

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

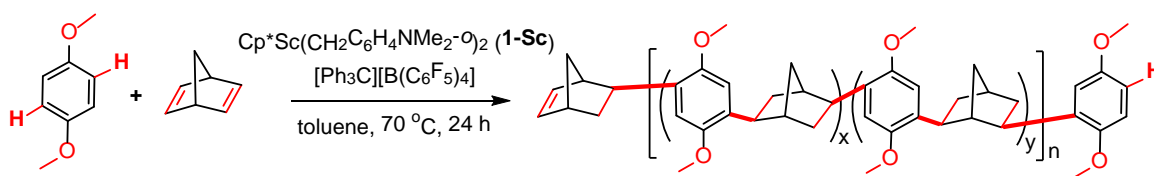
研究概要

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、二酸化炭素や窒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。

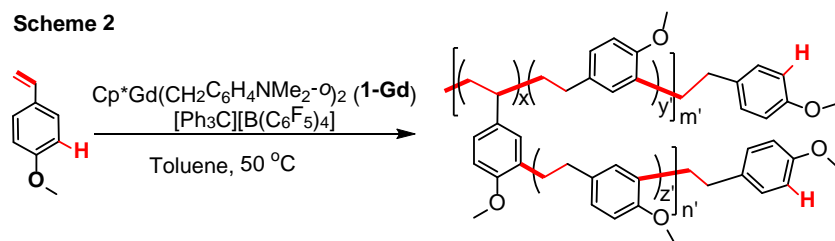
1. 希土類精密重合触媒の開発と機能性ポリマーの創製 (侯、西浦、石、Yang, 王 (春)、山本、西井)

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。我々はハーフサンドイッチ型スカンジウムジアルキル触媒が、オレフィンへの C-H 結合付加反応を経由するアニソール類の *o*-アルキル化反応に対して高い活性を示すことを見出した。本年度は、優れた物性や新機能を持つ高分子材料の合成や高効率な物質変換反応を目指して、希土類錯体の特異な性質を生かして、これまでほとんど報告されていなかった C-H 結合の活性化を鍵とする機能性ポリマーの創製に取り組んだ。その結果、スカンジウム錯体 $[(Cp^*)Sc(CH_2C_6H_4NMe_2-o)_2]$ (**1-Sc**) とボレート化合物 $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ からなる触媒系を用いることにより、1,4-ジメトキシベンゼンとノルボルナジエンとの C-H 結合重付加反応が初めて達成され、原子効率の高い交互共重合体の合成法を開発した (Scheme 1)。さらに、ガドリニウム触媒 (**1-Gd**) 系を用いることにより、パラメトキシスチレンの C=C 二重結合の連続挿入による連鎖重合と C=C 二重結合へのメトキシオルト位 C-H 結合の挿入を経る逐次重合が同時進行することを世界で初めて見出し、新規多分岐ポリマーの合成に成功した (Scheme 2)。連鎖重合と逐次重合では、重合メカニズムが大きく異なるため、同時にこれらの反応を起こすことは通常困難であるが、ここでは、希土類触媒の C-H 結合の活性化と炭素-炭素二重結合の挿入に対する高い活性を適切に活用することにより初めて実現できた。

Scheme 1



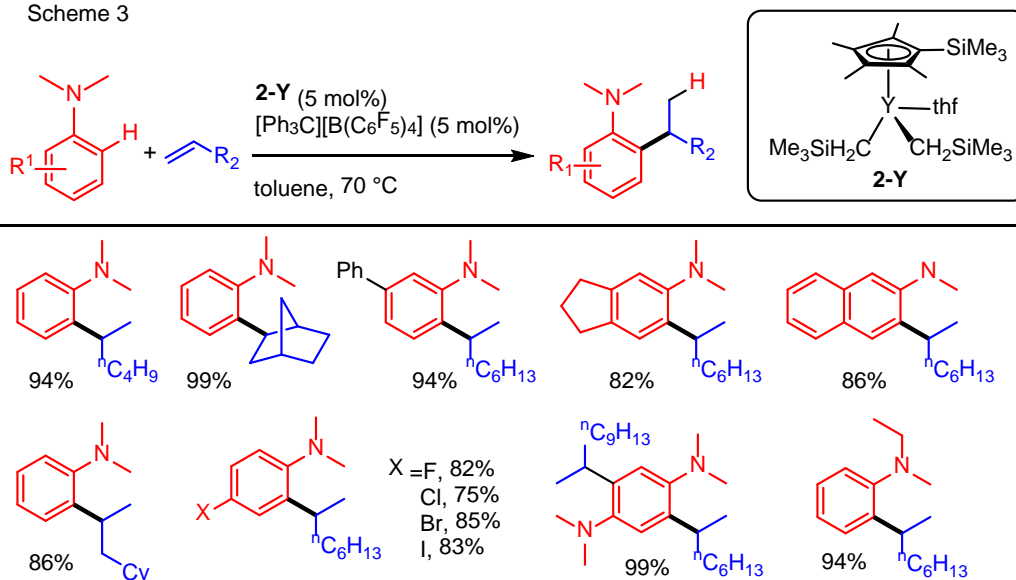
Scheme 2



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、西浦、馬、羅 (勇))

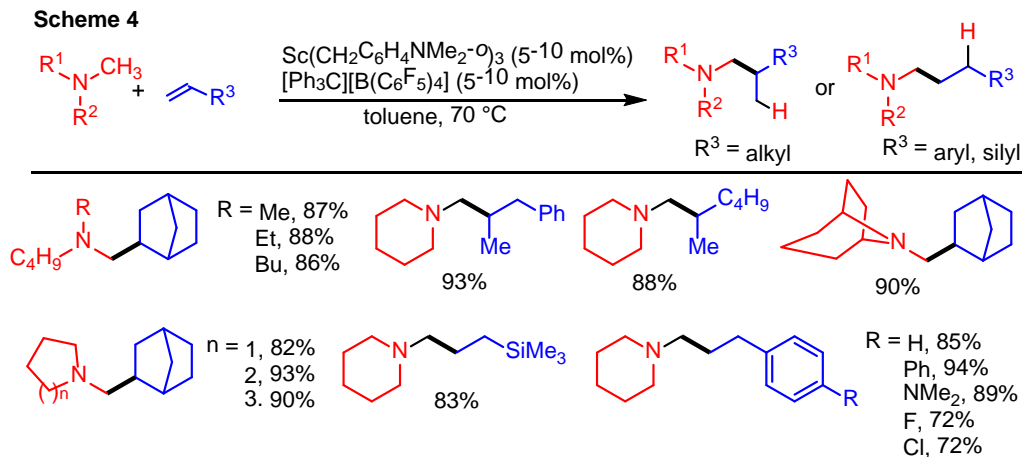
当研究室では、独自に開発した希土類錯体を触媒とする従来の手法では実現が困難であった高選択的な有機合成反応の開発も進めている。有機希土類錯体は、通常不活性な炭素-水素結合 (C-H 結合) を活性化することが知られており、我々はこれまでにハーフサンドイッチ型希土類アルキル錯体を触媒として用いるアニソール類やピリジン類のオルト位 C-H アルキル化反応などを開発してきた。本年度は、ハーフサンドイッチ型希土類触媒を用い、従来の遷移金属触媒系では困難であった三級アニリン類のオルト位選択的 C-H 結合挿入反応を検討した。その結果、イットリウム錯体 **2-Y** と $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ との反応により得られるカチオン性希土類アルキル種を触媒として用いたところ、ジメチルアニリンの芳香環上のオルト位 C-H 結合活性化と二重結合の挿入反応を経るアルケン類の付加反応が高い位置選択性で進行し、対応するオルト位アルキル化ジメチルアニリンが高い収率で得られることを見いだした (Scheme 3)。これは三級アニリン類のアルケンへの C-H 結合挿入反応を触媒的に実現した初めての例である。本触媒系は様々な置換三級アニリン類に適用することができ、ハロゲン置換基などの官能基も共存可能である。また、一方の反応基質であるアルケンも、様々な末端アルケンや環状アルケンが利用可能であり、本方法は医薬品や蛍光色素、機能性有機材料などの合成中間体として有用な三級アニリン類を 100% の原子利用効率にて合成することができる優れた方法である。

Scheme 3

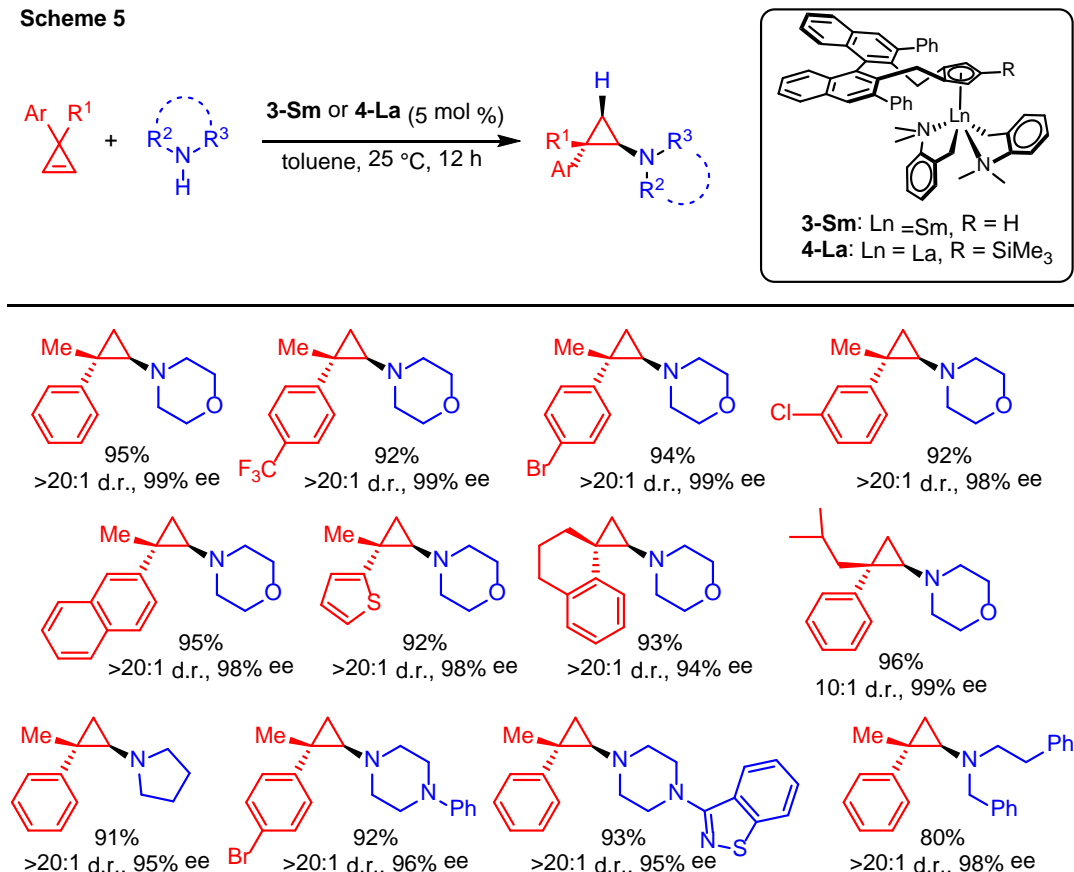


一方、ホモレプティックなスカンジウムトリアルキル錯体 $\text{Sc}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-o})_3$ と $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ との反応により得られるカチオン性希土類アルキル種を触媒として用いたところ、窒素原子上にメチル基を持つ三級アミンのメチル基 C-H 結合が選択的に活性化され、反応系にアルケンを共存させることでオレフィンの二重結合への C-H 挿入反応を経るヒドロアミノアルキル化反応が進行し、対応するアルキル化体が得られることを見いだした (Scheme 4)。これは脂肪族三級アミンを用いる分子間ヒドロアミノアルキル化反応の初めての例である。本系では様々な非環状、環状脂肪族三級メチルアミンを用いることが可能であり、反応はメチル基上で位置選択的に進行する。また、もう一方の反応基質であるアルケンには各種 α -オレフィン、スチレン類、アリルシラン等を用いることが可能であり、C-H 挿入反応は反応基質に対応して位置選択的に進行し、アルキル置換の α -オレフィンの場合には分岐生成物が、スチレン類、アリルシランの場合は直鎖生成物が選択的に得られる。従って、本法は有機合成化学的に重要な各種三級アミン類を 100%

の原子利用効率で合成可能な有用な手法である。



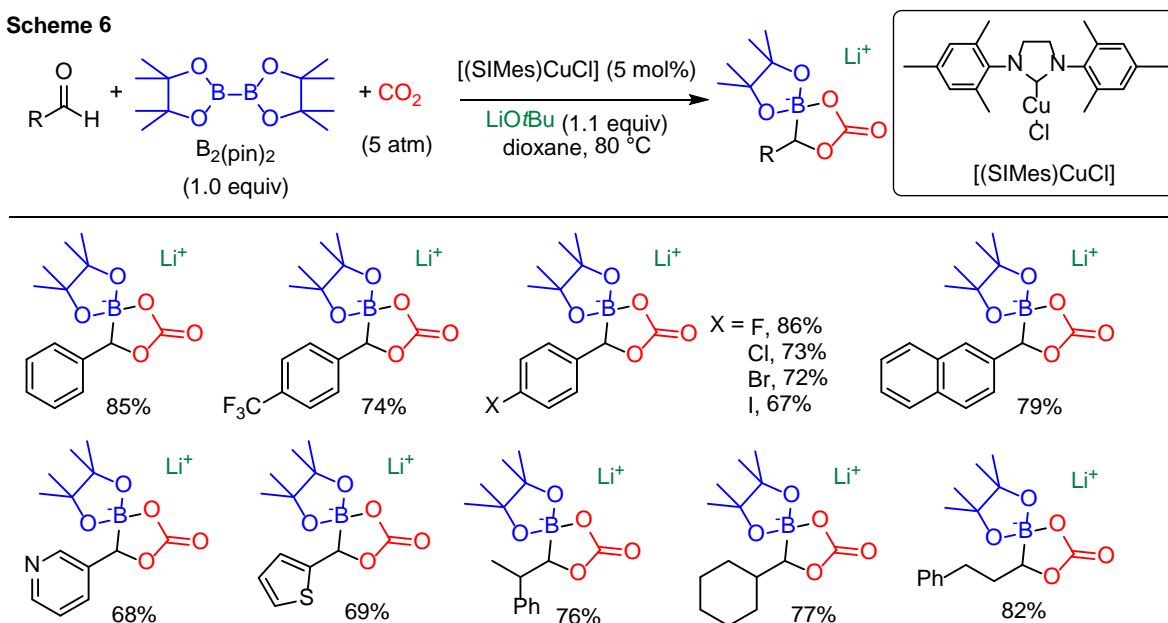
さらに、本研究室では独自に開発したハーフサンドイッチ型希土類錯体を用いる不斉合成反応の開発にも取り組んでおり、これまでピリジン類のオルト位 C-H 結合のアルケンへのエナンチオ選択的挿入反応を報告している。本年度は、ハーフサンドイッチ型希土類錯体を用い、従来の触媒では困難であった分子間不斉ヒドロアミノ化反応を検討した。その結果サマリウム錯体 **3-Sm** またはランタン錯体 **4-La** を触媒として用いるとシクロプロペンと二級アミンの不斉ヒドロアミノ化反応が高エナンチオ選択的に進行することを見いだした (Scheme 5)。本触媒系は様々な、3,3-二置換シクロプロペンの不斉ヒドロアミノ化に有効であり、ハロゲン置換基の共存も可能である。また一方の基質である二級アミンも環状、非環状アミンのいずれも適用可能であり多様なシクロプロピルアミン誘導体が合成可能である。100%の原子利用効率で、医薬品などの合成中間体として有用と考えられるシクロプロピルアミン類を高い光学純度で得ることができる本反応は有機合成化学的に非常に有用である。



3. 有機金属触媒を用いる不活性小分子の活性化と有効利用（侯、瀧本、島、上口、張、王（保）、Carry、Gholap、罗（一））

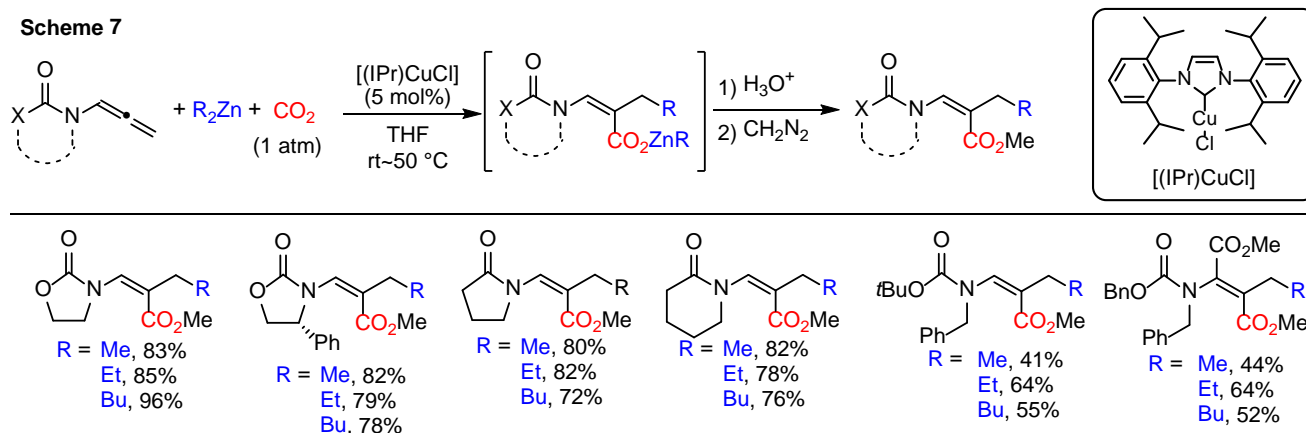
二酸化炭素は天然に豊富に存在し、入手容易で再生可能な炭素資源であり、二酸化炭素を化学合成の原材料として活用することは持続的社会的構築において非常に重要な課題である。我々は既に含窒素複素環カルベン配位子を有する銅触媒（NHC 銅触媒）が様々な有機化合物への二酸化炭素固定化反応に有効であることを報告している。本年度の研究においては、 $[(\text{SIMes})\text{CuCl}]$ を触媒として用いると、二酸化炭素、アルデヒド、ピナコールジボロン、リチウムアルコキシドの四成分カップリング反応が選択的に進行し、ボラクトン構造を持つリチウムホウ素化合物を高収率で与えることを見いだした (Scheme 6)。リチウムホウ素化合物は、リチウムイオン電池の電解質として重要であるが、高純度のリチウムホウ素化合物を得るには、複雑な多段階工程が必要であり、従来法では合成できる構造や組成も限られている。本法では入手容易な原料から一段階でリチウムホウ素化合物を合成可能であり、また様々なアルデヒドを用いることが可能なため、フッ素原子を導入した化合物など多様なリチウムホウ素化合物が合成できる有用な手法である。また、今回合成した新奇なリチウムホウ素化合物は、ホウ素原子が環状カーボネートに組み込まれているため、従来のリチウムホウ素化合物とそれを溶かす有機溶媒（ジアルキルカーボネート）が“一体化した物質”と見なすことができ、新規な物性の発現も期待できる。

Scheme 6



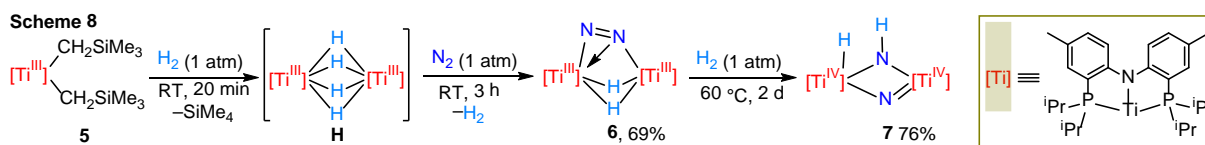
デヒドロアミノ酸骨格は生物活性を持つ天然物の部分構造などに見られる重要な構造単位であり、また非天然型アミノ酸の合成中間体としても重要である。我々は、アレナミドに対し、触媒量の $[(\text{IPr})\text{CuCl}]$ の存在下、ジアルキル亜鉛試薬及び二酸化炭素を作用させると、有機亜鉛試薬の付加を伴うアルキル化-カルボキシル化反応が緩和な条件下、位置および立体選択的に進行し α,β -デヒドロ- β -アミノ酸骨格を持つ不飽和カルボン酸が高収率で得られることを見いだした (Scheme 7)。本系では環状、非環状アレナミドの双方を基質として用いることが可能であり、また、 Et_2Zn や Bu_2Zn のような β -水素を有するジアルキル亜鉛を用いた場合も、 β -水素脱離を伴うことなく、対応するアルキル基が導入されたカルボン酸誘導体を得ることが可能である。

Scheme 7

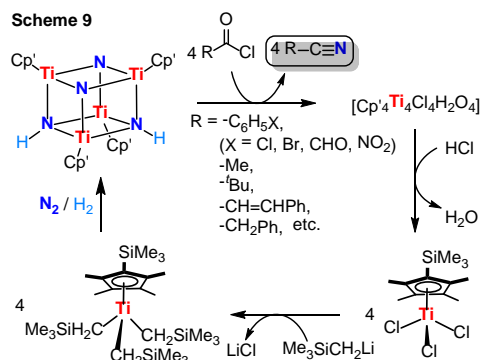


空気中の 8 割を占める豊富な資源である窒素分子は、二つの窒素原子が三重結合という強固な結合で結ばれているため非常に安定である。そのため、窒素-窒素結合の切断・水素化や、官能基化による「含窒素有機化合物」に変換することは非常に困難である。工業的には高温・高圧のもと、固体触媒を用いて窒素と水素からアンモニアを合成し、また、そこから含窒素有機化合物に変換している。これらのプロセスは多大なエネルギーを消費するため、より少ないエネルギー消費で窒素分子を活性化・官能基化できる触媒の開発が強く望まれている。我々はこれまで、独自に開発した三つのチタンを含むチタンヒドリド錯体を用いて、窒素分子の常温・常圧での切断・水素化、および極めて安定なベンゼンの炭素-炭素結合の切断と骨格変換反応に成功した。本年度は PNP ピンサー型配位子を有するチタン錯体と水素分子を用いた窒素分子の活性化、および $C_5Me_4SiMe_3$ (Cp') 配位子を有するチタン錯体による窒素分子から含窒素有機化合物であるニトリルへの直接変換反応を検討した。

チタンアルキル錯体 **5** に対し常温・常圧の窒素分子、水素分子を加えることで、窒素分子が部分的に還元された窒素錯体 **6** が得られた (Scheme 8)。この錯体は、系中で反応初期に生成したヒドリド錯体 **H** が速やかに窒素分子を還元して得られたものと考えられる。この窒素錯体 **6** はそのまま穏やかに加熱しても反応しないが、常圧の水素存在下、穏やかに加熱すると、窒素-窒素結合の切断、および窒素-水素結合の生成を経てイミド/ニトリド錯体 **7** が得られた。計算化学によって窒素錯体 **6** と水素による水素化のメカニズムを明らかにした。これは、特殊な還元剤を用いることなく窒素分子を水素分子によって切断・水素化した初めての例である。



また、今回、 Cp' 配位子と四つのチタンを含むチタンヒドリド錯体により、特殊な試薬を用いずに窒素分子の切断に成功した。さらに、切断した窒素種と入手が容易な酸塩化物からニトリルを直接合成することに成功した (Scheme 9)。この方法は、さまざまなニトリル合成に適用可能であり、その他の添加剤を一切使わずに、一段階で目的物を得ることが可能である。また、反応で生じたチタン塩化物は、再び原料としてリサイクルできることも判明した。本研究は今後、アンモニアを用いずに窒素分子から直接、含窒素有機化合物を合成する省資源・省エネ型プロセスの開発につながると期待できる。



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. Develop molecular catalysts having novel structures and functions
4. Develop efficient, selective chemical transformations
5. Synthesize novel functional materials

Key Words :

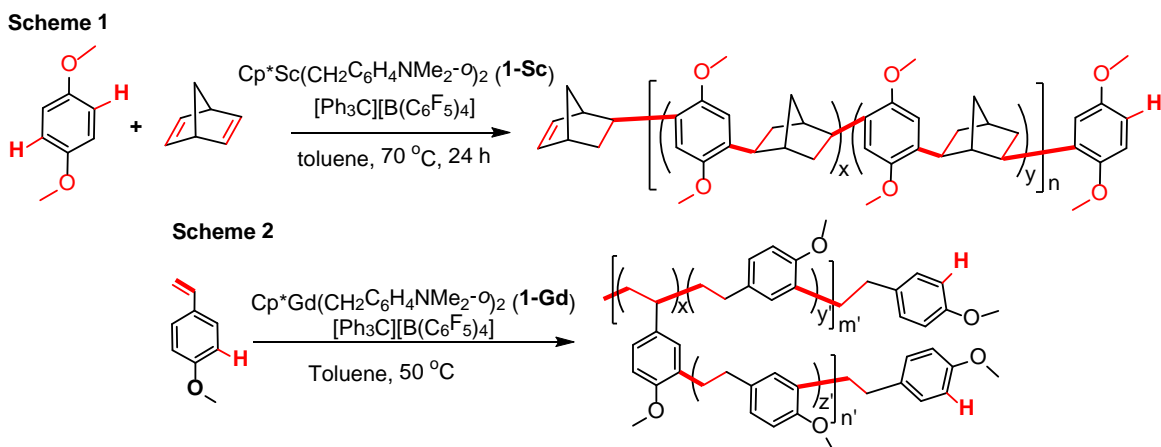
organometallic chemistry, coordination chemistry, organometallic molecular catalyst, organic synthesis, polymer synthesis, C–H bond activation and functionalization, activation and utilization of small molecules, multi-component copolymerization, rare-earth metal, polyhydride cluster, d-f heterometallics

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 underinvestigated 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.

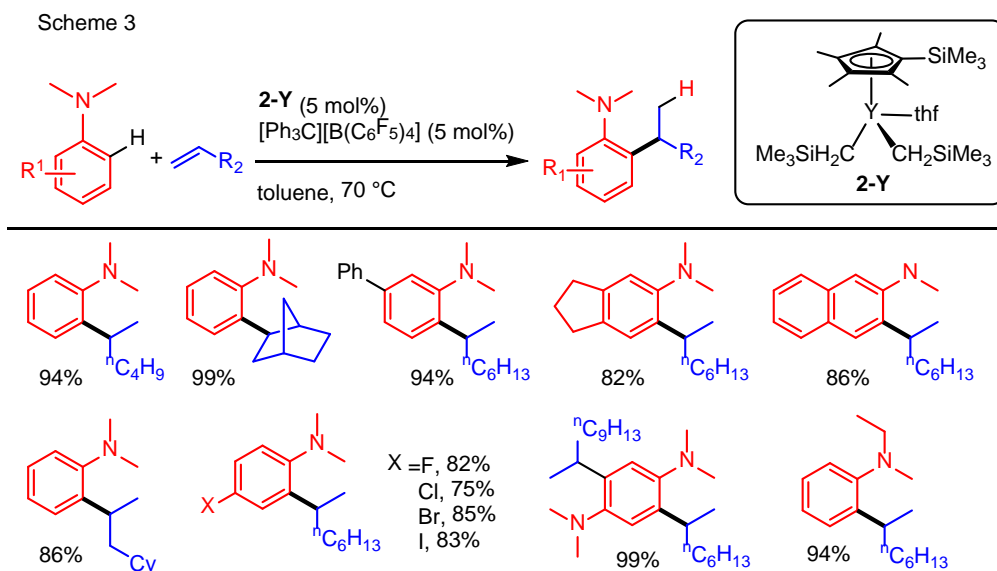
1. Regio- and stereospecific polymerization and copolymerization by organo rare-earth catalysts (Hou, Nishiura, Shi, H. Wang, C. Wang, Yang, Yamamoto, Nishii)

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 characteristics of rare-earth metal complexes. By using the half-sandwich scandium diamminobenzyl complex $(C_5Me_5)Sc(CH_2C_6H_4NMe_2-o)_2$ (**1-Sc**) with borate $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$, the C–H polyaddition of 1,4-dimethoxybenzene (DMB) to norbornadiene (NBD) has been achieved. This is the first example of the application of a rare earth catalyst for C–H polyaddition and also the first example of copolymerization of dimethoxyarenes with unconjugated dienes by any catalyst. The copolymerization of these two distinctly different types of components took place efficiently in a step-growth fashion, affording a new family of macromolecules with 2,5-dialkylated dimethoxyarene moieties and other hydrocarbon structural motifs in a perfectly alternating sequence. Furthermore, we have achieved for the first time the simultaneous chain-growth and step-growth polymerization of para-methoxystyrene by using a half-sandwich gadolinium catalyst (**1-Gd**) (Scheme 2). The chain-growth polymerization by continuous C=C insertion and the step-growth polymerization by the C–H addition of anisole units to vinyl groups mainly occur at the early stage of the reaction. On the other hand, the C–H addition of an anisole unit in the chain ends of the oligomer products to the vinyl group of the monomer in a chain-growth fashion predominates at the latter stage of the reaction, because the oligomer products are more reactive than the initial monomer. This unique transformation has led to the formation of novel macromolecules containing multiple branches of alternating anisole-ethylene sequences.



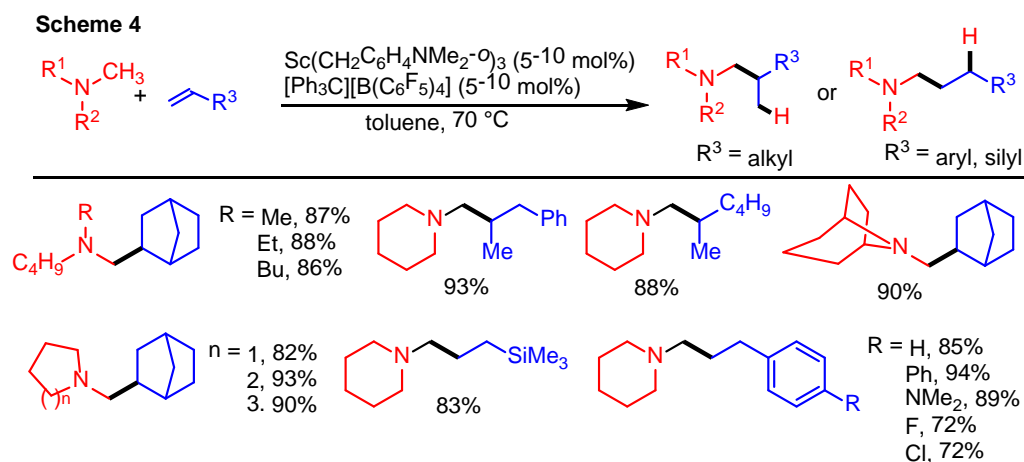
2. Efficient, selective organic synthesis by rare-earth and other transition metal catalysts (Hou, Nishiura, Ma, Yong Luo)

Tertiary anilines are important structural motifs in pharmaceuticals, fluorescent dyes, natural products, and organic functional materials. Among possible approaches to alkylated aniline derivatives, the catalytic C–H addition of an aniline compound to alkenes is the most straightforward and atom-economical method. However, the direct C–H alkylation of tertiary anilines has met with limited success, mainly because of the low activity of a dialkylamino group to serve as a directing group (DG) for transition-metal-catalyzed C–H activation, and the easy β -H elimination of transition metal alkyl species. By using a half-sandwich yttrium catalyst (**2-Y**), we have achieved for the first time the ortho-selective C–H alkylation of tertiary anilines with alkenes (Scheme 3). This protocol features exclusive ortho-regioselectivity, excellent atom economy, broad substrate scope, and certain functional group tolerance, efficiently affording a new family of tertiary aniline derivatives with branched alkyl substituents. This study has demonstrated that the cationic half-sandwich rare earth alkyl catalysts can promote C–H functionalization that is difficult to achieve with other catalysts, thanks to the unique heteroatom affinity of the rare earth metal ions.



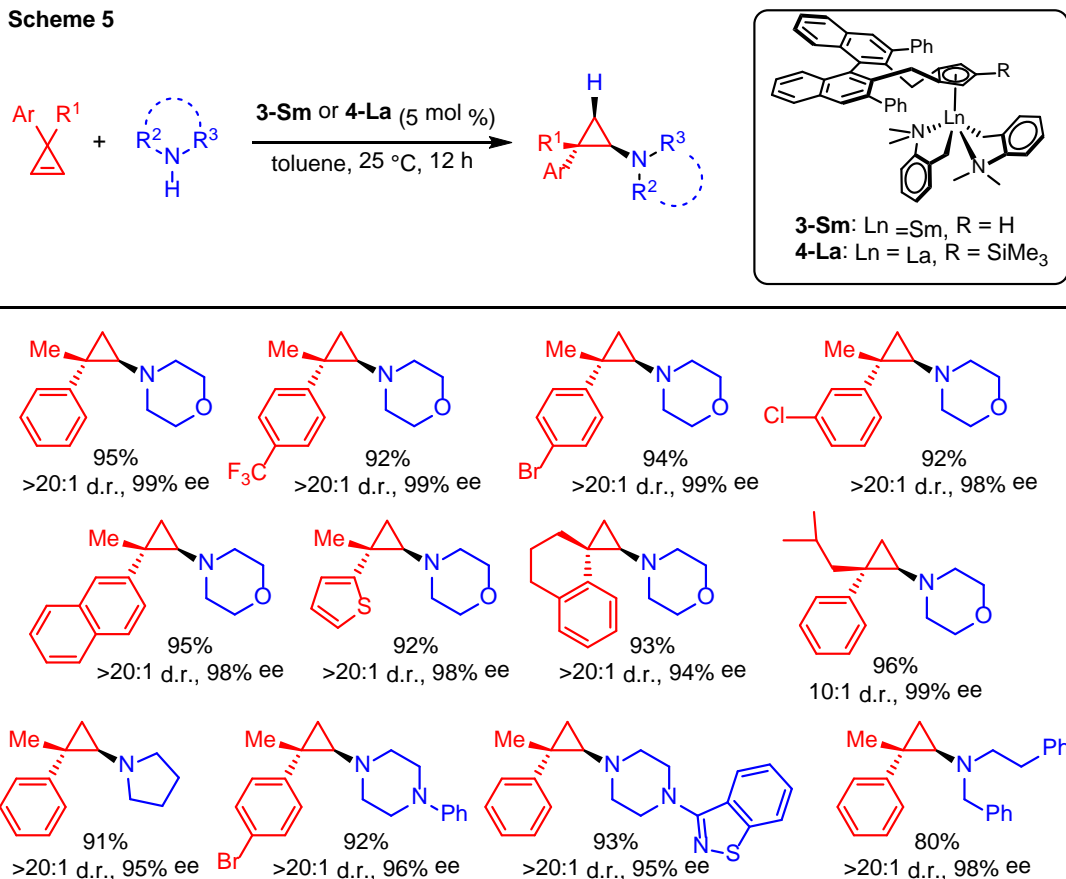
Aliphatic tertiary amines are ubiquitous across the chemical sciences. Therefore, the synthesis of tertiary amines bearing diverse substituents in a selective and atom-efficient manner is of great interest and significance. Intermolecular hydroaminoalkylation has been rapidly gaining interest as a 100% atom-efficient synthetic route to substituted amines. However, catalytic hydroaminoalkylation of alkenes with tertiary amines that do not contain an extra directing group was unknown. We have recently found that the combination of a homoleptic Sc alkyl complex such as $\text{Sc}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}o)_3$

with $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ serves as an efficient catalyst for the hydroaminoalkylation of various alkenes and styrenes with tertiary amines bearing a methyl group (Scheme 4). This work constitutes not only the first example of rare-earth-catalyzed olefin hydroaminoalkylation but also the first example of 100% atom efficient, intermolecular catalytic C–H alkylation of aliphatic tertiary amines with any catalyst. The reaction occurred between a wide variety of cyclic and acyclic amines and various alkenes, including functionalized styrenes and unactivated α -olefins, affording a new family of tertiary amines with diversified substituents. The success of these transformations is obviously due to the unique affinity and reactivity of the cationic scandium alkyl species towards tertiary amino groups and C–H and C=C bonds. Further studies to explore the potential of rare-earth catalysts for other transformation involving C–H activation are in progress.



Chiral aminocyclopropanes are important components of biologically active natural products and pharmaceuticals. Therefore, the development of efficient and selective routes for the synthesis of enantiopure aminosubstituted cyclopropane derivatives is of much interest and importance. Among possible approaches for the construction of chiral aminocyclopropane units, the asymmetric hydroamination of substituted cyclopropenes with amines is, in principle, the most straightforward and atom-efficient method. However, the enantioselective hydroamination of cyclopropenes with

Scheme 5



amines has not been reported previously, partly because of the facile ring-opening tendency of the highly strained cyclopropene skeleton. By using the chiral half-sandwich rare earth bis(aminobenzyl) complexes as catalysts, we have achieved the first enantioselective intermolecular hydroamination of cyclopropenes with various amines. This protocol constitutes a 100% atom-efficient route for the synthesis of a variety of enantioenriched aminocyclopropane derivatives with excellent stereoselectivity (Scheme 5).

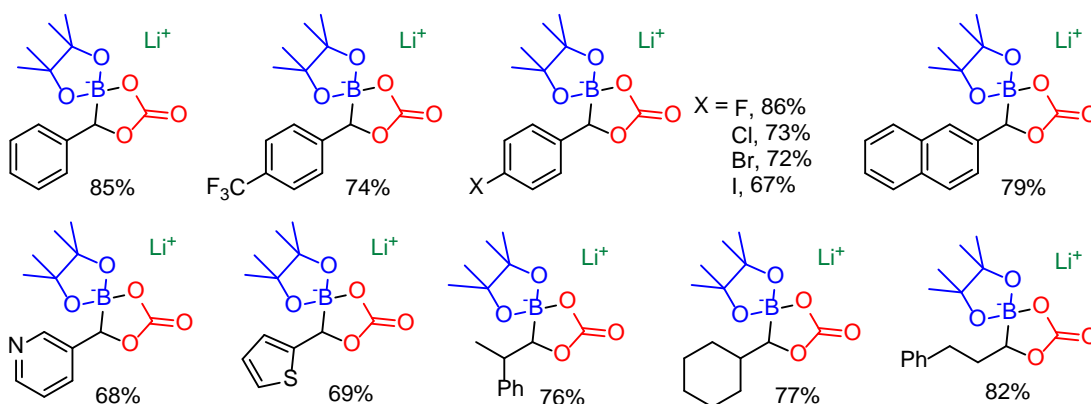
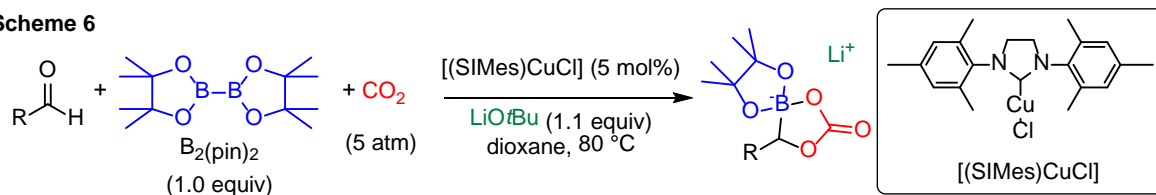
3. Activation and Utilization of Unreactive Small Molecules by Organometallic Catalysts (Hou, Takimoto, Shima, Kamiguchi, Zhang, B. Wang, Carry, Gholap, Yi Luo)

Carbon dioxide (CO₂) is a naturally abundant, readily available, inherently renewable carbon resource. Thus, the use of CO₂ as a chemical feedstock has attracted much current interest. Our research group has been working on transition metal-catalyzed synthetic reactions using CO₂ as a C₁ building block, and we previously reported that N-heterocyclic carbene (NHC) copper(I) complexes can serve as excellent catalysts for the carboxylation of various substrates.

Recently, functional lithium borate salts, such as lithium bis(oxalato)borate (LiBOB), have attracted intensive interest as electrolytes for high performance lithium batteries. However, the availability of diversified functional lithium borate salts is quite limited due to the lack of suitable synthetic methods. Therefore, the development of efficient and versatile methods for the synthesis of diverse functional lithium borate salts from easily available starting materials is highly desirable. Cyclic carbonates such as propylene carbonate and ethylene carbonate are among the most commonly used solvents to dissolve electrolyte salts in lithium ion batteries. In view of the importance of lithium borates and cyclic carbonates as well as their combinations, a lithium borate salt containing both a cyclic carbonate structure and a borate unit in one molecule is of great interest. By using [(SiMe₃)CuCl] as a catalyst, we have achieved for the first time the one-pot multi-component coupling of CO₂, bis(pinacolato)diboron (B₂(pin)₂), LiOtBu, and aldehydes (Scheme 6). This protocol has enabled the efficient and selective synthesis of a series of novel lithium cyclic boracarbonate ion pair compounds,

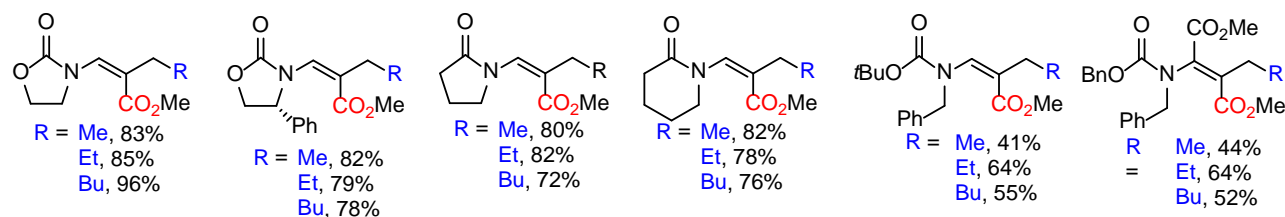
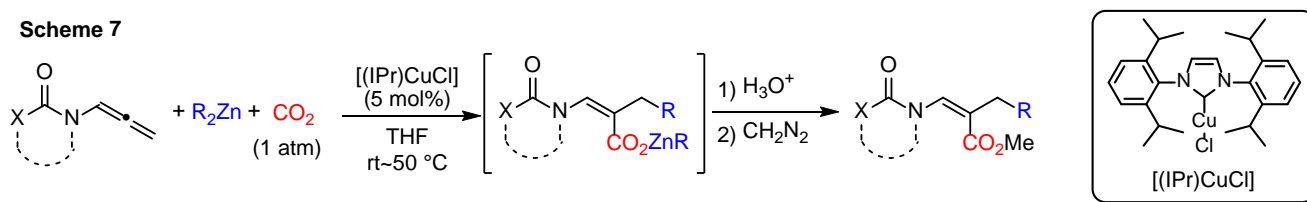
which contain a unique cyclic carbonate structure fused with a pinacolatoborate unit. Various aromatic aldehydes bearing either electron-donating or electron-withdrawing groups were suitable for this reaction. Aromatic C–X (X = F, Cl, Br, I) bonds were compatible with the reaction conditions. Heteroaromatic aldehydes containing pyridine, furan, and thiophene rings were also applicable. Aliphatic aldehydes could also participate in the coupling reaction. The resulting ion pair compounds could be of interest as electrolyte candidates for lithium ion batteries.

Scheme 6



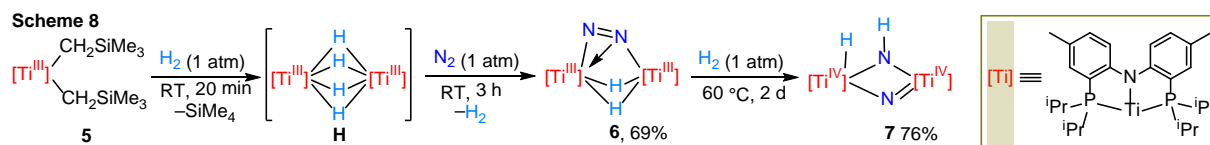
We also examined the Cu–catalyzed carboxylation of allenamides, which are a class of allenes bearing an amide group directly connected to a terminal C=C bond of the allene moiety, to synthesize dehydro-β-amino acid derivatives. Dehydro-β-amino acids are an important class of components found in several biologically active natural products and can serve as useful intermediates to synthesize non-natural amino acids. In this study, we found that [(IPr)CuCl] can serve as an efficient catalyst for the alkylative carboxylation of allenamide with CO₂ and dialkylzinc reagents. In the presence of a catalytic amount of [(IPr)CuCl], the addition of R₂Zn and CO₂ onto the terminal C=C bond of the allene moiety of allenamides smoothly proceeds in highly regio- and stereoselective manner to give the corresponding alkylative carboxylation products bearing a skeleton of α,β-dehydro-β-amino acid (Scheme 7). In this system, both cyclic and acyclic ynamides can be used as the substrate. The present catalyst system can use dialkylzinc reagents bearing a β-hydrogen atom, such as Et₂Zn and Bu₂Zn, to obtain the desired alkylated product despite the potential for β-hydride elimination.

Scheme 7

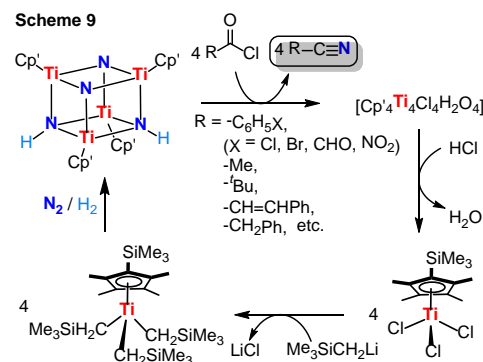


Dinitrogen (N_2) is the most abundant component (78%) of the Earth's atmosphere. N_2 has a strong $N\equiv N$ triple bond and hence is largely chemically inert under ordinary conditions. Industrially, NH_3 is produced in ca. 10^8 tons/year quantities from N_2 and H_2 by the Haber-Bosch process. This process requires relatively harsh conditions to activate N_2 on the solid catalyst surface, and accordingly is energy-intensive. The search for new catalysts for the activation of N_2 under milder conditions is therefore highly desired.

We previously reported that the hydrogenolysis of the $C_5Me_4SiMe_3$ -ligated (Cp'-ligated) titanium alkyl complex $[Cp'Ti(CH_2SiMe_3)_3]$ with H_2 in the absence of N_2 afforded the corresponding trinuclear titanium polyhydride complex $[Cp'_3Ti_3(\mu-H)_7]$, which could split and hydrogenate N_2 to give an imido/nitrido/hydrido complex without using extra additives. In this fiscal year, we examined the hydrogenolysis of the PNP-pincer ligated titanium alkyl complex **5**, which in the presence of N_2 afforded a binuclear titanium dinitrogen complex **6** via the formation of a polyhydride complex **H** and subsequent reduction of N_2 (Scheme 8). When complex **6** was heated at $60\text{ }^\circ\text{C}$ with H_2 , imido/nitrido/hydrido complex **7** was obtained through the cleavage and partial hydrogenation of N_2 unit. The mechanistic aspects of the hydrogenation of the N_2 unit in **6** with H_2 have been elucidated by the density functional theory calculations. This work constitutes the first example of dinitrogen cleavage and hydrogenation by H_2 in a well-defined molecular system without the preactivation of N_2 by other reducing agents.



While the activation and functionalization of dinitrogen (N_2) under milder conditions have received much recent interest, studies on the direct use of N_2 as a feedstock for organic synthesis are still in their infancy. In this fiscal year, we also examined the synthesis of nitriles using titanium-activated nitrogen species as a nitrogen source. We have found that a mixed diimido/dinitrido tetranuclear titanium complex generated by N_2 activation serves as a unique platform for the synthesis of nitriles through reaction with acid chlorides (Scheme 9). This protocol features simple reaction conditions ($60\text{ }^\circ\text{C}$ in benzene), no requirement for extra reagents, unprecedented functional group tolerance, and recyclability of the titanium complex in the present conversion of N_2 to nitriles. This method should pave the way for the further development of resource- and energy-conserving processes based on the direct synthesis of nitrogen-containing compounds from dinitrogen.



Principal Investigator

侯 召民 Zhaomin Hou

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
王 保力 Baoli Wang
石 晓超 Xiaochao Shi
罗 勇 Yong Luo
马 元鸿 Yuanhong Ma

Students

山本 敦 Atsushi Yamamoto
Beatrice Marie-Pierre Carry
Sandeep Suryabhan Gholap

Part-timer

軽部 晶子 Akiko Karube

Visiting Members

西井 圭 Kei Nishii
罗 一 Yi Luo
穂田 宗隆 Munetaka Akita
長島 佐代子 Sayoko Nagashima
Xin Shixuan
Ren Wenshan

Assistant

コワート 由香 Yuka Cowart