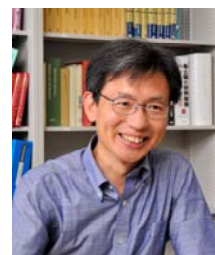


有機金属化学研究室 Organometallic Chemistry Laboratory

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：

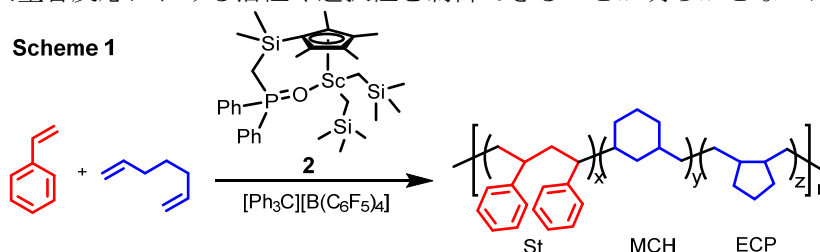
有機金属化学、有機金属触媒、有機合成、高分子合成、多成分共重合、C-H 結合の活性化と官能基化、小分子の活性化と有効利用、希土類金属、ポリヒドリドクラスター、d-f 混合多核金属錯体

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。

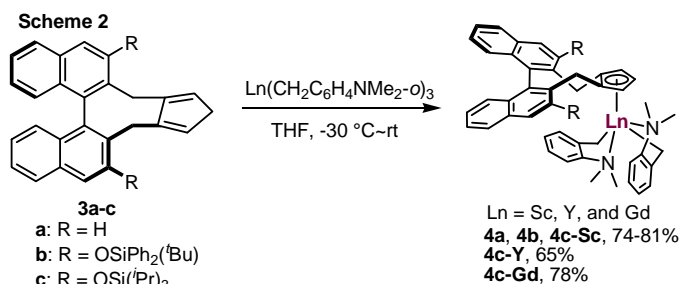
1. 希土類精密重合触媒の開発と機能性ポリマーの創製 (侯、西浦、石、戸田、太田、山本)

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) とスチレン (St) の共重合について詳細に検討したところ、共重合活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(C₅Me₄SiMe₃)Sc(CH₂SiMe₃)₂(thf) (**1**)を用いて HPD と St を反応させると HPD と St のホモポリマーの混合物を与えた。一方、ホスフィンオキド側鎖を有するスカンジウム触媒(C₅Me₄SiMe₂CH₂P(O)Ph₂)Sc(CH₂SiMe₃)₂ (**2**)を用いて共重合反応を行うとメチレン-1,3-シクロヘキサン (MCH)やポリスチレンユニットを有するランダム共重合体を得られた (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 7-85 モル%で制御できることが明らかとなった。錯体 **1** と **2** で顕著な反応性の違いが現れたことから、シクロペンタジエニル配位子上の置換基を変えることにより、共重合反応における活性や選択性を制御できることが明らかとなった。

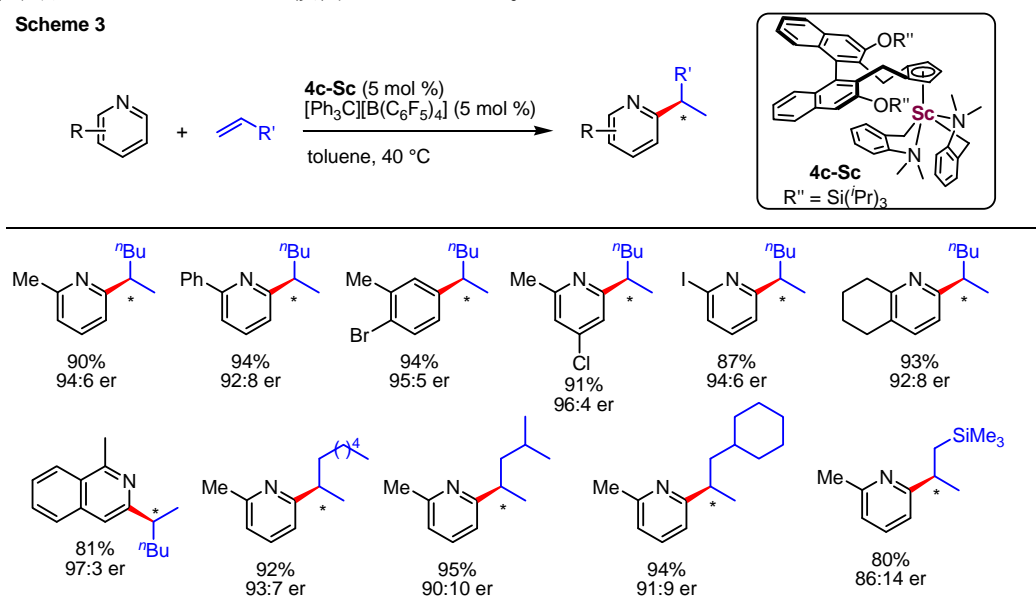


2. 有機金属触媒を用いた高効率・高選択的な有機合成の開発 (侯、瀧本、西浦、張、宋、罗(勇)、马、安、Carry、Gholap)

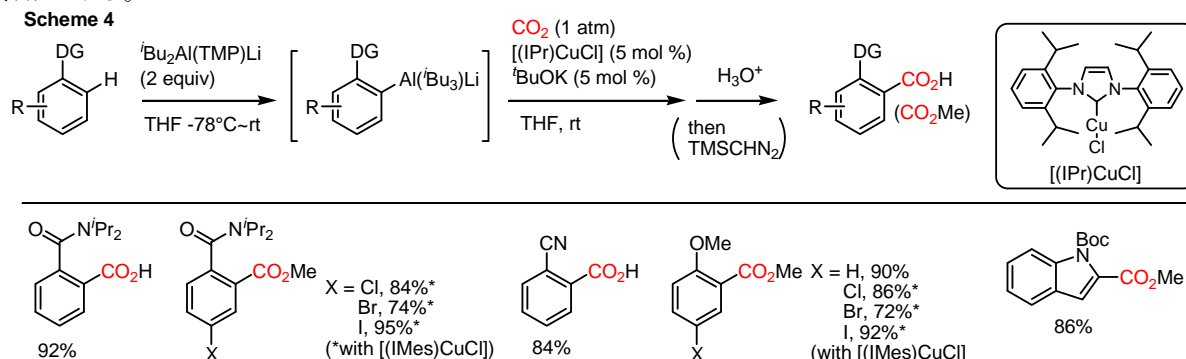
当研究室では、独自に開発した希土類錯体を触媒とする新規有機合成反応の研究も進めている。有機希土類錯体は、通常不活性な芳香族炭素-水素結合 (C-H 結合) の活性化に有効であり、我々はこれまでにアニソール類のオルト位 C-H シリル化反応や、アニソール類、ピリジン類のオルト位 C-H アルキル化反応などを開発してきた。本年度は、光学活性な希土類触媒を新たに開発し、それを用いたピリジン類の不斉 C-H アルキル化反応を検討した。まず、光学活性なシクロペンタジエン **3a-c** と希土類トリスベンジル錯体との酸-塩基反応によって光学活性ハーフサンドイッチ型希土類ジベンジル錯体 **4** を合成することに成功した (Scheme 2)。これはキラルなハーフサンドイッチ型希土類ジアルキル錯体の初めての合成例である。更に、スカンジウム錯体 **4c-Sc** 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錯体を触媒として用いたところ、ピリジン誘導体の C-H 結合活性化とアルケンの挿入反応を経る C-H アルキル化反応が、高エナンチオ選択に進行することが明らかとなった (Scheme 3)。本触媒系は様々な置換ピリジン類の不斉 C-H アルキル化に有効であり、ハロゲン置換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類も、アリルシランを含め、様々な α -オレフィンが利用可能であり、多様な光学活性ピリジン類を合成できる。現在、この新しい光学活性ハーフサンドイッチジアルキル希土類錯体を用いた触媒系の適用範囲拡大についてさらに検討を進めている。



Scheme 3

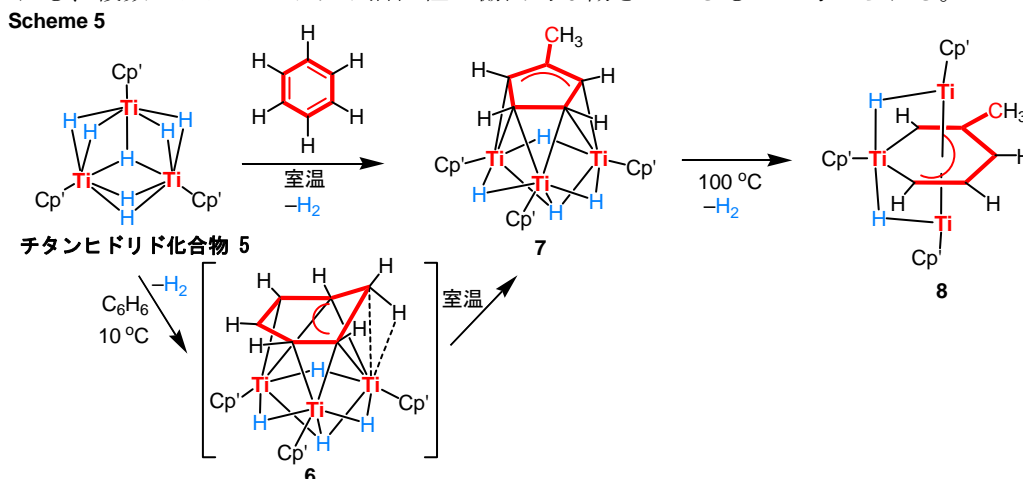


よって対応する芳香族カルボン酸誘導体が見いだした (Scheme 4)。本系は官能基選択性もあり、アミド、ニトリル、ハロゲン置換基が共存可能である。また、インドール誘導体など、ヘテロ芳香族化合物の位置選択的カルボキシル化にも適用可能であり、形式的芳香族 C-H カルボキシル化反応として有用である。



3. 多金属ヒドリドクラスターによる芳香族化合物等の活性化 (侯、島、上口、胡、岡崎、羅 (根)、羅 (一))

ベンゼン環を含んだ芳香族化合物は、石油やバイオマスなどの天然資源に豊富に含まれている。これらの芳香族化合物の炭素-炭素結合の切断は、石油などの天然資源からガソリンや基礎化学品などを作る際に極めて重要な反応である。しかし、ベンゼン環は非常に安定で、その炭素-炭素結合を切断するには固体触媒を使って高温で行う必要があり、また反応プロセスは複雑で、目的外の化合物も複数生成する。これまで、様々な試みが報告されたが、温和な条件でのベンゼン環の炭素-炭素結合の切断反応は成功していない。本年度は、昨年度に当研究室で開発された、3つのチタン原子 (Ti) からなる新しい多金属ヒドリド化合物 (チタンヒドリド化合物 **5**) を用いてベンゼンとの反応を試みたところ、室温という温和な条件で炭素-炭素結合が切断できることを見出した。この反応を検証した結果、まず、ベンゼンが「チタンヒドリド化合物」上の3つのTiに結合するとともに2つのヒドリド原子 (H-) が水素分子 (H₂) として脱離し、同時に、ベンゼン環の炭素1つに1つのHが転移した化合物 **6** (Scheme 5) が生成した。次にこの化合物 **6** 上の炭素-炭素結合の切断が起き、六員環から五員環へと骨格変換した化合物 **7** が生成した。さらに、化合物 **7** を 100°C 程度に加熱すると、再び五員環の炭素-炭素結合の切断反応が進行し、化合物 **8** が生成した。同様の反応はトルエンにおいても観察され、温和な反応条件のもと、トルエンの六員環の炭素-炭素結合切断、五員環への骨格変換、そして五員環の炭素-炭素結合の切断反応が起きることも確認できた。いずれも、複数のチタンヒドリド活性種の協同的な働きによるものと考えられる。

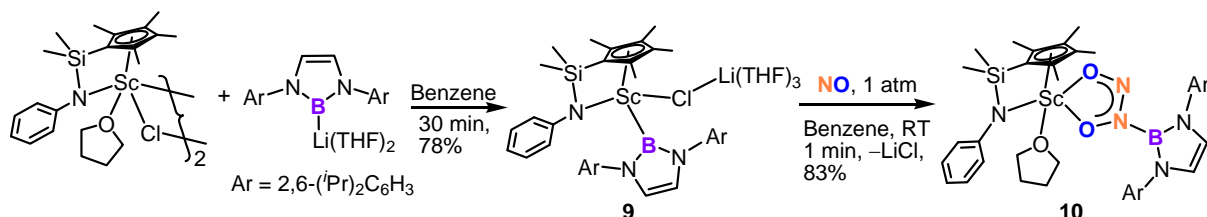


本成果は、工業的な芳香族化合物骨格の開裂反応のメカニズム解明や、温和な条件で反応が進行する新しい触媒の開発などに有用な知見を与えると期待できる。

4. 新しい構造を持つ希土類錯体の合成と、構造、反応性研究 (侯、西浦、島、王 (保)、羅 (根)、羅 (一))

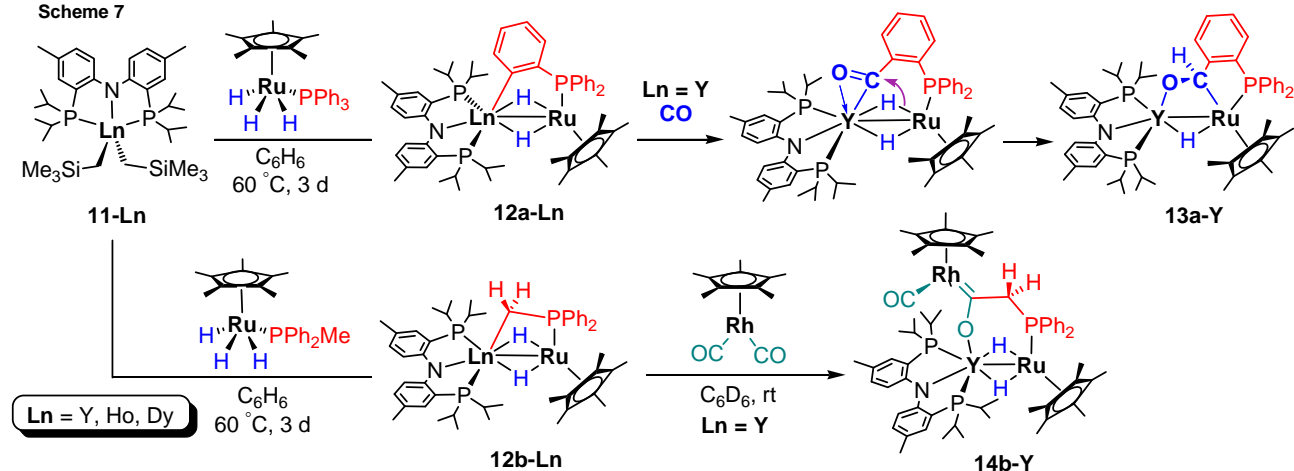
我々は特異な反応性を発現する希土類ポリル錯体の合成と反応性についての研究も行っている。シリレン架橋したシクロペンタジエニル-アニリド配位子を有するスカンジウムクロリドに、ポリルリチウムを反応させることにより、ハーフサンドイッチ型スカンジウムポリル錯体 **9** の合成に成功した (Scheme 6)。これはシクロペンタジエニル配位子を有する希土類ポリル錯体の初めての例である。このポリル錯体は 2 分子の NO ガスと速やかに反応し、ポリルジアゼニウムジオレート錯体 **10** を高収率で与えた。この錯体は、まず 1 分子の NO が Sc-B 結合に挿入し、生成したポリル NO ラジカル種ともう 1 分子の NO とのカップリング反応によって生成したものと考えられる。

Scheme 6



一方、中心金属の性質が大きく異なる組み合わせをもつ多核錯体、たとえば希土類金属と後周期遷移金属からなる異種多金属クラスターでは、大きく性質の異なる金属核同士が協奏的に基質の活性化を行うことで、従来の同種金属多核クラスターにはない特異な反応性・触媒活性を示すと期待される。当研究室では、これまでに C₅Me₄SiMe₃ のような嵩高いシクロペンタジエニル (Cp) 配位子を有する希土類ジアルキル錯体[(C₅Me₄SiMe₃)Y(CH₂SiMe₃)₂(THF)] (Y = イットリウム)と高周期遷移金属ヒドリド錯体等との反応により異種多金属ヒドリドクラスターの合成に成功し、特徴あるユニークな反応性、例えば可逆的に水素の吸蔵・放出が可能であることを見出した。今年度は、これまで Cp 基を基盤とした異種多金属ヒドリドクラスターとは異なる、非 Cp 系配位子を含む異種多金属錯体の合成に取り組み、様々な基質との反応性を検討した。イットリウムアルキル錯体[YPNP_{ipr}(CH₂SiMe₃)₂] (**11-Y**)にルテニウムヒドリド錯体[Ru(C₅Me₅)H₃(PPh₃)]や[Ru(C₅Me₅)H₃(PPh₂Me)]を反応させたところ、二核 Y/Ru ヒドリド錯体が得られた (Scheme 7)。ホスフィンの置換基により、フェニル基で金属間が架橋されたホスフィノフェニル錯体 **12a-Y** や、メチレン架橋のホスフィノメチル錯体 **12b-Y** が選択的に得られた。錯体 **12a-Y** と一酸化炭素との反応では、Y-フェニル結合への CO の挿入反応によりアシル基が生成し、架橋ヒドリド配位子がアシル炭素に求核攻撃することにより、オキシメチレン錯体 **13a-Y** が得られた (図 2)。一方、ホスフィノメチレン架橋の錯体 **12-Y** と CO との反応は非常に遅く、複雑な混合物を与えたが、遷移金属カルボニル錯体との反応を検討したところ、Y-C 結合にカルボニル配位子が挿入したカルベン錯体 **14b-Y** が得られた (Scheme 7)。CO との反応で見られたヒドリド配位子のカルベン炭素への挿入は観察されなかった。

Scheme 7



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 :

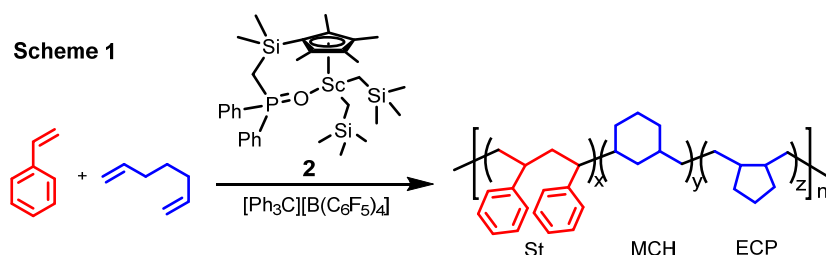
organometallic chemistry, coordination chemistry, organometallic molecular catalyst, organic synthesis, polymer synthesis, C-H bond activation and functionalization, activation and utilization of small molecules, multi-component copolymerization, rare earth metal, polyhydride cluster, d-f heterometallics

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 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.

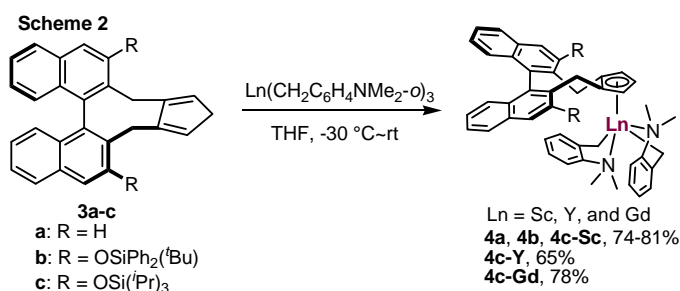
1. Regio- and stereospecific polymerization and copolymerization by organo rare-earth catalysts (Hou, Nishiura, Shi, Toda, Ohta, Yamamoto)

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 characters of rare earth metal complexes. A series of half-sandwich scandium dialkyl complexes bearing various auxiliary ligands have been examined for the copolymerization of styrene (St) with 1,6-heptadiene (HPD). Significant ligand influence on the catalytic activity and selectivity has been observed. The copolymerization of HPD and styrene by the THF-coordinated complex ($C_5Me_4SiMe_3$)Sc(CH₂SiMe₃)₂(thf) (**1**) gave only a mixture of homopoly(HPD) and syndiotactic homopolystyrene. In contrast, the half-sandwich scandium bis(trimethylsilylmethyl) complex bearing the cyclopentadienyl ligand with a phosphine oxide side arm (**2**) in combination with [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] can serve as a unique catalyst for the cyclocopolymerization of HPD with styrene, affording a new series of polymer materials having unique microstructures (five and six member ring cyclic units and polystyrene blocks) which are difficult to prepare by other means (Scheme 1). The different performance observed between **1** and **2** suggests that the copolymerization activity and selectivity of the half-sandwich rare-earth catalysts can be fine-tuned by changing the substituents on the Cp ligands.

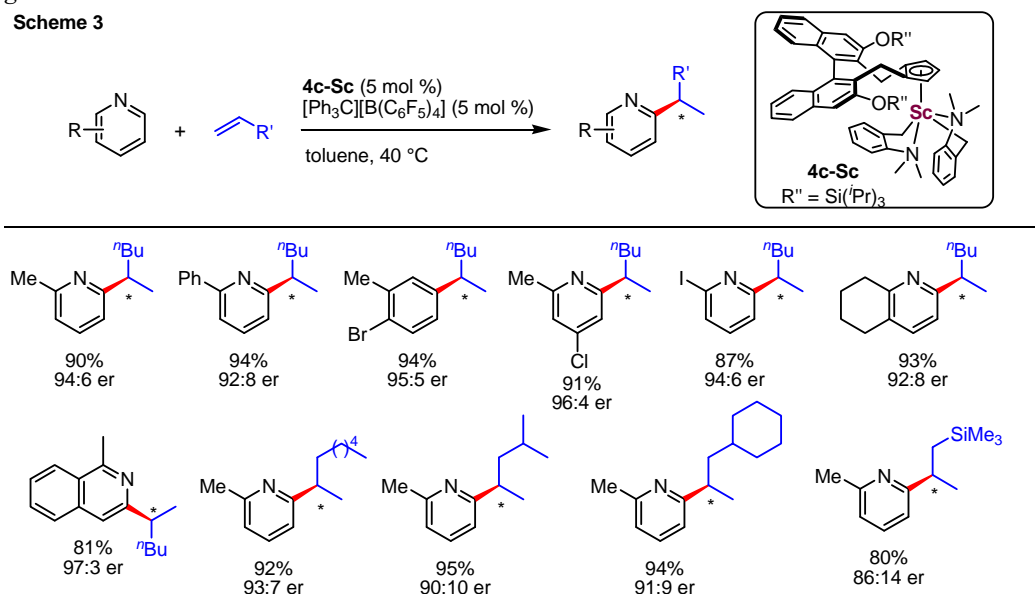


2. Efficient, selective organic synthesis by rare-earth and transition metal catalysts (Hou, Takimoto, Nishiura, Zhang, Song, Y. Luo, Ma, Carry, Gholap)

We previously reported that half-sandwich rare-earth alkyls can serve as unique catalysts for the C-H addition of some aromatic compounds such as pyridines and anisoles to various 1-alkenes, which afforded the corresponding branched alkylation product with excellent selectivity. In this fiscal year, we examined the asymmetric C-H bond addition to alkenes by chiral half-sandwich rare-earth complexes. By the acid-base reaction between the rare-earth tris(aminobenzyl) complexes $\text{Ln}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}o)_3$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{and Gd}$) with binaphthyl-substituted chiral cyclopentadienes **3a-c**, the corresponding chiral mono-Cp-ligated rare-earth metal complexes **4a-c** were prepared in good yields (Scheme 2). These complexes represent the first examples of chiral half-sandwich rare-earth alkyl complexes. Furthermore, we found that the chiral half-sandwich scandium complex **4c-Sc** in combination with $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ can serve as an excellent catalyst for the enantioselective C-H bond addition of pyridines to 1-alkenes (Scheme 3), leading to formation of a variety of enantioenriched alkyl pyridine derivatives. This protocol features high yields, excellent enantioselectivity, and good functional group tolerability. Further studies to explore the potential of these novel chiral half-sandwich rare-earth catalysts for other transformation are in progress.

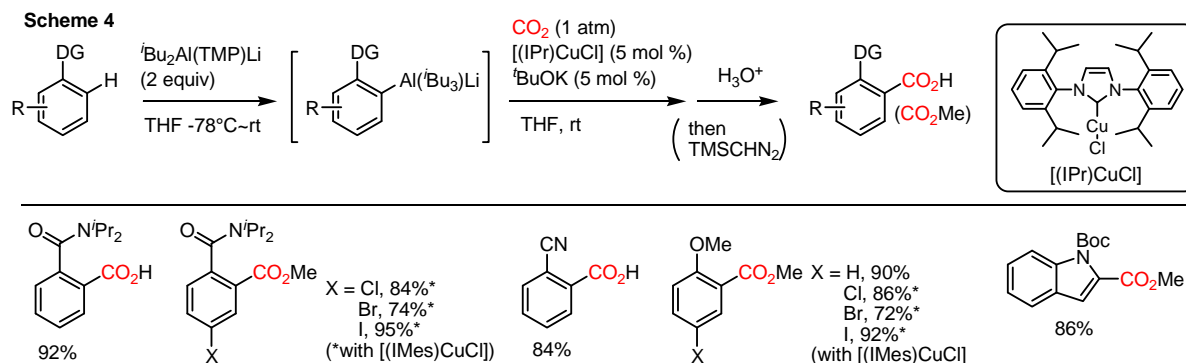


Scheme 3



Carbon dioxide (CO_2) is a naturally abundant, readily available, inherently renewable carbon resource. Thus, the use of CO_2 as a chemical feedstock has attracted much current interest. Our research group has been working on the development of transition metal-catalyzed synthetic reactions using CO_2 as a 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 the borocarboxylation of alkynes under an atmospheric pressure of CO_2 . We also reported that the similar NHC-copper catalyst system can work for the carboxylation of alkenylaluminum species prepared by methyl- or hydroalumination of alkynes, which provided synthetically useful α,β -unsaturated carboxylic acids. In this fiscal year, we examined the Cu-catalyzed carboxylation of arylaluminum species. We found that various arylaluminum species, which are easily prepared in situ by the deprotonative *ortho* C-H aluminatation of aromatic compounds bearing a directing group (DG) by an aluminate base $\text{}^i\text{Bu}_3\text{Al}(\text{TMP})\text{Li}$, can smoothly react with CO_2 in the presence of a catalytic amount of

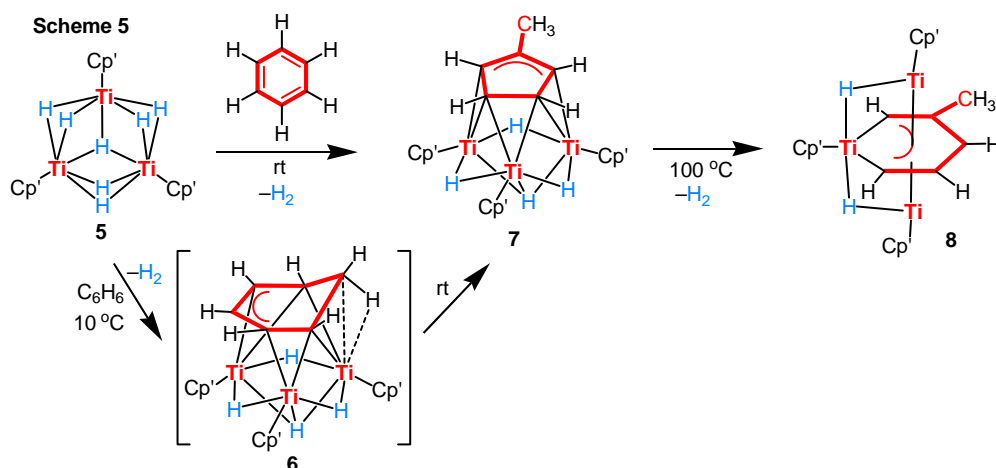
NHC-copper complex and t BuOK to afford the corresponding aromatic carboxylic acids (Scheme 4). This protocol features high regioselectivity and relatively broad substrate scope. Functional groups such as Cl, Br, I, amide, and CN are tolerable. Heteroarenes such as indole derivatives can also be used as substrates.



3. Carbon-carbon bond cleavage and rearrangement of benzene by a trinuclear titanium hydride (Hou, Shima, Kamiguchi, Hu, Okazaki, G. Luo, Y. Luo)

The cleavage of carbon-carbon (C-C) bonds by transition metals is of great interest, especially as this transformation can be used to produce fuels and other industrially important chemicals from natural resources such as petroleum and biomass. Carbon-carbon bonds are quite stable and are consequently unreactive under many reaction conditions. In the industrial naphtha hydrocracking process, the aromatic carbon skeleton of benzene can be transformed to methylcyclopentane and acyclic saturated hydrocarbons through C-C bond cleavage and rearrangement on the surfaces of solid catalysts. However, these chemical transformations usually require high temperatures and are fairly non-selective.

We found that the trinuclear titanium polyhydride complex **5** can react with benzene at room temperature to give a methylcyclopentenyl complex **7** quantitatively. Remarkably, here a benzene molecule was partially hydrogenated and ring-contracted to a five-membered ring species $[\text{MeC}_5\text{H}_4]$. This reaction required breaking a robust aromatic C-C bond of benzene and making a new C-C bond. When a benzene solution of **5** was kept at lower temperatures (10°C) for two days, a new compound **6** (75%) was obtained, which was transformed quantitatively to the complex **7** at room temperature. These results suggest that **6** may be first formed by the reductive hydrogenation of benzene by the heptahydride complex **5** through hydride transfer and H_2 elimination. The isomerization (ring contraction) of the $[\text{C}_6\text{H}_7]$ unit in **6** would finally yield the methylcyclopentenyl complex **7**. When **7** was heated at 100°C for 12 h, the insertion of a Ti atom into a C-C bond of the methylcyclopentenyl ring took place to give a titanacycle product (**8**).

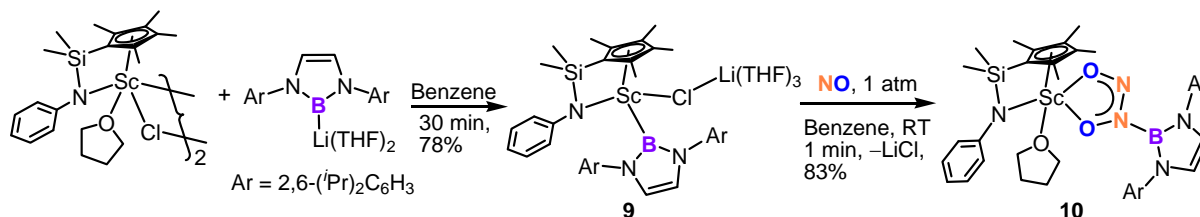


Our results suggest that multinuclear titanium hydrides could serve as a unique platform for the activation of aromatic molecules, and may facilitate the design of new catalysts for the transformation of inactive aromatics.

4. Synthesis, structure, and reactivity of novel rare-earth metal complexes (Hou, Nishiura, Shima, B. Wang, G. Luo, Y. Luo)

We have successfully synthesized a half-sandwich scandium boryl complex bearing a silylene-linked Cp-amido ligand **9** by the metathetical reaction between the scandium chloride precursor and a lithium boryl compound, thus constituting the first example of a structurally characterized Cp-ligated rare-earth boryl complex (Scheme 6). The reaction of the scandium boryl complex **9** with NO afforded a boryldiazeniumdiolate complex **10**, which represents the first example of a boryldiazeniumdiolate compound. This reaction might proceed by insertion of NO into the Sc–B bond in **9** followed by the coupling of the resulting [ON(boryl)] radical anion species with a second molecule of NO.

Scheme 6

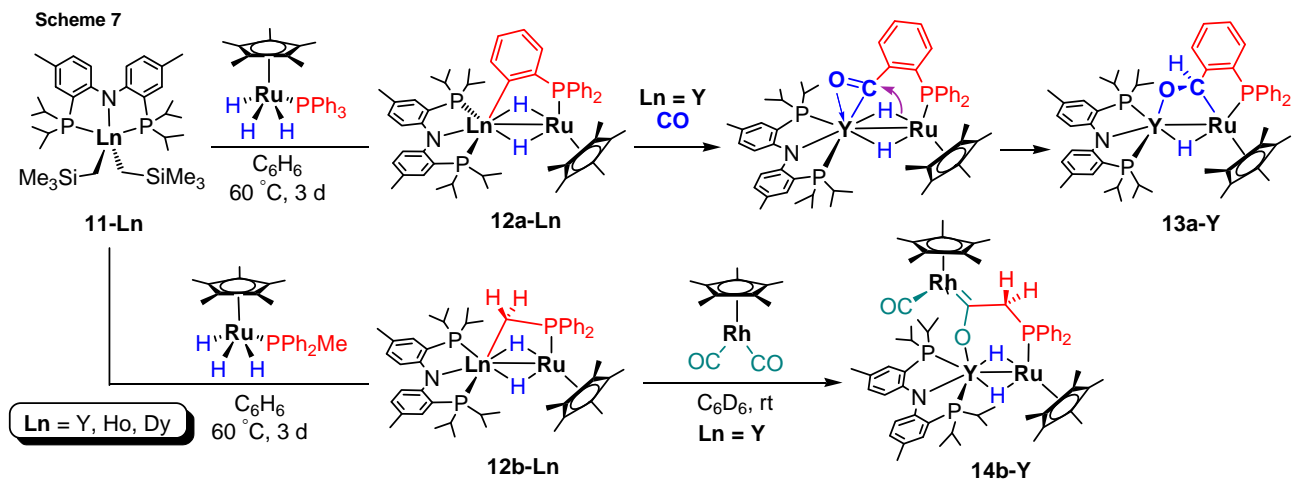


Metal hydrides are an important class of ligands in organometallic chemistry that are involved in many catalytic processes such as hydrogenation reactions. Heterometallic hydride complexes consisting of both rare earth and d-transition metals are of great interest, as they may exhibit unique reactivity resulting from the multi-metallic synergistic effect of the electronically different Ln/M centers. Most of the Ln/M heteromultimetallic complexes reported so far in the literature were synthesized using cyclopentadienyl rare-earth units as building blocks, and the reaction chemistry reported for these compounds remained limited, despite recent progress.

We have previously synthesized a series of Ln/M heteromulti-metallic polyhydrides (Ln = Y, Dy, Ho, Lu; M = Mo, W, Ru, Os, Ir) by using rare-earth alkyl and hydride complexes containing a mono(cyclopentadienyl) ligand as building blocks. Some of these heteromultimetallic polyhydrides showed unique hydrogen uptake and release properties in both solution and the solid state. On the other hand, from our recent studies on rare-earth-metal-based polymerization catalysts and polyhydride complexes, we found that the replacement of the coordinated cyclopentadienyl ligand with a bis-(phosphinophenyl)amido pincer (PNP) or an amidinate ligand could have a significant influence on the reactivity and selectivity in isoprene polymerization and on the structures of the resulting rare-earth-metal complexes. These results prompted us to study Ln/M heteromultimetallic polyhydride complexes containing noncyclopentadienyl rare-earth units.

The reaction of rare-earth bis(alkyl) complexes, LnPNP_{ipr}(CH₂SiMe₃)₂ (Ln = Y, **11-Y**), with ruthenium trihydride phosphine complexes, Ru(C₅Me₅)H₃(PPh₃) and Ru(C₅Me₅)H₃(PPh₂Me), gave the corresponding bimetallic Ln/Ru complexes bearing two hydrides, and a bridging phosphinophenyl (**12a-Y**) or a bridging phosphinomethyl ligand (**11b-Y**), respectively (Scheme 7). These reactions took place by the deprotonation of one of the ruthenium hydrides by the alkyl (CH₂SiMe₃) group on yttrium, followed by activation of the C–H bond at the *ortho*-proton in the phenyl ring of PPh₃ (for **12a-Y**), or activation of the C–H bond at the methyl group of PPh₂Me (for **12b-Y**).

Reaction of complex **12a-Y** with carbon monoxide gas at ambient conditions gave complex **13a-Y** as the major isolated product. It was formed by first the migratory insertion of the Y–C₆H₄ group into the CO triple bond, followed by a nucleophilic attack of a hydride to the resulting acyl group. On the other hand, complex **12b-Y**, which contains a phosphinomethyl bridging ligand, reacted very slowly with carbon monoxide to give mixture of products. However, complex **12b-Y** reacted with transition metal carbonyls, Rh(C₅Me₅)(CO)₂ giving the insertion product via 1,3-shift of the methylene group. Rhodium carbenes (Rh=C) were formed from these reactions. It is noteworthy that the reaction of complex **12b-Y** with coordinated carbonyls took place via insertion of the Y–CH₂ to the carbonyl group without participation of the metal hydrides. This is different from that of **12a-Y** and carbon monoxide, in which both the bridging phosphinophenyl group and the hydride ligand are participating in the reaction.



Principal Investigator

侯 召民 Zhaomin Hou

長島 佐代子 Sayoko Nagashima

Xin Shixuan

安 祐輔 Yusuke Yasu

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

王 保力 Baoli Wang

石 晓超 Xiaochao Shi

罗 勇 Yong Luo

戸田 智之 Tomoyuki Toda

宋 国勇 Guoyong Song

太田 俊 Shun Ohta

马 元鸿 Yuanhong Ma

Students

山本 敦 Atsushi Yamamoto

Beatrice Marie-Pierre Carry

Sandeep Suryabhan Gholap

罗 根 Gen Luo

岡崎 友樹 Tomoki Okazaki

Part-timer

軽部 晶子 Akiko Karube

Visiting Members

西井 圭 Kei Nishii

星野 幹雄 Mikio Hoshino

羅 一 Yi Luo

穂田 宗隆 Munetaka Akita