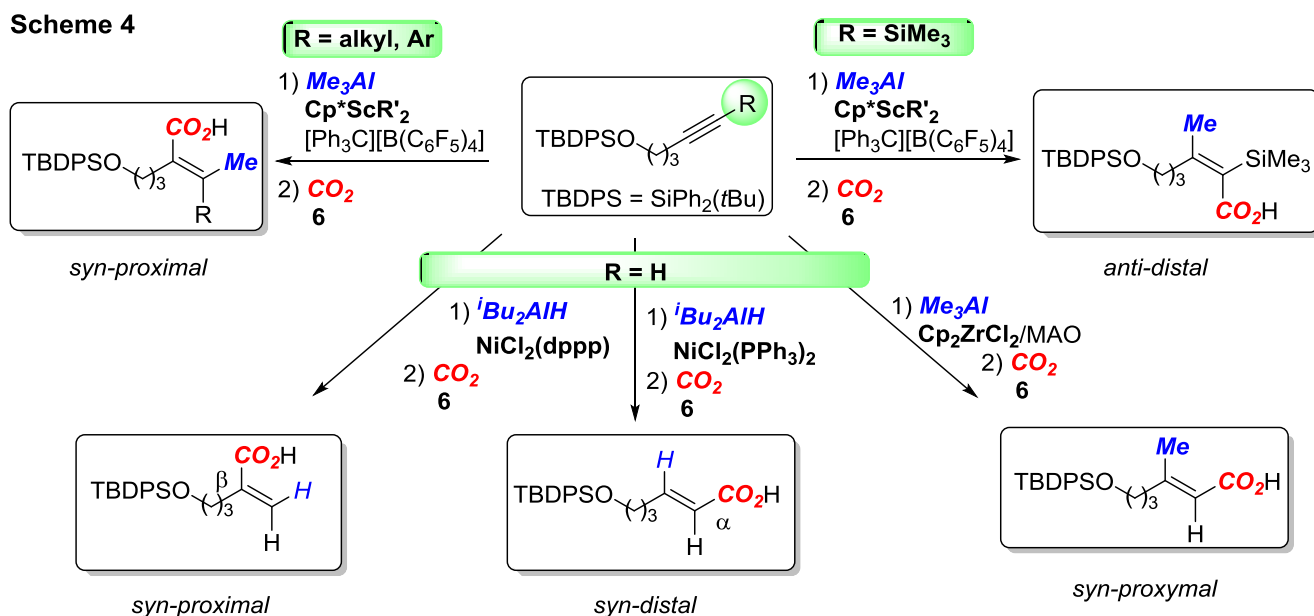


Carbon dioxide ( $CO_2$ ) is a naturally abundant, readily available, and non-toxic carbon resource. Furthermore,  $CO_2$  is continuously emitted by the combustion of fossil fuels, and acts as a greenhouse gas causing the current global warming. Therefore, the use of  $CO_2$  as a renewable chemical feedstock has attracted much current interest to achieve the sustainable growth of our society. Our research group has been working on the development of transition metal-catalyzed organic reactions using  $CO_2$  as the  $C_1$  building block. We previously reported that N-heterocyclic carbene (NHC) copper(I) complexes can serve as an excellent catalyst for the carboxylation of organoboronic compounds and borocarboxylation of alkynes under an atmospheric pressure of  $CO_2$ . In this fiscal year, we have demonstrated that the combination of the methylalumination of alkynes with the Cu-catalyzed carboxylation with  $CO_2$  can serve as a useful protocol for the synthesis of a variety of  $\alpha,\beta$ -unsaturated carboxylic acids with well-controlled regio- and stereo-selectivity. Although the methylalumination of

alkynes, in which methyl-aluminum bond inserts into the alkyne carbon-carbon triple bond, is a useful method to synthesize multi-substituted alkenes in a regio- and stereo-selective manner, nucleophilicity of the generated alkenyl aluminum species is generally too weak to react with CO<sub>2</sub>. We have found that a NHC-copper complex, (IPr)CuCl (**6**), acts as an excellent catalyst for the carboxylation of less nucleophilic alkenyl aluminum species under mild conditions to afford the corresponding  $\alpha,\beta$ -unsaturated carboxylic acids in high yields. A highly sterically demanding tetra-substituted alkenyl aluminum species prepared from an internal alkyne via the Sc-catalyzed methylalumination can smoothly react with CO<sub>2</sub> (1 atm) at room temperature in the presence of a catalytic amount of [(IPr)CuCl] to give a tetra-substituted  $\alpha,\beta$ -unsaturated carboxylic acid quantitatively after hydrolysis (Scheme 3).



The current one-pot protocol is applicable to various catalyst systems for the methylalumination and hydroalumination reactions, and a variety of  $\alpha,\beta$ -unsaturated carboxylic acids can be efficiently obtained (Scheme 4). In all the cases, the carboxylation proceeds in a stereospecific manner with retention of the stereo-configuration of the alkenyl aluminum species, and therefore, the regio- and stereoselectivity of the overall reaction is determined solely by the methylalumination or hydroalumination process. In view of the high regio- and stereo-selectivity, simple one-pot reaction operation, and the use of CO<sub>2</sub> as a starting material, this protocol should be a practically useful and attractive for the synthesis of various  $\alpha,\beta$ -unsaturated carboxylic acids with desired configurations.

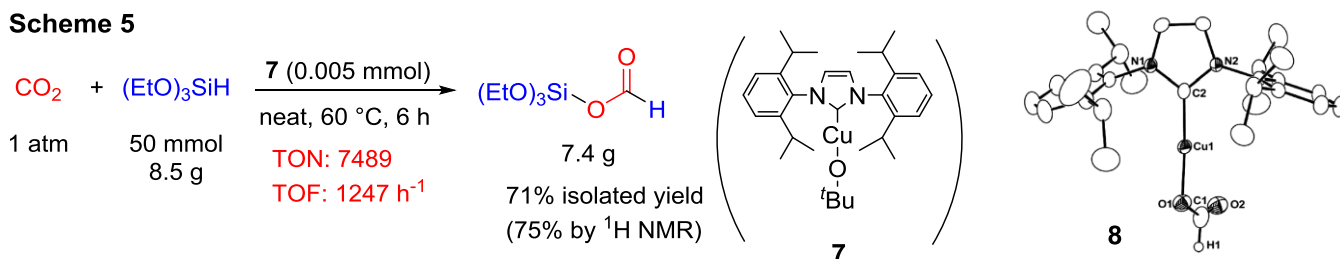


We have also found that N-heterocyclic carbene-alkoxide complex [(IPr)Cu(O*t*Bu)] (**7**) can act as a highly efficient catalyst for hydrosilylation of carbon dioxide with triethoxysilane [(EtO)<sub>3</sub>SiH] (Scheme 5). The reaction proceeds smoothly under very mild conditions (without solvent, at 60 °C, and at 1 atm of CO<sub>2</sub>) with 0.01 mol % of the copper catalyst **7** and completes in 6 hr to afford the desired silyl formate in 71% isolated yield (75% by <sup>1</sup>H NMR measurement), exhibiting a turn over number (TON) of 7489 and turn over frequency (TOF) of 1248 h<sup>-1</sup>. The present catalyst is the most active for the hydrosilylation of CO<sub>2</sub> producing a silyl formate product. A key reaction intermediate, copper formate complex **8** has been isolated and structurally characterized, which provides important insights for the



mechanistic details. The obtained silyl formate would be potentially useful in organic synthesis as an equivalent of carbon monoxide, and application of this material in organic synthesis and further development of novel CO<sub>2</sub> incorporation reactions by using the related reaction pathways are in progress.

### Scheme 5

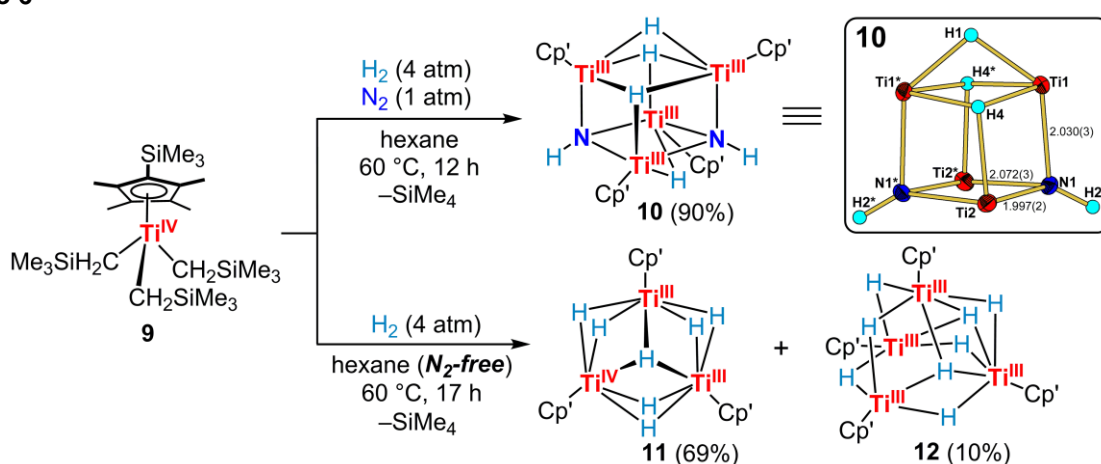


### 3. Dinitrogen Activation by Multimetallic Hydride Clusters (Hou, Shima, Kamiguchi, Kang, Okazaki, G. Luo, Y. Luo)

Dinitrogen (N<sub>2</sub>) is the most abundant component (78%) of the Earth's atmosphere. N<sub>2</sub> has a strong N≡N triple bond and hence is largely chemically inert under ordinary conditions. Industrially, NH<sub>3</sub> is produced in ca. 10<sup>8</sup> tons/year quantities from N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> by the Haber-Bosch process. This process requires relatively harsh conditions to activate N<sub>2</sub> on the solid catalyst surface, and accordingly is energy-intensive. The search for new catalysts for the activation N<sub>2</sub> under milder conditions is therefore highly desired. In view of the fact that both Haber-Bosch and biological ammonia syntheses likely rely on the cooperation of multiple metal sites in the activation and hydrogenation of N<sub>2</sub>, the investigation of the reactivity of multimetallic hydride complexes with N<sub>2</sub> is of great interest and importance.

We previously reported that the hydrogenolysis of the C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>-ligated (Cp'-ligated) rare-earth dialkyl complexes such as [Cp'Ln(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(THF)] (Ln = Sc, Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) with H<sub>2</sub> easily afford the corresponding tetranuclear rare-earth octahydride complexes of a general formula [Cp'<sub>4</sub>Ln<sub>4</sub>(μ-H)<sub>8</sub>]. The analogous tetranuclear zirconium and hafnium octahydride complexes [Cp'<sub>4</sub>M<sub>4</sub>(μ-H)<sub>8</sub>] (M = Zr, Hf) have also been obtained similarly by the hydrogenolysis of the alkyl precursors [(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>)M(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. Those octahydride complexes do not react with N<sub>2</sub> at all. However, when the hydrogenolysis of the titanium alkyl complex [(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>)Ti(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (**9**) was carried out under similar conditions (4:1 H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> mixture at 5 atm), a mixed di-imido/tetrahydrido tetranuclear titanium complex [Cp'<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-NH)<sub>2</sub>(μ-H)<sub>4</sub>] (**10**) was obtained in 90% yield (Scheme 6).

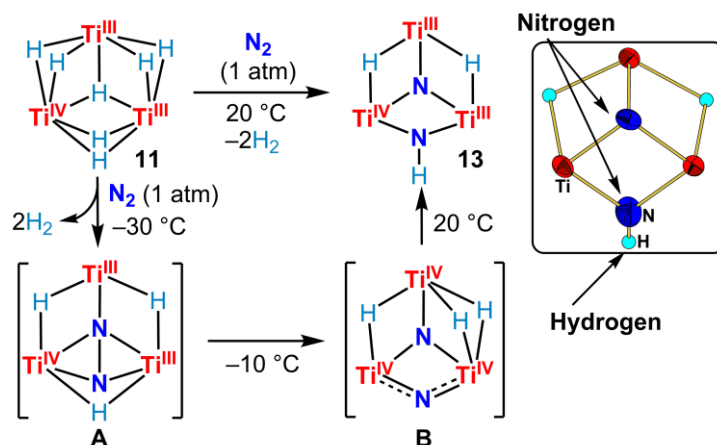
### Scheme 6



When the hydrogenolysis of **9** with H<sub>2</sub> (4 atm) under N<sub>2</sub>-free conditions was carried out a nitrogen-free trinuclear titanium heptahydride complex [Cp'<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-H)(μ<sub>2</sub>-H)<sub>6</sub>] (**11**) was yielded in 69% yield, together with a small amount of the tetranuclear titanium octahydride complex [Cp'<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>(μ-H)<sub>8</sub>]

(**12**) (10%) (Scheme 6). Although the tetranuclear octahydride complex **12** showed no reactivity toward N<sub>2</sub> at room or even high temperatures (~120 °C), the trinuclear heptahydride complex **11** showed high reactivity with N<sub>2</sub>, affording the imido/nitrido complex [ $\{\text{Cp}'_3\text{Ti}_3(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-NH})(\mu\text{-H})_2\}$ ] (**13**) in 91% yield, upon exposure to an N<sub>2</sub> atmosphere (1 atm) at room temperature for 12 h (Scheme 7).

Scheme 7



To gain more information on the formation of **13**, the reaction of **11** with N<sub>2</sub> was monitored by NMR spectroscopy at low temperatures. The reaction of **11** with N<sub>2</sub> took place even at -30 °C, leading to formation of a dinitrogen complex **A** with release of two equivalents of H<sub>2</sub>. In this process, N≡N was formally reduced to [N<sup>2-</sup>-N<sup>2-</sup>] by four electrons generated by reductive elimination of two molecules of H<sub>2</sub> from **11**. When the temperature was raised from -30 °C to -10 °C, nitrogen-nitrogen bond cleavage took place to give **B** almost quantitatively. This transformation was accompanied by the oxidation of the two Ti(III) sites to two Ti(IV) units. When the temperature was raised to 20 °C, one of the two nitrido units in **B** was hydrogenated (or protonated) by an H ligand, yielding the mixed imido/nitrido/dihydrido complex **13**. In this reaction, a hydride (H<sup>-</sup>) is oxidized to a proton (H<sup>+</sup>), while the two Ti(IV) ions bridged by the hydride are formally reduced to Ti(III), clearly demonstrating that a hydride ligand can serve as a formal proton source through metal reduction. The reaction process is also studied by DFT calculation, which shows good agreement with the experimental results.

The trinuclear titanium polyhydride complex **11** reacts with N<sub>2</sub> through N≡N bond cleavage and N-H bond formation under mild conditions without reducing agents or proton sources, suggesting that this titanium system can be a good candidate for a mild dinitrogen reduction catalyst.

***Principal Investigator***

侯 召民            Zhaomin Hou

羅 一                Yi Luo

穉田 宗隆         Munetaka Akita

長島 佐代子       Sayoko Nagashima

***Research Staff***

西浦 正芳         Masayoshi Nishiura

瀧本 真徳         Masanori Takimoto

島 隆則            Takanori Shima

上口 賢            Satoshi Kamiguchi

張 亮                Liang Zhang

阿部 英喜         Hideki Abe

張 紅霞            Hongxia Zhang

王 保力            Baoli Wang

石 曉超            Xiaochao Shi

羅 勇                Yong Luo

戸田 智之         Tomoyuki Toda

宋 国勇            Guoyong Song

Xin Shixuan

***Students***

山本 敦            Atsushi Yamamoto

上野 篤史         Atsushi Ueno

Beatrice Marie-Pierre Carry

Sandeep Suryabhan Gholap

亢 小輝            Xiaohui Kang

羅 根                Gen Luo

岡崎 友樹         Tomoki Okazaki

***Part-timer***

輕部 晶子         Akiko Karube

***Visiting Members***

Wylie Wing Nien O

西井 圭            Kei Nishii

星野 幹雄         Mikio Hoshino