

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

主任研究員 侯 召 民
HOU, Zhaomin

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。希土類金属を中心とした新触媒、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、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を目指している。

1. 高性能ポリマーの創製を目指した新規精密重合触媒の開発

(1) カチオン性ハーフサンドッチ型スカンジウムアミノベンジル錯体の合成と1-ヘキセン - DCPD共重合 (侯, 西浦, 李(暁)*¹, 増子*²)

トリス(アミノベンジル)スカンジウム錯体[Sc(CH₂C₆H₄NMe₂-o)₃]とシクロペンタジエン誘導体Cp'H (Cp' = C₅Me₄SiMe₃, C₅Me₅, C₅Me₄H)の反応により容易に得られるハーフサンドッチ型スカンジウムビス(アミノベンジル)錯体[Cp'Sc(CH₂C₆H₄NMe₂-o)₂]は、アミノ基が配位しているため、THFのようなルイス塩基がなくても、高いルイス酸性の中心金属が安定化されている。[(C₅Me₄SiMe₃)Sc(CH₂C₆H₄NMe₂-o)₂]と[PhMe₂NH][B(C₆F₅)₄]から得られるカチオン性錯体[(C₅Me₄SiMe₃)Sc(CH₂C₆H₄NMe₂-o)(κ²-F₂C₆F₅)B(C₆F₅)₃]の単離に成功し、X線結晶構造解析の結果、THFが配位しておらず、ボレート2つのフッ素原子が配位した構造を有していることが分かった。この錯体は、ルイス塩基が配位していないカチオン性ハーフサンドッチ型スカンジウムヒドロカルビル錯体の最初の例である。

このカチオン性錯体は、アミノベンジル基がキレート配位しているが、エチレン、1-ヘキセン、スチレン、ノルボルネン、ジシクロペンタジエン(DCPD)の重合に触媒活性を示した。さらに、カチオン性錯体単独あるいは中性の[Cp'Sc(CH₂C₆H₄NMe₂-o)₂]と[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]を組み合わせた触媒系は、1-ヘキセンとノルボルネンやDCPDの共重合反応に高い活性を示し、従来の触媒系では合成することのできないランダム共重合体が得られた。1-ヘキセン - DCPD共重合体中の1-ヘキセン含有量は、モノマーの仕込み比を変えることにより、32-70 mol %の範囲で調整可能であり、また、共重合体のガラス転移温度は、1-ヘキセン含有量に対して、直線的な相関関係を示した。

(2) 新規ホスホリル希土類金属錯体の合成とシンジオ特異的スチレン重合 (侯, 島*¹, 李(暁)*¹)

モノ(シクロペンタジエニル)希土類金属錯体は、有機合成反応や重合反応において高い活性を示すことから注目を集めているが、シクロペンタジエニル環の1つの炭素をヘテロ原子に置換した場合に、そのヘテロ原子がオレフィン重合活性に及ぼす影響について報告された例はない。YCl₃またはSmI₃(THF)_{3.5}と1当量のカリウム 2,5-ジ t ブチル-3,4-ジメチルホスホリド[K(2,5- t Bu₂-3,4-Me₂PC₄)] (以下[K(Dtp)])をTHF溶媒中で反応させ、続いて2当量の σ -ジメチルアミノベンジルカリウム[K(CH₂C₆H₄NMe₂-o)]を反応させると、溶媒の配位していないモノ(ホスホリル)希土類金属ビス(ベンジル)錯体[(Dtp)Ln(CH₂C₆H₄NMe₂-o)₂] (Ln = Y, Sm)が得られた。同様の方法ではスカンジウム錯体は得られず、K(Dtp)とScCl₃の反応では溶媒のTHFが開環し、二核錯体[{Sc}₂(μ -O(CH₂)₄(Dtp))Cl₂(THF)₂]}₂が得られたが、溶媒をトルエン/ピリジン混合物に置き換えると[(Dtp)ScCl₂(pyridine)]が得られ、この錯体をトルエン中で[K(CH₂C₆H₄NMe₂-o)]と反応させるとスカンジウム錯体[(Dtp)Sc(CH₂C₆H₄NMe₂-o)₂]が得られた。このスカンジウム錯体は、Dtp-Hとスカンジウムトリス(ベンジル)錯体[Sc(CH₂C₆H₄NMe₂-o)₃]をトルエン中で反応させることによって得られた。これらのDtp配位錯体は、触媒活性のあるモノ(ホスホリル)希土類金属ビス(ヒドロカルビル)錯体の最初の例である。これらの錯体を1当量の[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]と組み合わせてスチレン重合に用いると、サマリウム錯体は活性を示さなかったが、スカンジウムおよびイットリウム錯体は高活性を示し、シンジオタクチックポリスチレンが得られた。

(3) 新規希土類金属ビス(アルキル)錯体の合成 (侯, 鈴木, 西浦, 中島*³, 張(浩)*¹, 黄*², 増子*²)

ビス(シクロペンタジエン){(2,3,4,5-Me₄C₅H)SiMe₂CH₂)}₂, ホスフィノ基を含む置換基をもつシクロペンタジエン1,2-(Ph₂P)₂-3- t BuC₅H₃, (Ph₂PCH₂E)C₅R₄H (E = CH₂, SiMe₂; R = H, Me), ピロール2,5- t Bu₂(C₄H₂NH)と、希土類金属トリス(トリメチルシリル)錯体[Ln(CH₂SiMe₃)₃(thf) _{n}]あるいはトリス(σ - N,N' -ジメチルベンジル)錯体[Ln(CH₂C₆H₄NMe₂-o)₃]を反応させることにより新規ビス(トリメチルシリル)およびビス(σ - N,N' -ジメチルベンジル)錯体を合成し、現在、新しい重合反応の開発や新しい機能性ポリマーの合成について検討している。

(4) 希土類金属ビス(アルキル)錯体を用いる位置および立体選択的重合反応の検討 (侯, 西浦, 中島*³, 張(立)*¹, 張(浩)*¹, 陳*¹, 王*¹)

ベンズアミジナート錯体[{(3,5-R₂C₆H₃N)₂CPh}Y(CH₂SiMe₃)₂(thf)] (R = t Pr, Ph)や2-ホスフィノエチルシクロペンタジエニル錯体[{(Ph₂PCH₂CH₂)C₅Me₄}Ln(CH₂C₆H₄NMe₂-o)₂] (Ln = Sc, Y, Er, Lu)を用いて、イソプレンの重合反応の位置および立体選択性について、現在、検討している。また、スカンジウム錯体[(C₅Me₄SiMe₃)Sc(CH₂SiMe₃)₂(thf)]を用いて、シンジオ特異的なスチレン - イソプレン共重合やスチレン - ラクトン共重合についても検討中である。

2. 高効率・高選択的な有機合成を目指した新規有機金属触媒の開発

(1) 希土類金属錯体触媒を用いるカルボジイミドへの一級および二級アミンの付加反応 (侯, 西浦, 張(文)*¹)

トリス(アルキル)希土類金属錯体[Ln(CH₂SiMe₃)₃(thf)₂] (Ln=Y, Yb, and Lu)と1当量のアミノ(2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル)ジメチルシランMe₂Si(C₅Me₄H)NHR' (R' = Ph, 2,4,6-Me₃C₆H₂, t Bu)の反応により、対応するハーフサンドイッチ型希土類金属アルキル錯体[{Me₂Si(C₅Me₄H)(NR')}Ln(CH₂SiMe₃)₃(thf) _{n}] (1: Ln = Y, R' = Ph, n = 2; 2: Ln = Y, R' = 2,4,6-Me₃C₆H₂, n = 1; 3: Ln = Y, R' = t Bu, n = 1; 4: Ln = Yb, R' = Ph, n = 2; 5: Ln = Lu, R' = Ph, n = 2)が高収率で得られた。

これらの錯体, その中でも特にイットリウム錯体 1-3 は種々の一級および二級アミンのカルボジイミド R²N=C=NR¹ への触媒的付加反応の非常に優れた触媒前駆体として働き, 一連のグアニジン誘導体がほぼ定量的に得られた。芳香環上にシアノ基, アルキニル基やハロゲンが置換している基質にも適用可能であった。この触媒系では, 一級アミンと二級アミンの反応性に差があるため, 1,2,3,4-tetra-hydro-5-aminoisoquinoline と $iPrN=C=NiPr$ の反応は段階的に進行し, まず一級のアミノ基が反応してモノ(グアニジン)が選択的に生成し, 続いて環状二級アミノ基が反応してビス(グアニジン)が得られた。この反応は, 不要な副生成物が全く生成しない原子効率 100% の環境調和型反応である。

また, この反応の鍵中間体や真の触媒活性種と考えられるアミド錯体 $[Me_2Si(C_5Me_4)(NPh)\{Y(NR^1R^2)(thf)_2\}]$ ($NR^1R^2 = NEt_2, NHC_6H_4Br-4$) およびグアニネート錯体 $[Me_2Si(C_5Me_4)(NPh)\{Y\{iPrNC(NR^1R^2)(N_iPr)\}(thf)\}]$ ($NR^1R^2 = NEt_2, NHC_6H_4Br-4$) を単離し, X線結晶構造解析により構造を決定した。これらの錯体の反応性を調べた結果, グアニジンは, 希土類金属アルキル錯体とアミンの反応により生成したアミド種がカルボジイミドに求核付加し, 生成したグアニネート種がアミンのプロトンリシスを受けることにより生成すると考えられる。

(2) 有機金属錯体触媒を用いる新規有機合成反応の開発 (侯, 瀧本, 大石^{*3}, 李(峰)^{*1}, 宇佐美^{*2})

スカンジウム錯体 $[(C_5Me_4SiMe_3)Sc(CH_2SiMe_3)_2(thf)]/[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ 触媒系を用いるアルケンおよびアルキンの位置選択的カルボアミノ化反応について, 現在, 検討している。また, 塩化銅(I) / 塩化1,3-ビス(2,6-ジイソプロピルフェニル)イミダゾリニウム / カリウム *t*-ブトキシド触媒を用いる有機ボロン酸エステルのカルボニル化反応についても検討中である。

(3) 有機金属触媒を用いる有機光EL材料の開発および天然物合成 (侯, 坂本, 于^{*1})

希土類金属錯体触媒 $[(C_5Me_5)_2LaCH(SiMe_3)_2]$ を用いる1-アルキンの二量化反応を利用して得られる (*E*)-CPEY (CPEY = carbazole-substituted phenyl enyne) は, 単一成分でほぼ純粋な白色発光が可能な有機EL用発光分子であり, 単一の有機小分子によって純粋な白色発光を実現した初めての例である。そこで, 種々の有機金属触媒を用いて様々なカルバゾール誘導体の合成を試みた。また, 有機ルテニウム触媒によるオレフィンメタセシスを, オセアナピシドやバンクタールの合成に応用することを検討した。

3. 希土類金属多核錯体の合成, 反応性と計算化学研究

(1) イットリウムポリヒドリド錯体の金属ヒドリド結合へのエチレン挿入に対する計算化学研究 (侯)

金属ヒドリド結合へのアルケンの挿入は, 水素化反応や重合反応において重要な鍵反応である。このメカニズムに関しては計算化学的手法を用いた単核錯体の研究は数多く行われているが, 架橋したヒドリドを有する多核錯体の研究はこれまでほとんど行われていなかった。本年度はイットリウムポリヒドリド錯体 $[Me_3SiC_5Me_4)_4Y_4H_8]$ におけるイットリウム-ヒドリド結合へのエチレン挿入反応に対する理論研究を行った。このポリヒドリド錯体には架橋様式が異なる μ_4 -H が一つ, μ_3 -H が一つ, μ_2 -H が6つ存在する。 μ_4 -H は, 4核構造の中心に位置しているためエチレン挿入反応には関与しない。ONIOM(B3LYP:HF) という計算化学的手法を用いて μ_3 -H と μ_2 -H のエチレン挿入反応について検討した結果, μ_2 -H の挿入の方が速度論的に有利になり, μ_2 で架橋したエチル基を生成することが明らかになった。

(2) 計算化学による希土類ヒドリドクラスターの存在および構造予測 (侯)

単核のヒドリド化合物は実験および理論計算の面から詳細に研究されている。一方, ヒドリドクラスターは単核の化合物とは異なる物性の発現が期待されるが全く合成例がない。本年度は, Ln_3H_9 や Ln_4H_{12} などのヒドリドクラスターについて理論計算を行い, これらの存在および構造について予測を試みた。まず Ln_3H_9 について3種類の構造異性体を計算した結果, 環状の5配位構造がもっとも安定であることがわかった。予期せぬことに, 希土類元素の5d軌道とヒドリドの1s軌道の寄与により, 芳香族性を有することが示唆された。また Ln_4H_{12} については, 平面構造や鎖状構造に比べ四面体構造がもっとも安定であることが明らかとなった。単核の化合物 LnH_3 と比較して Ln_3H_9 や Ln_4H_{12} は, 103-204 Kcal/mol ほど安定であり, これらのヒドリドクラスターが存在していることを予測した。

(3) アニオン性ポリヒドリド錯体の合成と反応性 (侯, 西浦, 今野^{*1})

これまでに, カチオン性希土類金属ポリヒドリド錯体の合成に初めて成功し, この錯体がエチレン重合やスチレンのシンジオタクチック重合に非常に高い活性を示すだけでなく, 1,3-シクロヘキサジエンの重合に対しても非常に高い位置および立体選択性を示すことを見出している。本年度は, アニオン性希土類ポリヒドリド錯体 $[Li(thf)_4][Cp^*Ln_4H_9]$ ($Cp^* = C_5Me_4SiMe_3$) の合成に成功し, 現在, その構造と反応性について検討している。

(4) d-f混合金属ヒドリド錯体の合成と水素との反応性 (侯, 島^{*1})

希土類金属ポリヒドリド錯体とモリブデンヒドリド錯体を反応させることにより, d-f混合金属ヒドリド錯体の合成に成功した。この錯体は, 水素と可逆的に反応することが判明し, 現在, 実験および計算の両面からその詳細な反応機構について検討している。

(5) d-f異種複核錯体の合成 (侯, 鈴木, 中島^{*3})

d-f混合金属多核錯体を合成することを目的として, ホスフィノ基を含む置換基をもつシクロペンタジエン 1,2-(Ph₂P)₂-3-*t*BuC₅H₃ および (Ph₂PCH₂E)C₅R₄H (E = CH₂, SiMe₂; R = H, Me) を合成した。これらの配位子前駆体と希土類金属トリス(トリメチルシリル)錯体 $[Ln(CH_2SiMe_3)_3(thf)_n]$ あるいはトリス(σ -N,N'-ジメチルベンジル)錯体 $[Ln(CH_2C_6H_4NMe_2)_3]$ を反応させることによりおよび種々の後周期遷移金属錯体を反応させることにより, シクロペンタジエニル基が希土類金属に配位し, ホスフィノ基が後周期遷移金属に配位した d-f 異種複核錯体を合成し, その反応性および触媒活性について, 現在, 検討している。

*1 協力研究員, *2 研修生, *3 基礎科学特別研究員

Our research interests cover broad areas of organometallic chemistry, which include synthesis of new complexes having novel structures, development of more efficient, more selective catalysts for olefin polymerization and organic synthesis, and exploration of new chemical transformation processes by use of organometallic compounds. Much of our work lies at the interfaces between inorganic, organic, polymer and material chemistries. Researchers in this laboratory have access to the state-of-the-art inert atmosphere workstations and other modern facilities for organometallic and related researches.

1. New single-site catalysts for regio- and stereospecific olefin polymerization and copolymerization

(1) Cationic scandium aminobenzyl complexes. Synthesis, structure and unprecedented catalysis of copolymerization of 1-hexene and dicyclopentadiene

The scandium complexes bearing mono(cyclopentadienyl) ligands, $[\text{Cp}'\text{Sc}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}o)_2]$ ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3, \text{C}_5\text{Me}_5, \text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$), can be easily prepared by reaction of the tris(aminobenzyl) scandium complexes, $[\text{Sc}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}o)_3]$, with the corresponding cyclopentadiene ligands. Because of the intramolecular coordination of the amino group, external Lewis bases (such as THF) are not required for the stabilization of the highly Lewis-acidic metal center. This has enabled the isolation and structural characterization of the THF-free cationic aminobenzyl-scandium complex $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}o)(\kappa^2\text{-}C_6\text{F}_5)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$, the first example of an external-Lewis-base-free cationic half-sandwich rare earth metal hydrocarbyl complex. More remarkably, the aminobenzyl group in the cationic complex, even though in a chelating form, is active enough to initiate the polymerization of a variety of olefins such as ethylene, 1-hexene, styrene, norbornene and dicyclopentadiene (DCPD). Because of the absence of an external Lewis base and the sufficient activity of the benzyl unit, the cationic complex or $[\text{Cp}'\text{Sc}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}o)_2]/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ showed unprecedented catalytic activity for the copolymerization of 1-hexene with DCPD to afford the copolymer materials with a wide range of 1-hexene contents (32–70 mol %) unavailable previously.

(2) Synthesis, Characterization, and Reactivity of Mono(phospholy)lanthanoid(III) Bis(dimethylaminobenzyl) Complexes
Monocyclopentadienyl rare earth metal complexes have recently attracted growing interest due to their high potential in organic transformations and polymerization catalysis, however, no study has been reported on the influence of heteroatom-containing cyclopentadienyl ligands on the olefin polymerization activity of half-sandwich rare earth metal complexes. Reaction of YCl_3 or $\text{SmI}_3(\text{THF})_{3.5}$ with 1 equiv of 2,5-di-*tert*-butyl-3,4-dimethylphospholide potassium $[\text{K}(\text{Dtp})]$ in THF followed by reaction with 2 equiv of *o*-dimethylaminobenzylpotassium $[\text{K}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}o)]$ afforded the solvent-free mono(phospholy) rare earth metal bis(benzyl) complexes $[(\text{Dtp})\text{Ln}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}o)_2]$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sm}$). The Sc analogue could not be obtained under these conditions, as the reaction between $\text{K}(\text{Dtp})$ and ScCl_3 in THF led to the THF-ring-opened product $[\{\text{Sc}[\mu\text{-O}(\text{CH}_2)_4(\text{Dtp})]\text{Cl}_2(\text{THF})_2\}_2]$. Replacing THF by a mixture of toluene/pyridine gave $[(\text{Dtp})\text{ScCl}_2(\text{pyridine})]$, which on further reaction with $[\text{K}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}o)]$ in toluene afforded $[(\text{Dtp})\text{Sc}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}o)_2]$, which could also be obtained from the reaction between the protonated Dtp-H and $[\text{Sc}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}o)_3]$ in toluene. These Dtp-ligated complexes constitute the first examples of catalytically active mono(phospholy)-ligated rare earth metal bis(hydrocarbyl) complexes. The Sc and Y complexes showed high activity for the syndiospecific polymerization of styrene when treated with 1 equiv of $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, although Sm complex did not show any activity.

(3) Synthesis and reactivity of novel rare earth metal bis(alkyl) complexes
Bis(cyclopentadiene), $\{(2,3,4,5\text{-Me}_4\text{C}_5\text{H})\text{SiMe}_2\text{CH}_2\}_2$, phosphino group(s)-substituted cyclopentadiene, 1,2-(Ph_2P)₂-3-*t*Bu C_5H_3 and ($\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{E}$) $\text{C}_5\text{R}_4\text{H}$ ($\text{E} = \text{CH}_2, \text{SiMe}_2; \text{R} = \text{H}, \text{Me}$), and pyrrole, 2,5-*t*Bu $_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{NH})$, reacted with $[\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_n]$ or $[\text{Ln}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}o)_3]$ to give the corresponding bis(trimethylsilyl) or bis($\sigma\text{-N,N'$ -dimethylaminobenzyl) complexes. The novel polymerization by using these complexes and the synthesis of new polymers are investigated.

(4) Regio- and stereoselective polymerization catalyzed by rare earth metal bis(alkyl) complexes
The regio- and stereoselective polymerization of isoprene catalyzed by benzamidinate complex, $\{[(3,5\text{-R}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N})_2\text{CPh}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})]\}$ ($\text{R} = \text{iPr}, \text{Ph}$), and 2-phosphinoethylcyclopentadienyl complex, $\{[(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2)\text{C}_5\text{Me}_4]\text{Ln}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}o)_2]\}$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Er}, \text{Lu}$) are investigated. Scandium-catalyzed syndiospecific copolymerizations of styrene with isoprene and with lactone are also investigated.

2. New organometallic catalysts for efficient organic synthesis

(1) Catalytic Addition of Amine N-H Bonds to Carbodiimides by Half-Sandwich Rare Earth Metal Complexes: Efficient Synthesis of Substituted Guanidines through Amine Protonolysis of Rare Earth Metal Guanidates
Reaction of $[\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Yb}, \text{and Lu}$) with one equivalent of $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})\text{NHR}'$ ($\text{R}' = \text{Ph}, 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2, \text{iBu}$) affords straightforwardly the corresponding half-sandwich rare-earth metal alkyl complexes $\{[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{NR}')]\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{thf})_n\}$ (**1**: $\text{Ln} = \text{Y}, \text{R}' = \text{Ph}, n = 2$; **2**: $\text{Ln} = \text{Y}, \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-}2,4,6, n = 1$; **3**: $\text{Ln} = \text{Y}, \text{R}' = \text{iBu}, n = 1$; **4**: $\text{Ln} = \text{Yb}, \text{R}' = \text{Ph}, n = 2$; **5**: $\text{Ln} = \text{Lu}, \text{R}' = \text{Ph}, n = 2$) in high yields. These complexes, especially the yttrium complexes **1-3**, serve as excellent catalyst precursors for the catalytic addition of various primary and secondary amines to carbodiimides, efficiently yielding a series of guanidine derivatives with a wide range of substituents on the nitrogen atoms. Functional groups such as $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{C}\equiv\text{CH}$, and aromatic C-X ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) bonds can survive the catalytic reaction conditions. A primary amino group can be distinguished from a secondary one by the catalyst system, and therefore, the reaction of 1,2,3,4-tetrahydro-5-aminoisoquinoline with $\text{iPrN}=\text{C}=\text{N}/\text{iPr}$ can be achieved stepwise first at the primary amino group to selectively give the monoguanidine, and then at the cyclic secondary amino unit to give the biguanidine. Some key reaction intermediates or true catalyst species, such as the amido complexes $[\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{NPh})\text{Y}(\text{NR}'\text{R}^2)(\text{thf})_2\}]$ ($\text{NR}'\text{R}^2 = \text{NEt}_2, \text{NHC}_6\text{H}_4\text{Br-}4$) and the guanidinate complexes $[\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{NPh})\text{Y}\{\text{iPrNC}(\text{NR}'\text{R}^2)(\text{N}/\text{iPr})\}(\text{thf})\}]$ ($\text{NR}'\text{R}^2 = \text{NEt}_2, \text{NHC}_6\text{H}_4\text{Br-}4$) have been isolated and structurally characterized. Reactivity studies on these complexes suggest that the present catalytic formation of a guanidine compound proceeds mechanistically through nucleophilic addition of an amido species, formed by acid-base reaction between a rare-earth metal alkyl bond and an amine N-H bond, to a carbodiimide,

followed by amine protonolysis of the resultant guanidinate species.

(2) Development of novel organic syntheses catalyzed by organometallic complexes

The regio- and stereoselective carboaluminations of alkenes and alkynes catalyzed by $[(C_5Me_4SiMe_3)Sc(CH_2SiMe_3)_2(thf)]/[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ were determined. The carbonylation of organoboronic esters catalyzed by $CuCl(I)/1,3$ - (2,6-diisopropylphenyl)imidazolium chloride/ $tBuOK$ is in progress.

(3) Syntheses of novel organic light-emitting materials and natural products

(*E*)-CPEY (CPEY = carbazole-substituted phenyl enyne), which was obtained by using organolanthanide catalyst, $(C_5Me_5)_2LaCH(SiMe_3)_2$, can act as an excellent single-emitting component for WOLEDs (white organic light-emitting devices). This is the purest white emission with high luminescence and high efficiency ever reported for a single-emitting component WOLED. So, some carbazole derivatives were synthesized. On the other hand, syntheses of oceanapiside and punctatol were attempted by the olefin metathesis reaction catalyzed by organoruthenium complex.

3. Synthesis, reactivity, and computational study of rare earth metal complexes

(1) Computational study of ethylene insertion into the metal-hydrogen bond of the yttrium polyhydrido complex

The insertion of ethylene into a Y-H bond of the tetranuclear yttrium polyhydride complex $(\eta^5-C_5H_4SiH_3)_4Y_4H_8$, a model of $(\eta^5-C_5Me_4SiMe_3)_4Y_4H_8$, which possesses one μ_4 -H, one μ_3 -H, and six μ_2 -H atoms, was computationally investigated by the method of two-layer ONIOM (B3LYP:HF). It was found that the enthalpy barrier for the μ_3 -H migratory insertion (15.3 kcal/mol) is higher than that for μ_2 -H migratory insertion (10.9 kcal/mol). Both μ_2 -H and μ_3 -H migratory insertion reactions lead to a structurally and hence energetically identical insertion product, in which the resulting ethyl group adopts a μ_2 -H bridging structure. These results suggest that the μ_2 -H migratory insertion reaction pathway is kinetically preferable.

(2) Prediction of lanthanide(III) hydride clusters L_nH_3n ($L_n = La, Gd, \text{ and } Lu; n = 3 \text{ and } 4$)

The binary lanthanide hydride clusters L_nH_9 and L_nH_{12} ($L_n = La, Gd, \text{ and } Lu$) were predicted theoretically to exist, their formation being thermodynamically favorable. They make a link between the widely studied small molecules and bulk solids of binary lanthanide hydrides. The cyclic pentacoordinated L_nH_9 was unexpectedly found to have significant aromaticity.

(3) Synthesis and reactivity of anionic rare-earth hydride clusters

The cationic polyhydrido complexes, $[(Cp^*Y)_4H_7(thf)_n][B(C_6F_5)_4]$ ($n = 0, 1$), were synthesized, which are the first cationic rare-earth hydride complexes and showed not only very high activity for the polymerization of ethylene and syndiospecific polymerization of styrene but also excellent regio- and stereoselectivity for the polymerization of 1,3-cyclohexadiene. The cationic polyhydrido complex, $[Li(thf)_4][(Cp^*Ln)_4H_9]$ ($Cp^* = C_5Me_4SiMe_3$), has been synthesized and studies on the structure and the reactivity of the anionic rare-earth hydride clusters are in progress.

(4) Synthesis and reactivity with hydrogen of d-f mixed metal polyhydride clusters

On the other hand, the reaction of yttrium polyhydride complex $(\eta^5-C_5H_4SiH_3)_4Y_4H_8$ with Mo hydride complex gave the corresponding d-f mixed polyhydride complex, which shows reversible uptake/release of hydrogen gas. The detail reaction mechanism is investigated from both experimental and theoretical approach.

(5) Synthesis and reactivity of d-f heterodimetallic complexes

Phosphino group(s)-substituted cyclopentadiene, 1,2-(Ph_2P)₂-3- $tBuC_5H_3$ and (Ph_2PCH_2E)/ C_5R_4H ($E = CH_2, SiMe_2; R = H, Me$), were synthesized in order to synthesize d-f mixed multimetallic complexes. The reactions of these ligand precursors with $[Ln(CH_2SiMe_3)_3(thf)_n]$ or $[Ln(CH_2C_6H_4NMe_2-o)_3]$ and a variety of late transition metal complexes gave the corresponding heterobimetallic complexes, in which the cyclopentadienyl group coordinated to rare earth metal and the phosphino group coordinated to late transition metal. The reactivity and catalytic activity of these bimetallic complexes are investigated.

Staff

Head

Dr. Zhaomin HOU

Members

Dr. Yasuharu SAKAMOTO

Dr. Toshiaki SUZUKI

Dr. Masanori TAKIMOTO

Dr. Masayoshi NISHIURA

Dr. Takeshi OHISHI*¹

Dr. Yumiko NAKAJIMA*¹

Dr. Takanori SHIMA*¹

Dr. Lixin ZHANG*²

Dr. Xiaofang LI*²

Dr. Wenxiong ZHANG*²

Dr. Hao ZHANG*²

Dr. Yosuke KONNO*²

Dr. Feng LI*²

Dr. Qian CHEN*²

Dr. Zhen-Tao YU*²

Dr. Haiyu WANG*²

Ms. Mayumi NISHIYAMA*³

Ms. Jianfeng HU*³

*¹ Special Postdoctoral Researcher *² Contract Researcher *³ Contract Technical Assistant

Trainees

Mr. Tomohiro MASHIKO (Fac. Sci., Saitama Univ.)

Ms. Saori USAMI (Fac. Sci., KITASATO Univ.)

Mr. Xiaofeng HUANG (Col. Chem. & Chem. Eng., Lanzhou Univ.)