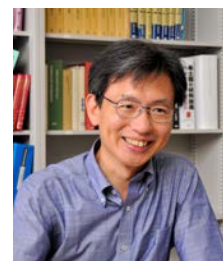


有機金属化学研究室 Organometallic Chemistry Laboratory

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

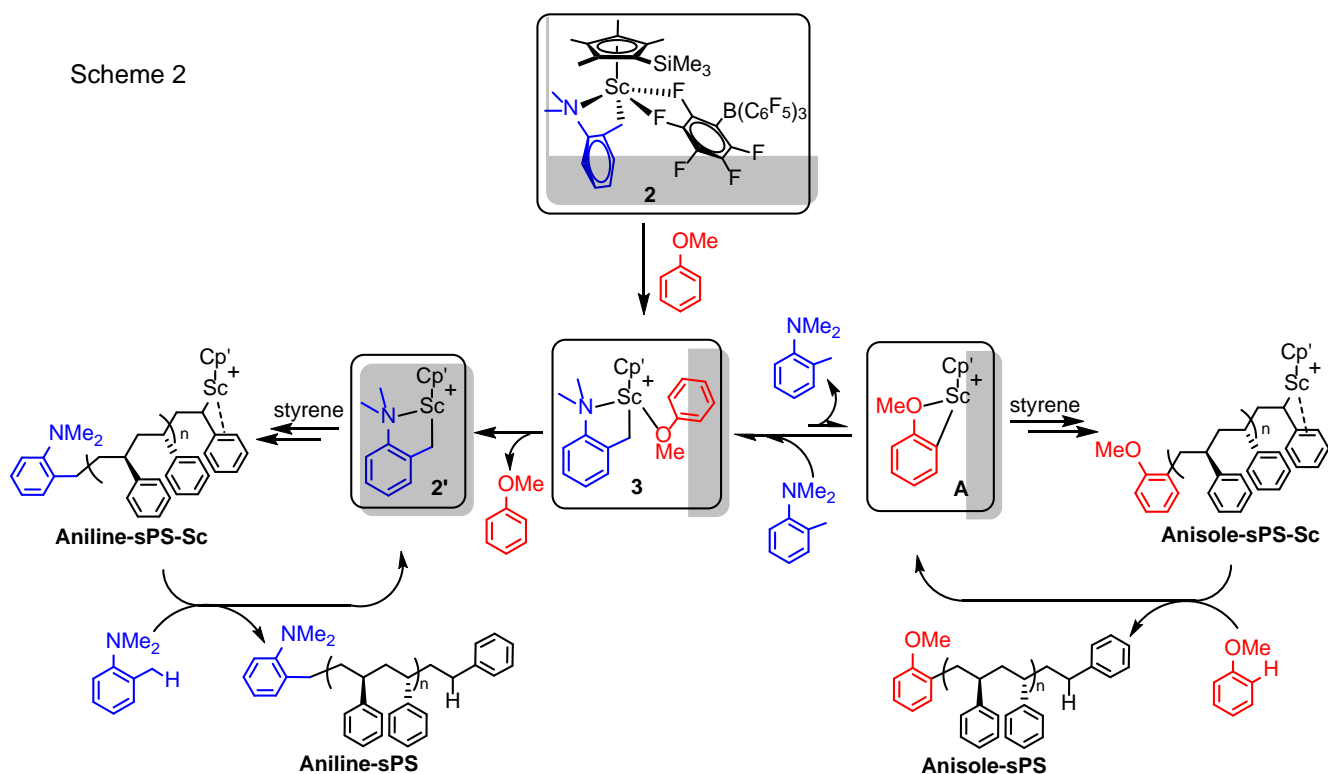
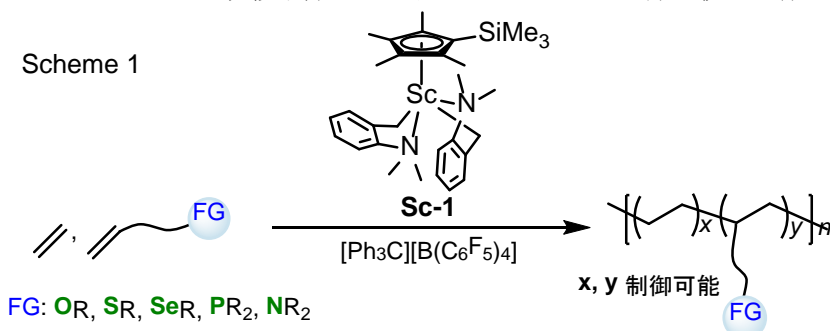
当研究室は、有機金属化学、錯体化学を基盤として、新しい分子触媒をデザインして創製し、それを活用した有機合成反応や重合反応の開拓を行っている。特にこれまであまり検討されていなかった希土類金属を中心に、新触媒、新反応の開発に重点を置き、錯体の構造と触媒活性の関係解明を含め、各種金属の特長を生かした単核錯体触媒から特異な協同効果が期待できる同種または異種金属多核錯体まで、高度に制御された様々な有機金属錯体について幅広く検討している。触媒の設計・合成・構造解析から新反応や機能性材料の開発まで一貫して行い、二酸化炭素や窒素などの不活性小分子や不活性結合の活性化と有効利用などを含め、従来の触媒では実現困難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

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。本年度は、優れた物性や新機能を持つ高分子材料の合成を目指して、極性モノマーであるヘテロ原子を含むオレフィンモノマーを非極性モノマーであるエチレンと共重合させ、対応するヘテロ原子を含むポリオレフィンを合成する研究に取り組んだ。これまでの研究から、第 3 族の希土類金属がヘテロ原子に対し特異な親和力を持つことに着目し、スカンジウムとヘテロ原子との特異な相互作用を生かした触媒設計や分子設計を行った。その結果、 $[(C_5Me_4SiMe_3)Sc(CH_2C_6H_4NMe_2)_2]$ (**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、ヘテロ原子 (酸素、硫黄、セレン、リン、窒素) を含む α -オレフィンとエチレンとの共重合を任意の混合比で実現し、さまざまなヘテロ原子を含む高分子量の機能性ポリオレフィンの合成に成功した。さらに、 α -オレフィンのヘテロ原子が金属イオンに配位して、重合反応が進行する作用機構を理論計算によって明らかにした。従来のチタンやジルコニウムなどの第 4 族の遷移金属触媒やニッケルやパラジウムなどの第 10 族の遷移金属触媒では、導入できる極性オレフィンモノマーの量や生成物の分子量が低いといった問題があった。本成果は従来の認識を覆すものであり、極性モノマーと非極性モノマーの共重合触媒の設計・開発に新しい指針を与えた。また、得られたポリマー材料は、少量の添加で効果を発揮する環境調和型のポリオレフィン改質剤としての応用や、従来のポリオレフィンとさまざまな極性ポリマー材料をつなぐ接着材としての利用が期待できる。

我々は希土類錯体 $(C_5Me_5)Sc(CH_2C_6H_4NMe_2)_2$ と $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ の触媒系を用いて、スチレン重合に連鎖移動剤としてアニソール類を用いることにより、末端にアニシル基を有する s PS の触媒的合成に成功した。本年度は、この重合反応における活性種の単離および反応性に関する研究を行い、詳細な反応機構の解明を試みた。カチオン性スカンジウム錯体 (**2**) にアニソールを添加したところ、アニソールの酸素

がスカンジウム金属に配位したカチオン性ハーフサンドイッチ型スカンジウムモノアミノベンジル錯体(**3**)が高収率で得られた (Scheme 2)。錯体 **3** にスチレンを加えて重合反応を行うと末端にジメチルアニリンを有するポリスチレンの他に、末端にアニソールを有するポリスチレンが得られた。このことから、錯体 **3** とカチオン性アニシル錯体 **A** は平衡状態で存在していることが示唆された。さらにこの触媒系を用いることにより、ジメチル-*o*-トルイジンを通鎖移動剤として用いたスチレン重合に初めて成功した。

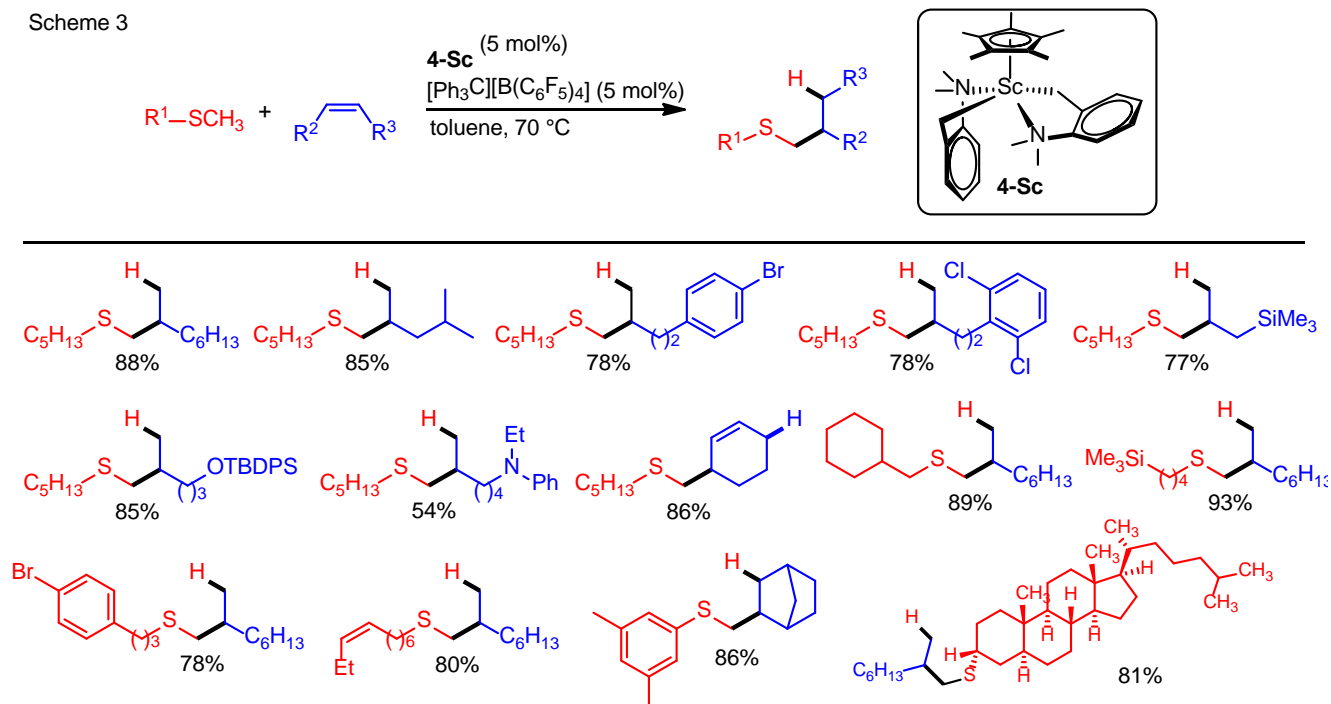


2. 有機金属触媒を用いた高効率・高選択的な有機合成の開発 (侯、西浦、張、馬、罗 (勇)、詹、周、曹、Xu)

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、従来の触媒系では困難な C(sp³)-H 結合挿入反応を検討した。その結果、スカンジウム錯体 **4-Sc** と [Ph₃C][B(C₆F₅)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メチルスルフィドの硫黄原子に隣接するメチル基上の C(sp³)-H 結合活性化と、続くアルケン類の二重結合の挿入反応を経る付加反応が高い位置選択性で進行し、 α -C-H アルキル化体が高い収率で得られることを見いだした (Scheme 3)。これは活性化されていないアルケン類に対し、非対称スル

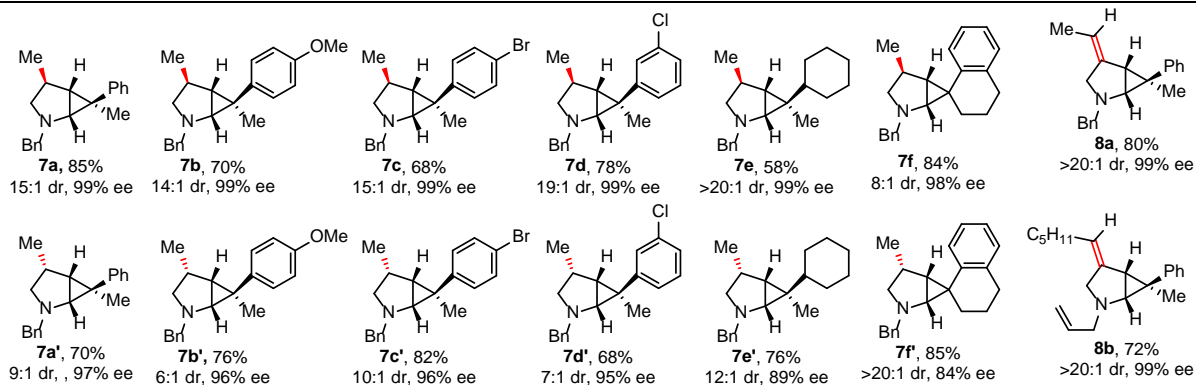
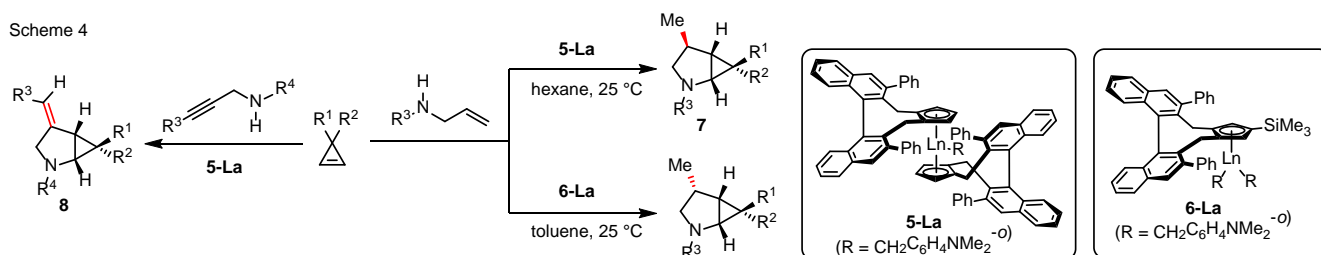
フィド類の位置選択的 C-H 結合挿入反応を触媒的に実現した初めての例である。本触媒系はアルキルメチルスルフィドやアリールメチルスルフィドなど様々なメチルスルフィド類に適用することができ、ハロゲン置換基などの官能基も共存可能である。また、一方の反応基質であるアルケンも、様々な末端アルケンや環状アルケンだけでなく、共役ジエンの利用も可能であり、本方法は医薬品や、機能性有機材料などの合成中間体として有用なスルフィド類を 100%の原子利用効率にて合成することができる優れた方法である。

Scheme 3



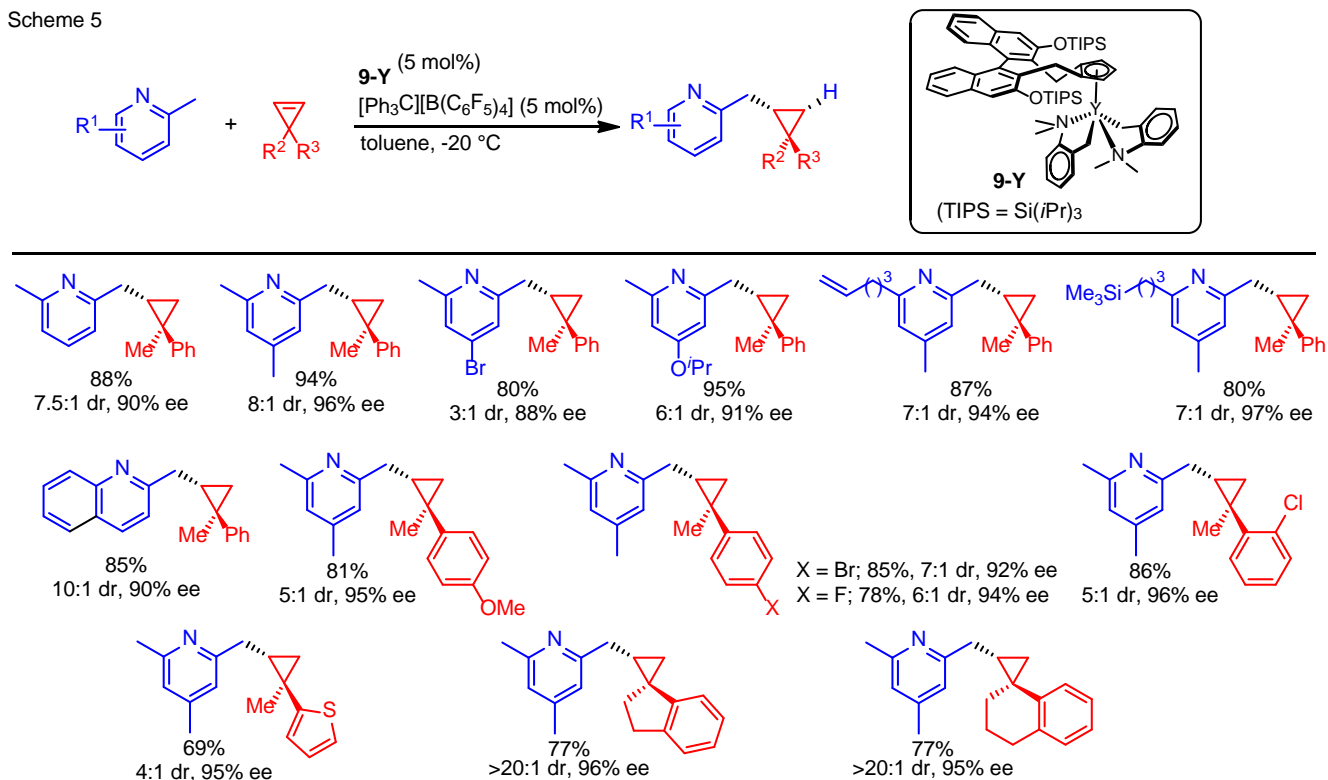
また、本研究室では独自に開発した希土類錯体を用いる不斉合成反応の開発にも取り組んでおり、これまでピリジン類のオルト位 C-H 結合のアルケンへのエナンチオ選択的挿入反応やシクロプロペンの不斉ヒドロアミノ化反応を報告している。三員環構造を持つ光学活性なシクロプロパン誘導体は、生物活性化合物や医薬、農薬などによく見られる重要な構造単位の一つであり、キラルシクロプロパン類を効率的かつ選択的に合成できる環境調和型手法の開発は、有機合成化学的に重要な研究課題の一つであることから、本年度もシクロプロペンを基質とする希土類触媒による不斉反応の検討を続けた。その結果、まずシクロプロパンと二級アミンの分子間ヒドロアミノ化反応において、一方の基質である二級アミンとしてアリルアミン類を用い、触媒量のサンドイッチ型ランタン錯体 **5-La** の存在下に反応をおこなうと、不斉ヒドロアミノ化反応とジアステレオ選択的閉環反応が連続的に進行し、2-アザビシクロ[3.10]ヘキサン骨格を持つ二環式シクロプロピルアミン誘導体 **7** が高エナンチオ選択的に得られることを見いだした (Scheme 4)。本触媒系は様々な 3,3-二置換シクロプロペンに適用可能であり、ハロゲン置換基の共存も可能である。また二級アミンとしてプロパルギルアミンを用いることも可能であった。また、ハーフサンドイッチ型ランタン錯体 **6-La** を触媒として用いることで、閉環の際のジアステレオ選択性を変化させ、メチル基の立体が異なる生成物 **7'** を高エナンチオ選択的かつ高ジアステレオ選択的に得ることに成功した。本系では、アリルアミンの代わりにプロパルギルアミン誘導体を用いて、対応するエキソオレフィン構造を持つ二環式生成物 **8** を得ることも可能である。本法は原子生物活性化合物や医薬品の部分骨格として重要な縮環型二環式シクロプロピルアミン誘導体の有用な合成法となりうる。

Scheme 4



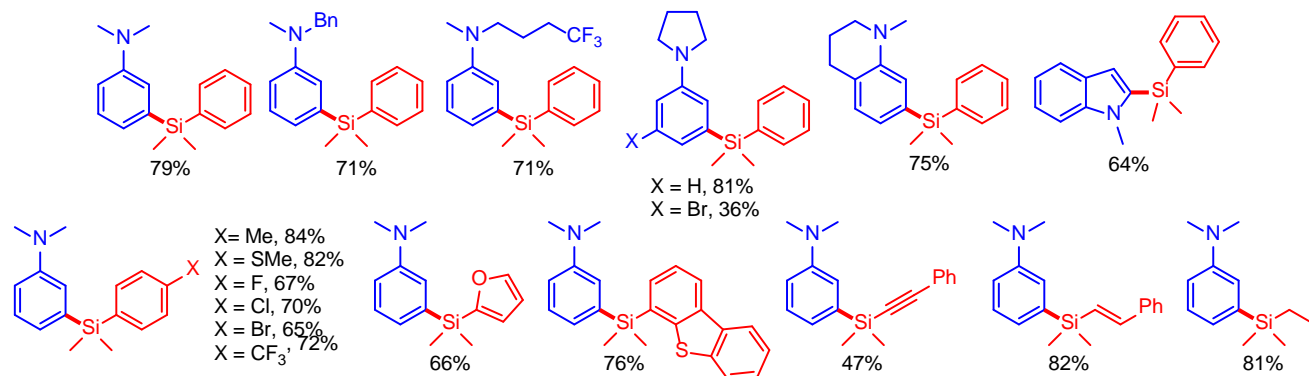
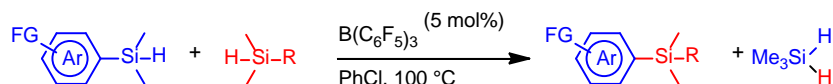
さらに、本年度の研究においては、ハーフサンドイッチ型イットリウム錯体 **9-Y** と $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ との反応により調製されるカチオン性イットリウムモノアルキル種を触媒として用いると、2-メチルピリジン類のメチル基上の $\text{C}(\text{Sp}^3)\text{-H}$ 結合が選択的に活性化され、シクロプロペン類の $\text{C}=\text{C}$ 結合にエナンチオ選択的に付加し、対応する付加体を高い光学純度で与えることを見いだした (Scheme 5)。本系では様々な2-メチルアザアレーンとシクロプロペン類を用いることが可能であり、本法はピリジルメチル基をもつ各種光学活性シクロプロパン誘導体を 100%の原子利用効率で合成可能な有用な手法である。

Scheme 5



一方、本研究室では希土類触媒の助触媒として用いていたルイス酸性有機ホウ素化合物とヒドロシランとの特異な相互作用を見だし、これを利用した触媒反応の開発も進めており、これまで、 $B(C_6F_5)_3$ を触媒とするジアルキルアニリン類のパラ位選択的シリル化反応を報告している。本年度は、 $B(C_6F_5)_3$ が二分子のアリールヒドロシランの C-Si/Si-H 間 σ -結合メタセシス反応に高い触媒活性を示すことを見いだした。本系では一方の基質として、より電子豊富な芳香環をもつアリールジメチルヒドロシランを用いることで、二種の異なる基質間で選択的にクロスメタセシス反応を進行させることが可能である (Scheme 6)。その際、電子豊富な芳香環をもつアリールヒドロシランの C-Si 結合切断を経て反応が進行する。本反応は高い選択性と、官能基許容性を示し、市販の $B(C_6F_5)_3$ を触媒として用いて、緩和で簡便な条件下反応をおこなうことが可能であり、各種アリールシラン類の有用な合成法となり得る。

Scheme 6



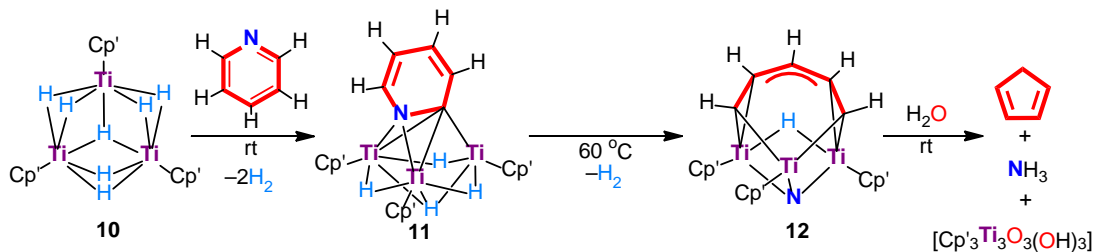
3. 有機金属触媒を用いる不活性小分子の活性化と有効利用 (侯、西浦、瀧本、島、上口、張、胡、王 (保)、~~罗 (根)~~ 罗 (一)、高、Bootsma)

ピリジンやキノリンといった窒素を含んだ芳香族化合物から窒素成分を除去するプロセスは、石油精製において重要である。このプロセスによって、燃焼で生じる窒素酸化物 (NO_x) を減らし、また水素クラッキングの効率を高めることができる。しかし、含窒素芳香族化合物の炭素-窒素結合は安定で、窒素成分を除くためのその切断には固体触媒を使って高温・高圧 (300~500°C、~200 気圧程度) で行う必要があり、多くのエネルギーを消費する。そこで、比較的温和な条件で炭素-窒素結合の切断が達成できる新しい触媒の開発が望まれているが、温和な条件でピリジン、キノリンなどの全ての炭素-窒素結合の切断反応には成功していない。

本年度はこれまでに開発した3つのチタン原子からなるチタンヒドリド錯体 **10** を用いて、ピリジンとの反応を試みたところ、室温下で速やかに反応し、ピリジン内の1カ所の炭素-水素結合が切断され、ピリジンがチタンヒドリド化合物に取り込まれた錯体 **11** に変換された (Scheme 7)。さらにこの錯体 **11** を加熱したところ、取り込まれたピリジン部分の2カ所の炭素-窒素結合が切断され、窒素成分と炭化水素成分が完全に分離されることを見出した。同様の反応はキノリンにおいても観察され、温和な反応条件のもと、キノリンの2カ所の炭素-窒素結合切断を経て、窒素成分と炭化水素成分が分離されることも確認した。

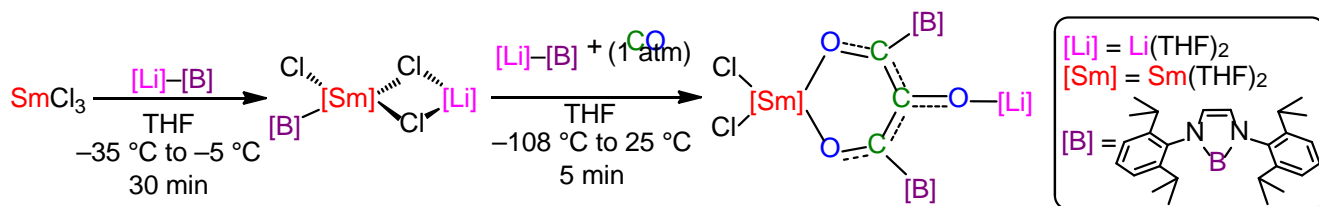
さらに、錯体 **12** からの炭化水素ユニットの脱離を目的に、H⁺を付加するプロトン化を行った。水 (H₂O) を加えたところ、炭素-炭素結合の形成を経て、環状のシクロペンタジエンとアンモニアが得られた。環状化合物の生成については現在反応メカニズムの解明を検討中だが、いずれにしても、三つのチタンの協同効果が反応に影響を及ぼしているものと考えられる。本成果は、温和な条件での炭素-窒素結合の切断反応のみならず、炭素-硫黄、炭素-酸素結合など、さまざまな不活性結合切断を鍵とする新しい物質変換反応への展開が期待できる。

Scheme 7



一酸化炭素は、工業的に水素と反応させることで様々な炭化水素類に変換することが可能であるが、反応プロセスの詳細はよくわかっておらず、その反応活性や反応の選択性を向上させることは容易ではない。今年度は、分子レベルで精緻に制御した希土類金属錯体を新たに開発し、実験的に一酸化炭素の活性化を達成し、さらに計算化学を駆使してその反応プロセスの詳細解明に取り組んだ。ホウ素を含んだ配位子を用いてサマリウムホウ素錯体を合成し、リチウム化合物と組み合わせることで、一酸化炭素の選択的三量化に成功し、その反応プロセスを計算化学で解明し、サマリウムとリチウムの協奏効果によって一酸化炭素が三量化することを明らかにした (Scheme 8)。今回、開発したサマリウム-リチウム協奏効果による選択的一酸化炭素の三量化、および計算化学を駆使した反応プロセス解明は、将来的に一酸化炭素を用いた選択的炭化水素合成のための触媒開発につながることを期待できる。

Scheme 8



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 :

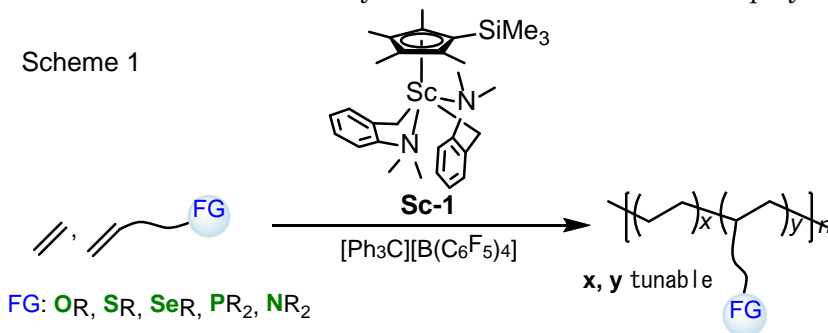
organometallic chemistry, coordination chemistry, organometallic molecular catalyst, organic synthesis, polymer synthesis, C–H bond activation and functionalization, activation and utilization of small molecules, multi-component copolymerization, rare-earth metal, polyhydride cluster, d-f heterometallics

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, Nishii, Wu)

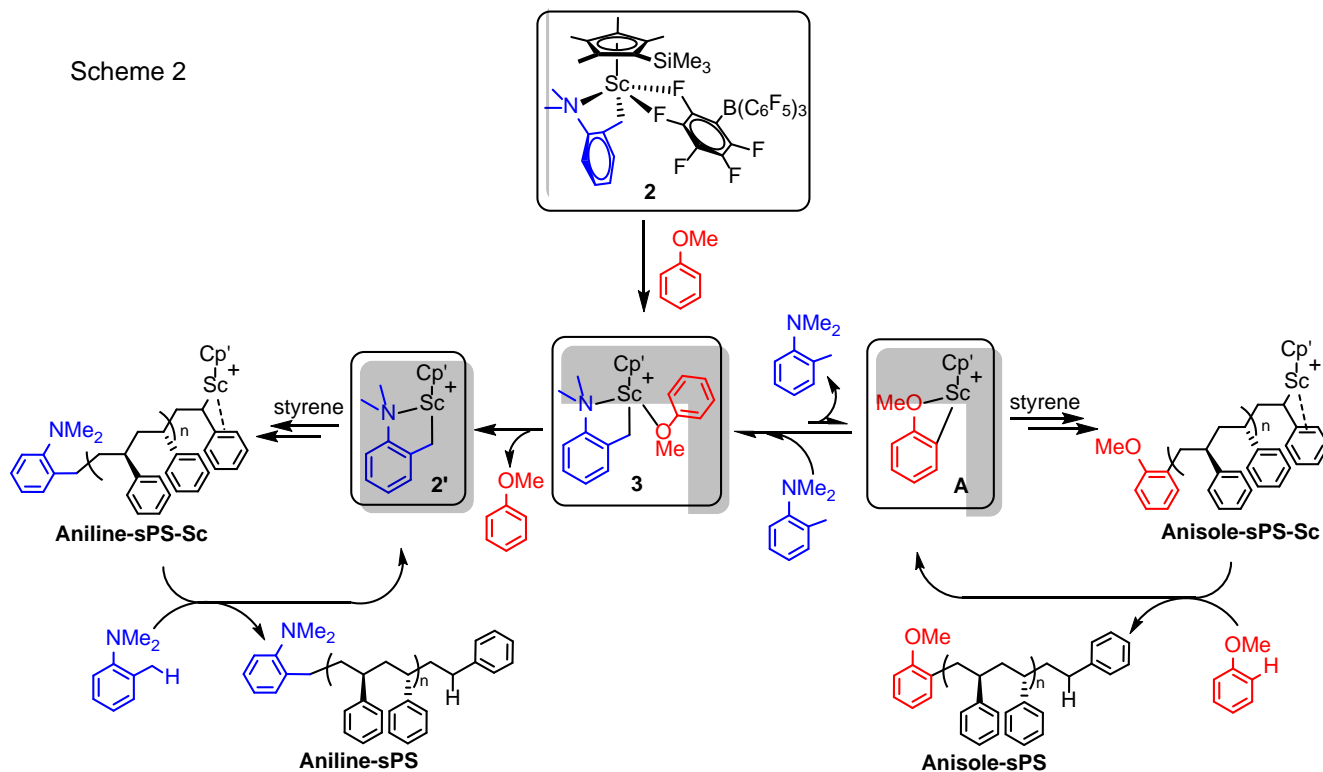
Aiming towards the creation of novel high-performance polymer materials, a part of our research programs focuses on developing highly active and selective polymerization catalysts on the basis of the unique characteristics of rare-earth metal complexes. By using the half-sandwich scandium diaminobenzyl complex $(C_5Me_4SiMe_3)Sc(CH_2C_6H_4NMe_2-o)_2$ (**1-Sc**) with borate $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$, we have found that the interaction between the heteroatom in a functional α -olefin and a scandium catalyst can significantly raise the olefin polymerization activity and thereby promote its copolymerization with ethylene. By using this heteroatom-assisted olefin polymerization (HOP) strategy, we have successfully synthesized a new family of heteroatom-functionalized polyolefins with high molecular weight and controllable functional monomer content (Scheme 1). Most of the heteroatom-functionalized copolymers obtained above showed a melting point at 110–128 °C, which is comparable with those of typical non-functionalized LLDPEs. The mechanistic aspect of the HOP process has been elucidated by computational studies. We expect that our findings will guide designing new catalysts and functional molecules for the synthesis of desired functional polyolefins.



We have examined the formation and reactivity of the cationic scandium ansyl species in the scandium-catalyzed chain-transfer polymerization of styrene using anisole as a CTA as well as in

related reactions. A structurally well-defined, anisole-coordinated scandium aminobenzyl complex **3** was obtained from the reaction of the base-free aminobenzyl complex **2**. Although the formation of an anisyl species from **3** was not observed by ^1H NMR, the polymerization of styrene by **3** yielded the anisyl-functionalized sPS as a major product in addition to the aminobenzyl-functionalized sPS, suggesting that the cationic scandium aminobenzyl complex **3** should exist in an equilibrium with an anisyl species such as **A**. *N,N*-Dimethyl-*o*-toluidine has also been found to act as an efficient CTA for the syndiospecific chain-transfer polymerization of styrene by $1/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ through C–H activation of the ortho methyl group, thus constituting the first example of using *N,N*-dimethyl-*o*-toluidine as a CTA in a polymerization reaction.

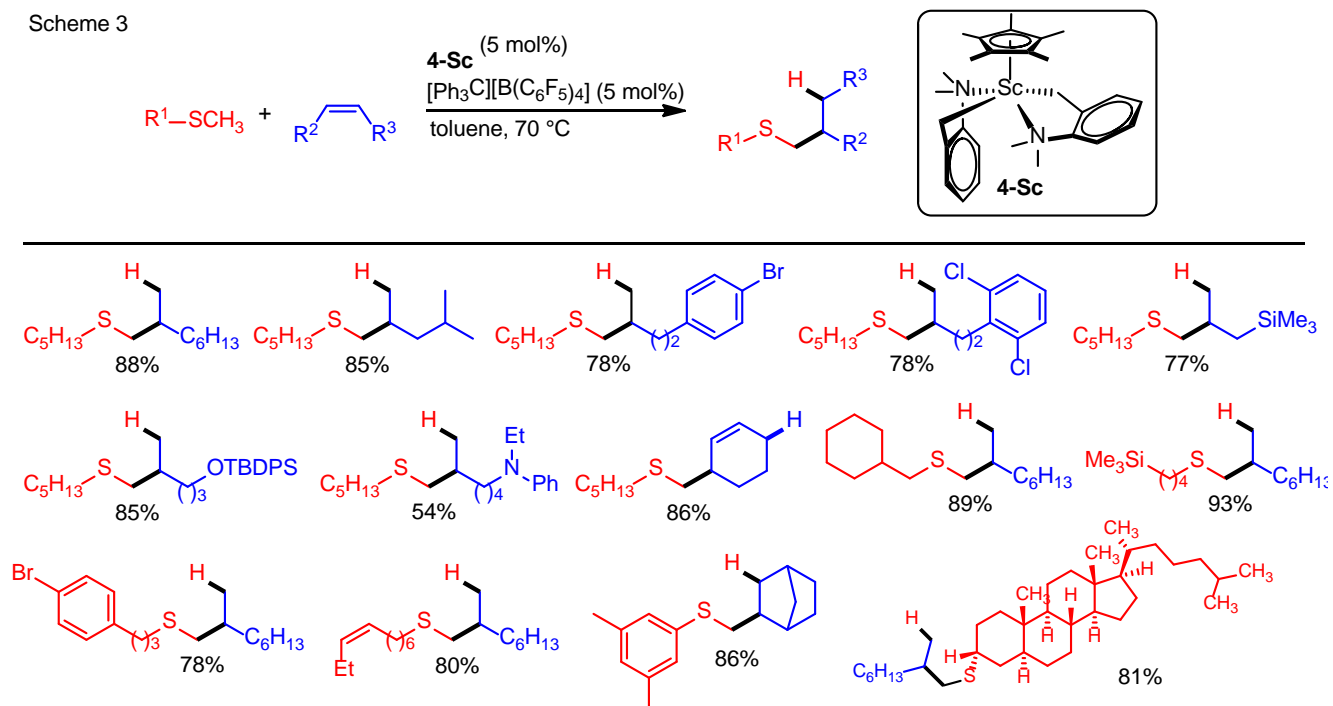
Scheme 2



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

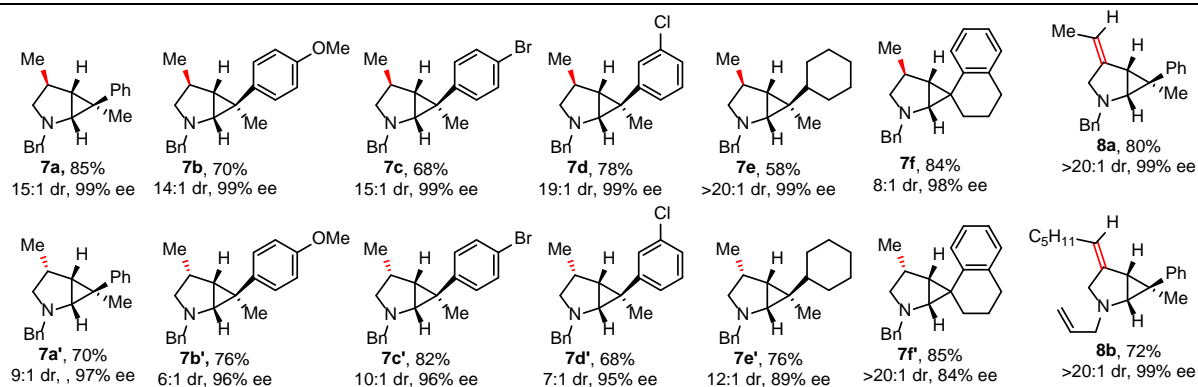
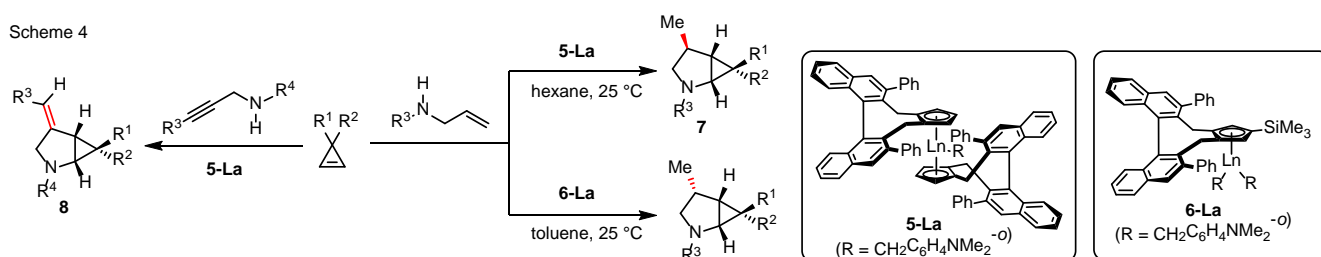
Sulfide motifs are important components in a large number of natural products, bioactive molecules, functional materials, and organocatalysts. Therefore, the development of efficient and selective routes for the functionalization of sulfides is of great interest and importance. Among possible approaches, the C–H addition of a sulfide compound to alkenes is the most atom-efficient route for the synthesis of alkylated sulfide derivatives. However, this transformation is highly challenging and has met with only limited success to date, partly because a sulfide unit often acts as a poison to transition metal catalysts and can also easily undergo C–S bond cleavage in the presence of a transition metal catalyst. We have achieved for the first time the hydrothiomethylation of a variety of olefins and dienes with a series of methyl sulfides by using a half-sandwich scandium catalyst **4-Sc** (Scheme 3). This protocol offers an atom-efficient route for the modification and functionalization of sulfides through the regioselective α -C–H addition to a C=C double bond, leading to formation of a new family of sulfide derivatives with diversified substituents. The success of this transformation is obviously due to the unique affinity and reactivity of cationic scandium alkyl species toward a sulfide group and C–H and C=C bonds.

Scheme 3



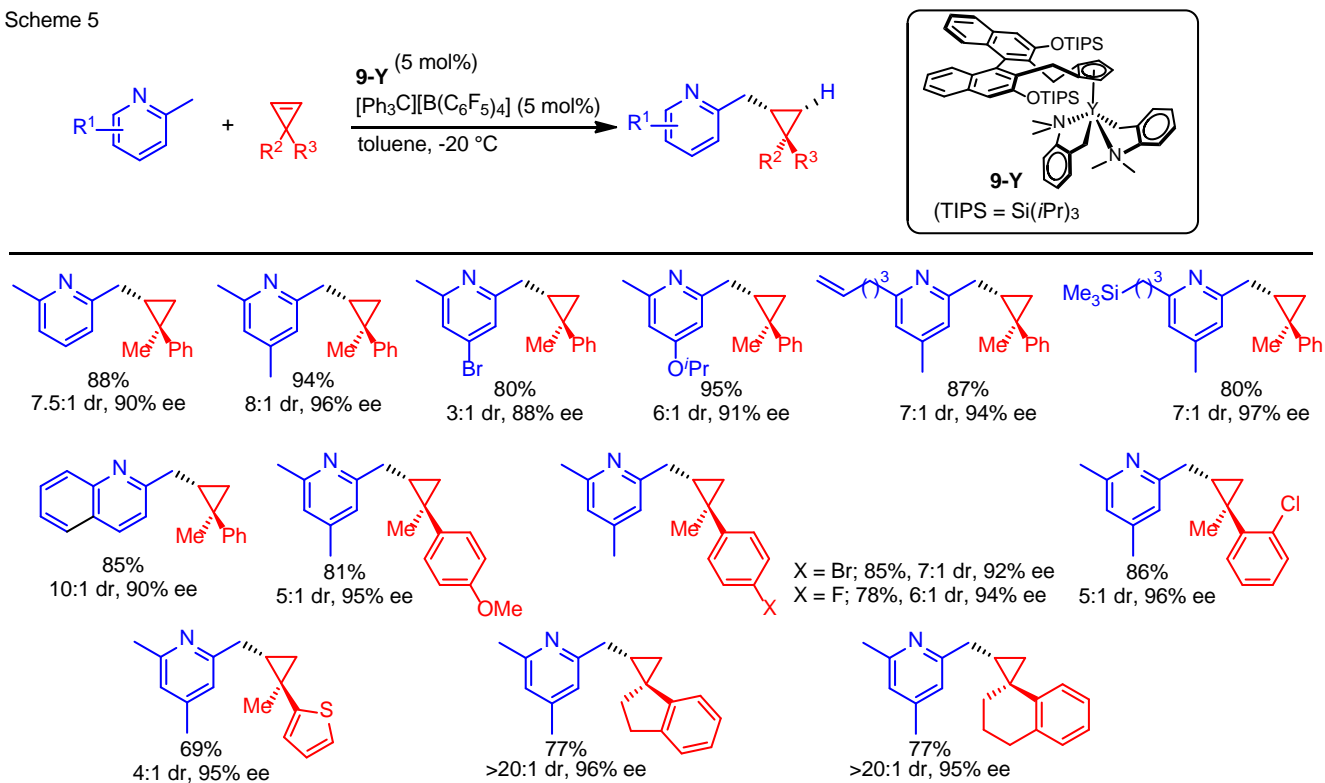
Chiral bicyclic aminocyclopropanes are of great interest and importance, as the unique aminocyclopropane moieties are not only important components in many biologically active compounds and natural products, but they can also serve as synthetically useful precursors through selective C—C bond cleavage of the highly strained three-membered carbocycle. Considerable efforts have been devoted to the search for efficient routes for the synthesis of bicyclic aminocyclopropane compounds. However, the enantioselective construction of chiral bicyclic aminocyclopropane skeletons in a catalytic and atom-efficient fashion has remained almost unexplored to date. In particular, the catalyst-controlled stereodivergent synthesis of a chiral bicyclic aminocyclopropane structure has not been reported previously, despite intense interest and recent rapid advances in stereodivergent catalysis for organic synthesis. By using two chiral lanthanum complexes (**5-La** and **6-La**) bearing different cyclopentadienyl ligands, we have achieved for the first time the diastereodivergent asymmetric carboamination/annulation of cyclopropenes with aminoalkenes **7** and **7'** (Scheme 4). This transformation involves stereoselective tandem C—N and C—C bond formation with a highly strained three-membered carbocycle, affording a series of enantiopure unique bicyclic aminocyclopropane derivatives in a 100% atom-efficient fashion with high stereoselectivity. In addition to aminoalkenes, aminoalkynes could also be used for the present carboamination/annulation transformation to afford the corresponding bicyclic aminocyclopropane compounds **8** bearing an exocyclic alkene moiety with high enantio- and diastereoselectivities.

Scheme 4



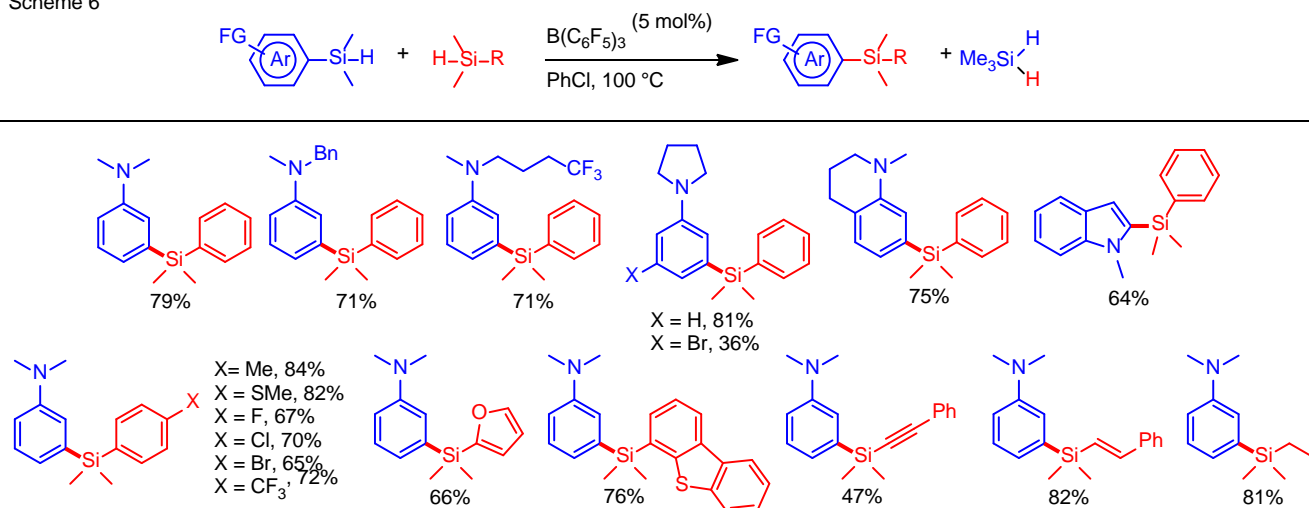
Similarly, the development of efficient and selective routes for the synthesis of enantioenriched cyclopropane derivatives represents a persistent challenge in chemical research. In principle, the enantioselective C–H addition of an organic compound to cyclopropenes may serve as the most atom-efficient method for the synthesis of cyclopropane derivatives with substituted chiral carbon centers. However, such asymmetric C–H bond activation approaches have remained unexplored to date probably due to a lack of suitable catalysts that not only effectively promote C–H bond activation, but also show high activity and enantioselectivity for cyclopropene insertion without causing ring cleavage. By using a chiral half-sandwich rare-earth metal catalyst **9-Y**, we have achieved the first enantioselective C(sp³)-H bond addition of 2-methyl azaarenes to various cyclopropenes (Scheme 5). This process afforded a series of chiral pyridylmethyl-functionalized cyclopropane derivatives in high yields and with excellent enantioselectivity in a 100 % atom-efficient manner. Functional groups such as SiMe₃, linear alkenyl moieties, and aryl halides are compatible.

Scheme 5



Organosilicon compounds play a vital role in synthetic organic chemistry and materials science. Therefore, the investigation of C–Si bond formation and cleavage has constantly attracted interest in the chemical community. In the course of our recent studies on the $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -catalyzed aromatic C–H silylation with hydrosilanes, we have achieved for the first time the selective C–Si/Si–H bond cross-metathesis of two different hydrosilanes as well as the metal-free catalytic redistribution of a series of electron-rich aromatic hydrosilanes by using the commercially available $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ as a catalyst. The reaction takes place selectively through migration of a relatively electron-rich aryl group such as $\text{Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ to the Si atom of a hydrosilane unit that is activated by the H– $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ interaction. A wide range of hydrosilanes are applicable for this selective transformation (Scheme 6). Aromatic and aliphatic C–X (X = F, Cl, Br) bonds as well as alkenyl, alkynyl, and various heteroaromatic groups are compatible. This protocol offers a concise access to diverse silylated aromatic compounds and may open a new window to the chemistry of boron and silicon.

Scheme 6



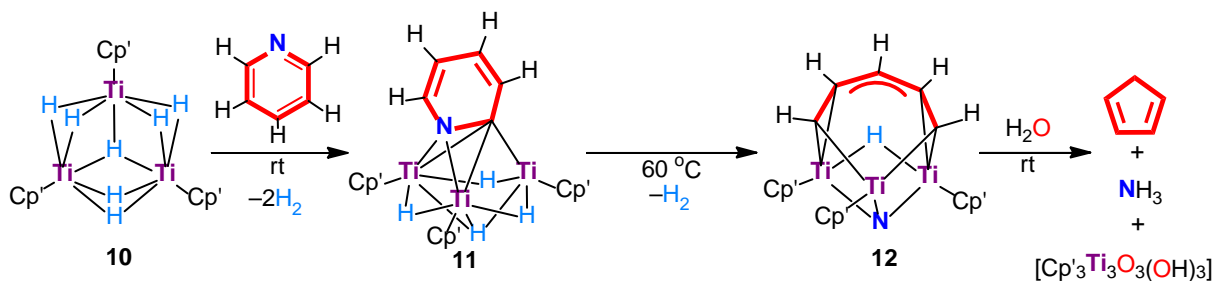
3. Activation and utilization of small molecules by organometallic compounds (Hou, Nishiura, Takimoto, Shima, Kamiguchi, Zhang, ~~Hu~~, Wang(Baoli), ~~Luo(Gen)~~, Luo(Yi), Gao, Bootsma)

The hydrodenitrogenation (HDN) of aromatic N-heterocycles such as pyridines and quinolines is an important process in the industrial petroleum refining to remove nitrogenous impurities from crude oil. This process is essential not only to suppress NO_x emissions but also to improve the performance of the hydrocracking and other downstream processes. The C–N bonds of aromatic N-heterocycles are quite stable and are therefore difficult to break under ordinary conditions. The industrial HDN is carried out at high temperatures (300–500 °C) and high pressures (up to 200 atm) on solid catalysts. In view of the fact that metal hydrides are likely the true active species in the industrial HDN process, the investigation of the reactivity of molecular transition metal hydrides with aromatic N-heterocycles is of great interest and importance. Previously, a number of transition metal hydride complexes were reported for the C–H activation or hydrogenation of aromatic N-heterocycles such as pyridines and quinolines. However, the denitrogenation of an aromatic N-heterocycle by a molecular hydride complex has remained unknown to date.

As part of our studies on multimetallic hydrides, we have recently found that the trinuclear titanium polyhydride complex **10** can ring-open and denitrogenate pyridines and quinolines under mild conditions. The nitrogen atom in a pyridine or quinoline ring was extruded through the dehydrogenative reduction of the C=N unit (complex **11**) followed by cleavage of the two C–N bonds at a trimetallic titanium framework to give a six-membered metallacycle **12** with a [Ti₃(μ₃-N)(μ₂-H)] core structure (Scheme 7). Hydrolysis of **12** with H₂O has been examined, which led to unprecedented re-cyclization to afford cyclopentadiene together with ammonia.

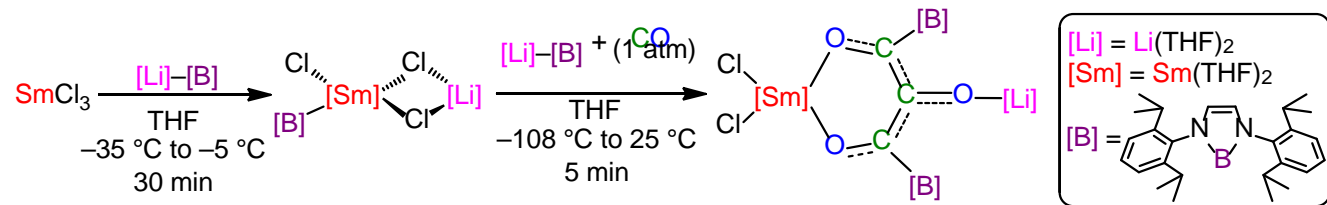
This work represents the first example of HDN of an aromatic N-heterocycle by a well-defined molecular system and may help better understand the industrial HDN process and guide designing new catalysts for new chemical transformation through the cleavage of various inert carbon-heteroatom bonds (carbon-sulfur, carbon-oxygen, etc.).

Scheme 7



The conversion of carbon monoxide (CO) to hydrocarbons and oxygenates on industrial solid catalysts (the Fischer–Tropsch reaction) largely relies on the cooperation of heteromultimetallic active sites composed of main group (such as alkali) and transition metals, but the mechanistic details have not been fully understood at the molecular level. In this year, we have examined the cooperative trimerization of CO by molecular lithium and samarium boryl complexes. We found that, in the coexistence of a samarium boryl complex and a lithium boryl complex, the trimerization of CO selectively occurred to give a diboryllallenetriolate skeleton “BC(O)C(O)C(O)B” (Scheme 8). Experimental and computational studies have revealed that the CO trimerization reaction took place exclusively by coupling of a samarium boryl oxycarbene species, which was generated by insertion of one molecule of CO into the samarium–boryl bond, with a lithium ketenolate species formed by insertion of two molecules of CO into the lithium–boryl bond. These results offer unprecedented insight into CO oligomerization promoted by heteromultimetallic components and may help better understand the industrial F–T process and guide designing new catalysts.

Scheme 8



Principal Investigator

侯 召民 Zhaomin Hou

Assistant

コワート 由香 Yuka Cowart

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

罗 勇 Yong Luo

马 元鸿 Yuanhong Ma

詹 固 Zhan Gu

周 伟 Wei Zhou

曹 陶 Tao Cao

Students

徐 文轩 Wenxuan Xu

吴 霞 Xia Wu

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

Shixuan Xin

高 伟 Wei Gao

Johan Bootsma