

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

主任研究員 侯 召民 (工博)
HOU, Zhaomin (Ph.D)



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：

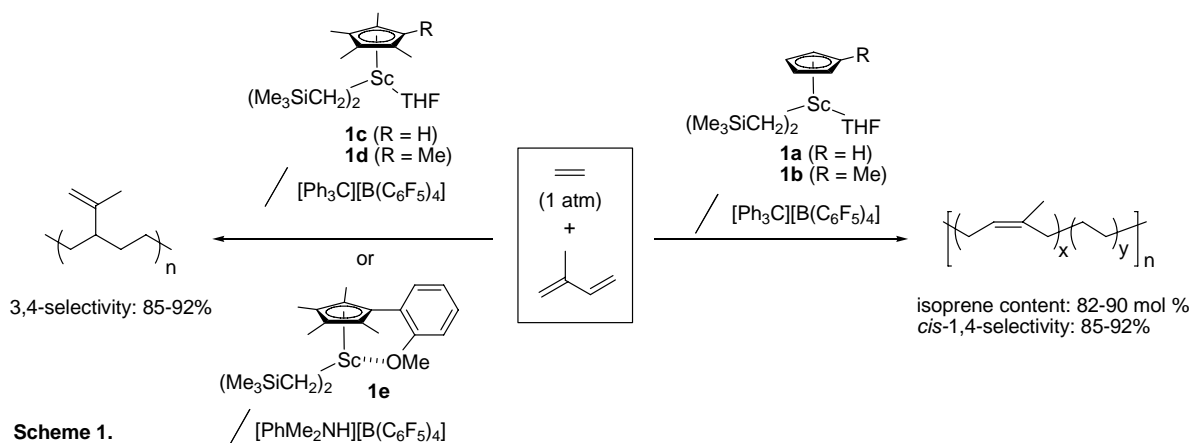
有機金属化学、錯体化学、有機金属触媒、分子触媒、有機合成、高分子合成、多成分共重合、希土類金属、ポリヒドリドクラスター、d-f 混合多核金属錯体、燐光発光材料、有機 EL デバイス

研究概要

触媒の開発を進めている。特に我々は、スカンジウムやイットリウム及びランタノイド15元素からなる希土類金属錯体触媒の開発を中心に研究を行っている。希土類金属は従来触媒として広く用いられてきた後周期遷移金属や四族遷移金属とは異なる興味深い性質を持つが、他の金属元素に比べ研究が立ち遅れており、基礎化学的にも興味深い研究対象である。我々は、新しい希土類錯体の設計、合成、構造解析や、触媒活性などを研究し、従来の触媒では実現困難な新しい物質変換プロセスや、より効率的かつ選択的な重合反応・有機合成反応の開発、および、それらを利用した機能性材料の創製まで一貫して、幅広い研究を展開している。また、従来にない全く新しい触媒機能の実現を目指し複数の希土類金属中心を持つ多核希土類錯体や、特異な協同効果を持つと期待される希土類と後周期遷移金属等とを組み合わせた異種多核錯体などの研究も進めている。さらに、二酸化炭素などの不活性小分子や不活性結合の活性化などを利用した物質変換反応の開発を目指し、未利用資源の有効活用も視野に入れて研究を進めている。

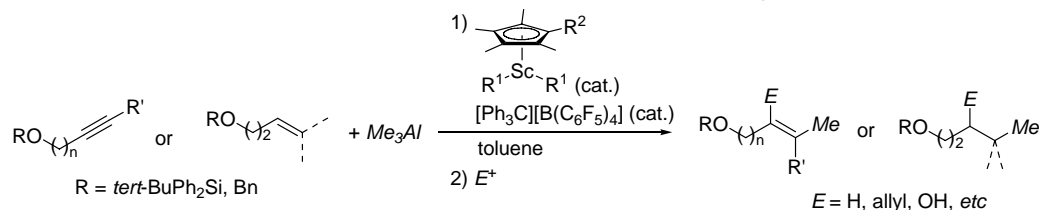
1 .高機能ポリマーの創製を目指した新規精密重合触媒の開発 (侯、西浦、李、張(浩)、王(海)、潘、張(坤)、黄、郭)

当研究室では、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、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ビスアルキル錯体を合成し、その共重合活性を詳細に検討した。その結果、イソブレンとエチレンの共重合反応において、立体的に小さい配位子を持つハーフサンドイッチ型スカンジウム錯体 1a または 1b と助触媒 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ を組み合わせた触媒系がイソブレンとエチレンのランダム共重合反応に高い触媒活性を示すことを見いだした (Scheme 1, 右)。1 気圧のエチレン雰囲気下に得られた共重合体中のイソブレン含有率は 82-90 mol % と高く、そのポリイソブレンブロックの立体構造も *cis*-1,4-の割合が 85-92% を占め、位置および立体特異性が非常に高い。この共重合反応は、*cis*-1,4-選択性の高いイソブレン - エチレンランダム共重合を実現した初めての例である。これらの共重合反応で得られた生成物は溶媒可溶性のエラストマーとしての性質を示し、分子量分布も狭く ($M_w/M_n = 1.1-1.4$) 新たな高分子材料として期待される。一方、より立体的に高い配位子を持つハーフサンドイッチ型スカンジウムビスアルキル錯体 1c-1e を助触媒 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ あるいは $[\text{PhMe}_2\text{NH}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ と組み合わせた触媒系を用いることで、エチレンとイソブレンの共重合反応をほぼ完璧な交互重合選択性で進行させることができた (Scheme 1, 左)。本反応で得られた共重合体中のイソブレンブロックのマイクロ構造は高選択的に 3,4-配置に制御されており (3,4-選択性 68-82%) 本反応はエチレンとイソブレンの選択的交互共重合反応の初めての例である。本重合反応で得られた生成物は、共重合体中の二重結合に様々な官能基を導入できるため、新しい高機能性材料としても期待される。



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 (侯、瀧本、西浦、大石、小山田、張(亮)、关、王(嘉)、宇佐美)

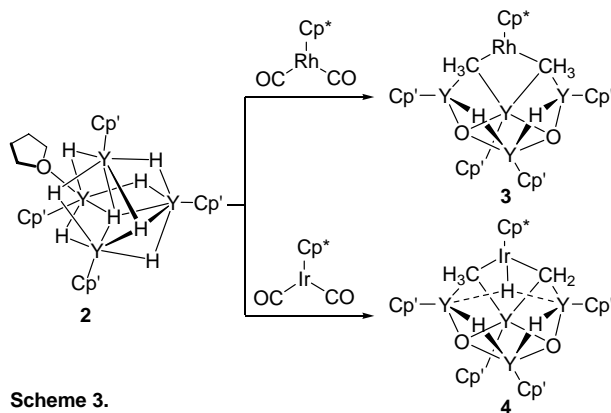
目的物のみを高効率・高選択的に合成可能な有機合成反応の開発を目指して、当研究室で独自に開発した希土類錯体を触媒とする新規反応の研究を行っている。本年度は、ハーフサンドイッチ型スカンジウムビスアルキル錯体と助触媒 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ を組み合わせた反応系が分子内にエーテル性酸素官能基を持つ非対称内部アルキンおよびアルケンの位置選択的メチルアルミ化反応の優れた触媒となることを見出した(Scheme 2)。本反応の位置選択性は、基質のエーテル性酸素官能基の配位効果によると推測されるが、TBDPSのような非常に高い保護基の利用も可能である。また、本 Sc 触媒系による位置選択性は本系に特有であり、従来同種の反応に広く用いられてきた Zr 触媒ではできない。



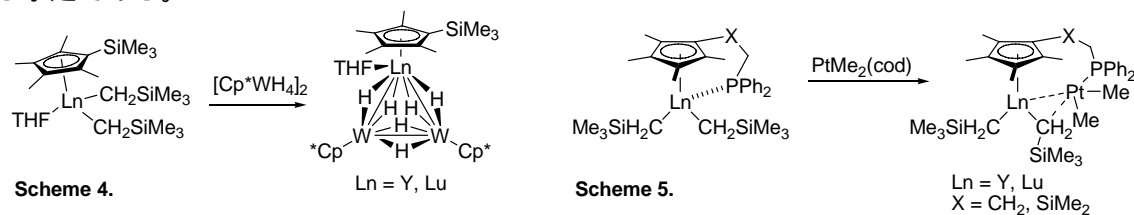
一方、二酸化炭素の固定と C 1 資源としての有効利用は地球温暖化ガスの削減にも繋がる極めて重要な課題であり、当研究室においても、二酸化炭素を炭素源とする銅触媒によるアルケニルおよびアリアルホウ素エステルのカルボン酸への変換反応を報告している。本年度は、この触媒系において、9-BBN (9-borabicyclo[3.3.1]nonane)によるアルケンのヒドロホウ素化反応で得られたアルキルホウ素化合物を原料として用いると、アルケン由来のアルキル基のみが β -水素脱離を伴うことなく二酸化炭素によりカルボキシル化され、対応するアルキルカルボン酸が選択的に得られることを見いだした。現在、基質の適用範囲などについてさらに検討を進めている。

3. 多核希土類金属錯体の合成、構造と反応性 (侯、西浦、島、今野、程)

当研究室では、希土類ポリヒドリド錯体を中心とする多核希土類錯体の構造や反応性に関する研究を行っている。本年度の研究において、四核ヒドリドクラスター 2 にカルボニル(一酸化炭素)配位子を持つd-ブロック遷移金属錯体 $\text{Cp}^*\text{M}(\text{CO})_2$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$)を反応させると、d-ブロック遷移金属錯体上のカルボニル配位子の多段階還元反応が進行することを見いだした。本反応で生成した新規錯体の構造はすべて単結晶X線構造解析によって決定され、錯体 2 と $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{CO})_2$ との反応では、Y/Rh異種金属混合型のジメチル/ジオキソクラスター 3 が生成し、 $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})_2$ との反応では、メチル/カルベン/ジ



オキソクラスター4が生成していることを明らかとした。本結果は、新たな希土類異種金属混合型クラスターの合成法に留まらず、一酸化炭素の選択的還元触媒の開発にもつながりうる重要な知見である。さらに、本年度は、ハーフサンドイッチ型希土類錯体とd-ブロック遷移金属ヒドリド錯体の反応による、d-f異種金属混合型ポリヒドリドクラスターの合成や (Scheme 4)、配位性ホスフィン側鎖を持つCp配位子を利用した希土類/Pt二核錯体の合成も行った (Scheme 5)。これら希土類金属とd-ブロック遷移金属を有する異種金属錯体は、金属間の協同効果が期待される興味深い錯体であり、その反応性などについてさらに研究を進める予定である。



4. 有機金属化学を基盤とする新規機能性材料の開発 (侯、西浦、瀧本、Rai)

燐光性有機EL材料は蛍光性有機EL材料に比較し、原理的に高い発光効率を実現しうることから注目されている。しかし一般に、燐光性材料は分子間相互作用による自己消光を起こしやすく、所定の発光特性を得るためにデバイス作成時においてはその濃度を精密に制御することが必要という課題があり、濃度依存性の少ない燐光性有機EL材料の開発が望まれていた。

当研究室では、本年度の研究において、従来希土類錯体触媒用として開発を進めてきたアミジナート配位子を、燐光性有機金属錯体へと組み込むことを検討した。

その結果、燐光性材料として興味深い性質を持つ、Irアミジナート錯体5、6の合成に成功した (Figure 1)。錯体5、6はともに単独の固体(フィルム)状態にて強い光励起発光を示し(錯体5は緑色、錯体6は赤色)、固体状態においても分子間相互作用による自己消光が非常に少ないことがわかった。更に、錯体5および6をCPB (4,4'-N,N-dicarbazoylbiphenyl) にドーピングしたものを発光層とした有機ELデバイスでは、発光効率や発光スペクトルなどの特性はCPB中の錯体5、6の濃度にはほとんど依存せず、また錯体5、6を単独で用いて発光層を構成可能であることも明らかとした。このような錯体5、6の特性は嵩高いアミジナート配位子によって分子間相互作用が強く抑制されていることに起因すると考えられる。今後、様々な配位子を持つ類縁錯体を合成し、さらなる効率化や青色発光の実現等を目指す。

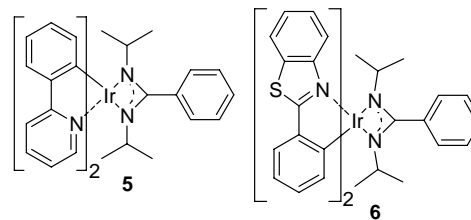


Figure 1.

Key Sentence :

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 Word :

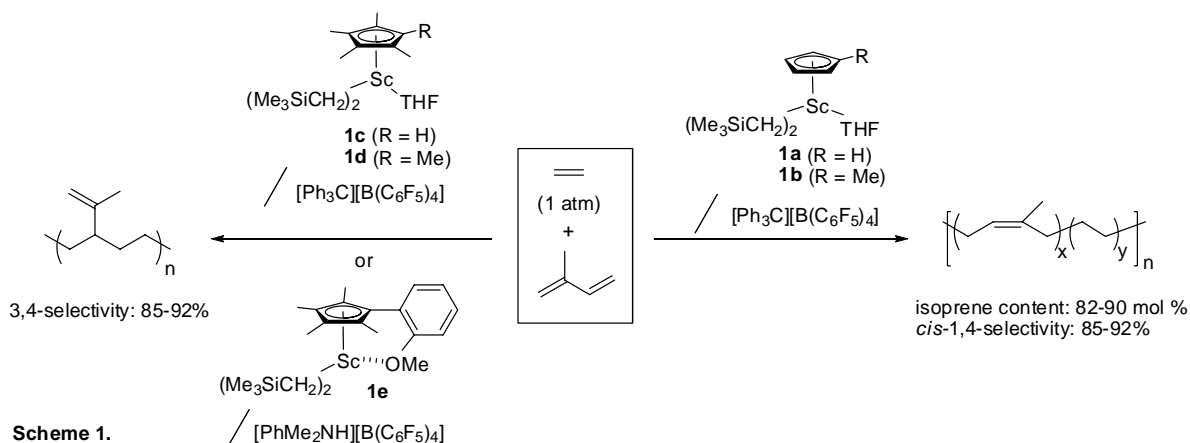
organometallic chemistry, coordination chemistry, organometallic catalyst, molecular catalysis, organic synthesis, polymer synthesis, multi-component copolymerization, rare earth metal, polyhydride cluster, d-f heterometallics, phosphorescent materials, organic EL device

Outline

The main objective of our research is to develop new generations of molecular catalysts. Novel catalysts can facilitate novel reactions that have been previously considered impossible, lead to more efficient, selective chemical transformations, and can also help us to make innovative functional materials that can not be made 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.

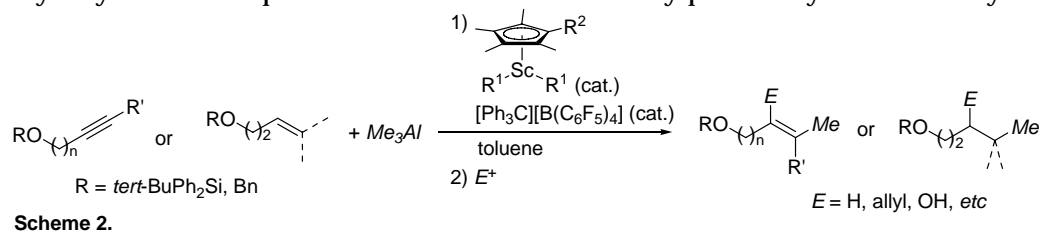
1. New single-site catalysts for regio- and stereospecific olefin polymerization and copolymerization (Hou, Nishiura, Li, H. Zhang, H. Wang, K. Zhang, Pan, Huang, Guo)

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. Recently, we have found that a combination of a half-sandwich scandium complex 1a or 1b, having a relatively smaller ancillary cyclopentadienyl ligand, with $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ can serve as an excellent catalyst system for the copolymerization of ethylene and isoprene (Scheme 1, right). The copolymerization proceeds in highly regio- and stereoselective manners to give the corresponding random copolymers with high isoprene contents (82~90 mol %) and predominant *cis*-1,4-structures (up to 92%) in narrow molecular weight distribution ($M_w/M_n = 1.1-1.4$). This is the first example of highly *cis*-1,4-specific isoprene-ethylene random copolymerization. The copolymers obtained by this novel system are elastomers which are soluble in common solvents without any gelation and could serve as promising new polymer materials. In contrast, the copolymerization of isoprene and ethylene by a combination of a half-sandwich scandium complex 1b -1e, having a relatively bulky ancillary cyclopentadienyl ligand, with a borate compound such as $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ or $[\text{PhMe}_2\text{NH}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ produced, for the first time, almost perfect alternative isoprene-ethylene copolymers (Scheme 1, left). The resulting copolymers have high molecular weights and narrow molecular weight distributions (M_n up to 4.6×10^5 , $M_w/M_n = 1.1-1.8$) with high 3,4-configurations (68-82%).



2. New organometallic catalysts for efficient organic synthesis (Hou, Takimoto, Nishiura, Ohishi, Oyamada, J. Wang, L. Zhang, Guan, Usami)

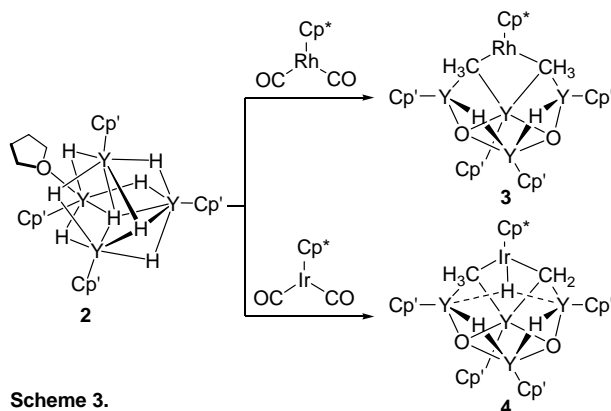
We have also focused our efforts on developing new, efficient, and selective catalytic methods for organic synthesis using our rare earth complexes. Recently, we have found that a combination of the half-sandwich scandium complex with $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ can serve as a highly effective catalyst system for the regio- and stereoselective methylalumination of internal alkynes and alkenes having an ether tether group (Scheme 2). As the ether protecting group, even a bulky TBDPS group could be used without loss of the selectivity. In the present system, oxygen atom in the tether seemed to play an important role, possibly through its coordination to the metal center. The regioselectivity demonstrated by the Sc catalyst system is unique and could not be achieved by previously known catalysts.



The use of carbon dioxide (CO_2) as a C1 building block for chemical synthesis is of much importance and interest, not only because of the value of the products but also because of its potential contribution to the reduction of the greenhouse gas. In the course of our previous studies, we have reported the copper(I)-catalyzed carboxylation of alkenyl- and arylboronic esters under an atmosphere of CO_2 . Recently, we have found that a similar Cu-catalyst system could efficiently work for carboxylation of alkylboranes which could be easily prepared by hydroboration of alkenes with 9-BBN (9-borabicyclo[3.3.1]nonane). The catalytic carboxylation reaction with CO_2 proceeds under mild conditions without β -elimination of alkyl group, to give the corresponding alkyl carboxylic acids in high yields. Further studies on catalytic fixation of CO_2 with other substrates are under progress.

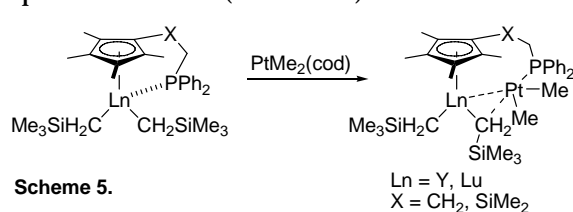
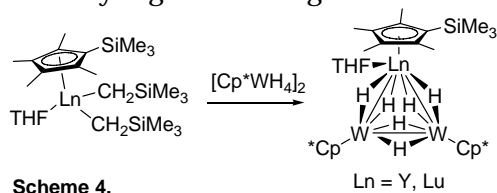
3. Syntheses, structures, and reactivity of multimetallic rare earth metal complexes (Hou, Nishiura, Shima, Konno, Cheng)

As a part of our studies on novel polynuclear rare earth metal polyhydride complexes, we have recently found that treatment of the tetranuclear yttrium hydride cluster **2** with transition metal carbonyl complexes $\text{Cp}^*\text{M}(\text{CO})_2$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) yielded novel d-f heteropolymetallic clusters with stepwise and selective reduction of $\text{C}\equiv\text{O}$ triple bonds of the carbonyl ligands in the transition metal complexes (Scheme 3). By X-ray



diffraction studies, it was revealed that the reaction of **2** with $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{CO})_2$ afforded the Y/Rh-heterometallic dimethyl-dihydrido-dioxo cluster **3**, on the other hand, the similar reaction of **2** with $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})_2$ gave the monomethyl monocarbene cluster **4**. These reactions not only afford a new series of heterometallic complexes bearing a robust polynuclear skeleton, but also provide clues for the design of new homogeneous catalysts for selective reduction of CO to hydrocarbons.

We have also achieved the synthesis of d-f heterometallic polyhydride clusters by the reaction of half-sandwich rare earth metal dialkyl complexes with transition metal hydride complexes (Scheme 4) and the synthesis of the heterobimetallic platinum-rare earth metal alkyl complexes by use of cyclopentadienyl ligands having a coordinative phosphine side arm (Scheme 5).



4. Development of novel functional materials on the basis of organometallic chemistry (Hou, Nishiura, Takimoto, Rai)

Organic light-emitting device (OLEDs) using phosphorescent metal complexes as emitting materials have received much current attention because their emission efficiency is higher than that of the fluorescent compounds. However, phosphorescent OLEDs are usually fabricated by doping the emitters into a host matrix in a rather low and narrow concentration range because of luminescence self-quenching of neat phosphorescent dopants by intermolecular interactions. To avoid such difficulties in management of the doping process, many efforts have been devoted to the development of phosphorescent OLEDs with non-doped layers or higher dopant concentrations. Recently, we have synthesized iridium amidinate complexes **5** and **6** having unique properties as phosphorescent emitting materials for OLEDs (Figure 1). The neat thin film of complex **5** or **6** displayed strong photoluminescence in the air (complex **5**: green color emission, complex **6**: red color emission), with almost no luminescence self-quenching in the solid state.

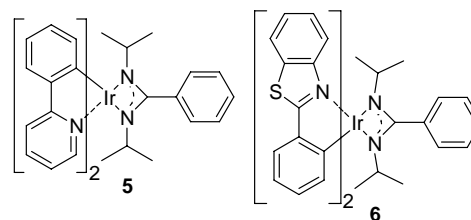


Figure 1.

Such unique properties of **5** and **6** would be partially due to the steric effect of the bulky amidinate ligand, which prevents strong intermolecular interactions. Moreover, the electroluminescence properties of the fabricated devices using complex **5** or **6** as an emitting dopant in CPB (4,4'-N,N-dicarbazoylbiphenyl) were almost independent on the doping concentration. Indeed, highly efficient OLED could be fabricated by using neat complex **5** or **6** as an emitting layer without any host matrix.

Principal Investigator

侯 召民 Zhaomin Hou

張 文雄

Wenxiong Zhang

Research Staff

西浦 正芳 Masayoshi Nishiura

瀧本 真徳 Masanori Takimoto

島 隆則 Takanori Shima

小山田 重蔵 Juzo Oyamada

程 建华 Jianhua Cheng

大石 健 Takeshi Ohishi

王 海玉 Haiyu Wang

潘 莉 Li Pan

李世輝 Shihui Li

張 坤玉 Kunyu Zhang

王 嘉瑞 Jiarui Wang

关 冰涛 Bingtao Guan

今野 陽介 Yosuke Konno

張 浩 Hao Zhang

Students

宇佐美 沙織 Saori Usami

黄 肖鋒 Xiaofeng Huang

郭 方 Fang Guo

Virendra Rai

Assistant and Part-timer

宇佐美 沙織 Saori Usami

黄 肖鋒 Xiaofeng Huang

郭 方 Fang Guo

Virendra Rai

Visiting Members

張 亮 Liang Zhang

席 振峰 Zhenfeng Xi

西井 圭 Kei Nishii

鈴木 俊彰 Toshiaki Suzuki