

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、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、りん光発光材料、有機 EL デバイス

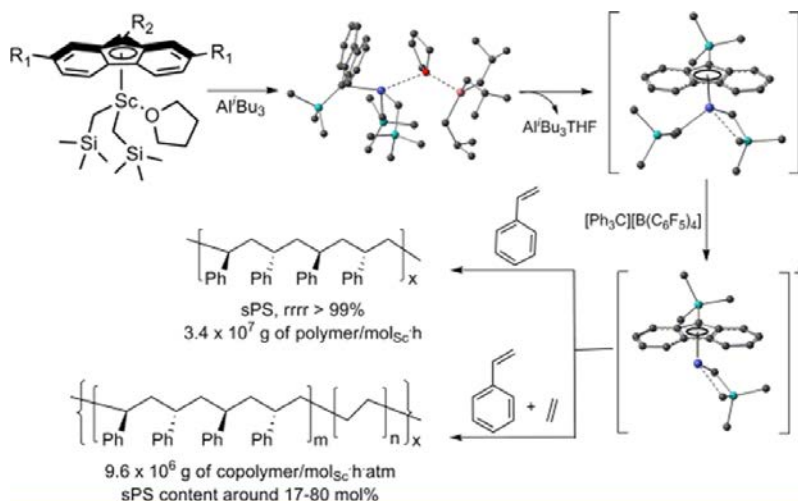
研究概要

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、二酸化炭素などの不活性小分子や不活性結合の活性化と有効利用を含め、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、張(紅)、王、山本)

本研究では、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、様々なフルオレニル配位子(Flu)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 $[(\text{Flu})\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})]$ (Flu = C_{13}H_9 , $2,7\text{-}^i\text{Bu}_2\text{C}_{13}\text{H}_7$, $9\text{-SiMe}_3\text{C}_{13}\text{H}_8$, $2,7\text{-}^i\text{Bu}_2\text{-}9\text{-SiMe}_3\text{C}_{13}\text{H}_6$) を合成するとともに、これらを用いて、スチレンの重合及びスチレンとエチレンの共重合について詳細に検討した (Scheme 1)。その結果、ジアルキル錯体 $[(\text{Flu})\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})]$ と $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ の反応によって生成するカチオン性スカンジウムアルキル触媒は、以前我々が開発した $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})]$ から生成するカチオン性スカンジウムアルキル触媒と比較して、触媒活性は低かったものの、スチレンのシンジオ選択性はほぼ同等の高い選択性を示した。さらにジアルキル錯体 $[(\text{Flu})\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})]$ と $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ からなる触媒系に大過剰量のトリイソブチルアルミ(Al^iBu_3)を添加した三元系触媒では、高い立体選択性を保持したまま触媒活性が劇的に向上することが明らかになった。この Al^iBu_3 の効果を明らかにするためにDFT計算により触媒活性化の機構を検討した結果、まず Al^iBu_3 が錯体に配位したTHF

Scheme 1

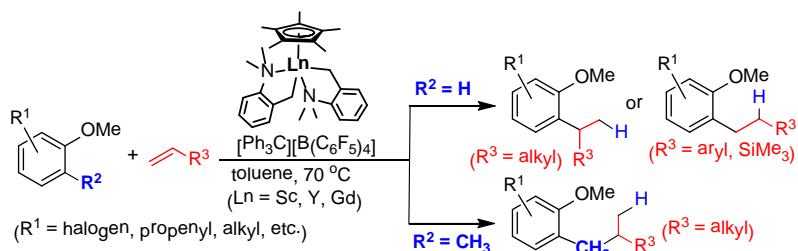


を引き抜き、続いて $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ との反応により金属周りの立体障害が少ないTHFフリーのカチオン性アルキル活性種が生成していることが示唆されている。このような三元系触媒は広く研究がおこなわれているが、DFT計算によりトリイソブチルアルミの効果や活性化の過程を調査した例は限られており、今後、精密オレフィン重合触媒の開発において重要な知見を与えると期待される。

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、小山田、川合、根本、張(亮)、关、宋)

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、我々はこれまでにアニソール類のオルト-シリル化反応やピリジン類のオルト-アルキル化反応を開発してきた。本年度は、希土類触媒を用いてアニソール類の位置選択的C-Hアルキル化反応を検討した。その結果、ハーフサンドイッチ型希土類ジアルキル錯体 $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ln}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}o)_2]$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Gd}$)と $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ より調製したカチオン性希土類アルキル錯体を触媒に用いると、触媒がアニソール誘導体のメトキシ基へ配位することにより芳香環のオルト位C-H結合が位置選択的に活性化され、次いでオレフィン挿入反応によりアルキル化が起こることを見いだした(Scheme 2)。アニソールを反応させるとオルト選択的にアルキル化が起こり、一方のオルト位のC-H結合のみがアルキル化されたアニソールが得られた。これは、アニソールをオルト選択的にアルキル化した最初の例である。本反応はスチレン誘導体や α -オレフィンを含む様々なオレフィンに適用でき、オレフィンの挿入も位置選択的に進行した。また、ハロゲンや二重結合を含むアリル置換アニソール誘導体にも適用することができた。一方、アニソールのオルト位にメチル基を持つ、2-メチルアニソールを用いると、芳香族C-H結合の代わりに、オルト位のベンジルC-H結合で選択的にアルキル化が進行することがわかった。2,4,6-トリメチルアニソールも同様に反応し、パラ位のメチル基は反応せずにオルト位のみが選択的にアルキル化されることから、この場合にもメトキシ基への配位が重要であることがわかる。現在、本触媒系のC-Hアルキル化における適用範囲拡大や応用などについてさらに検討を進めている。

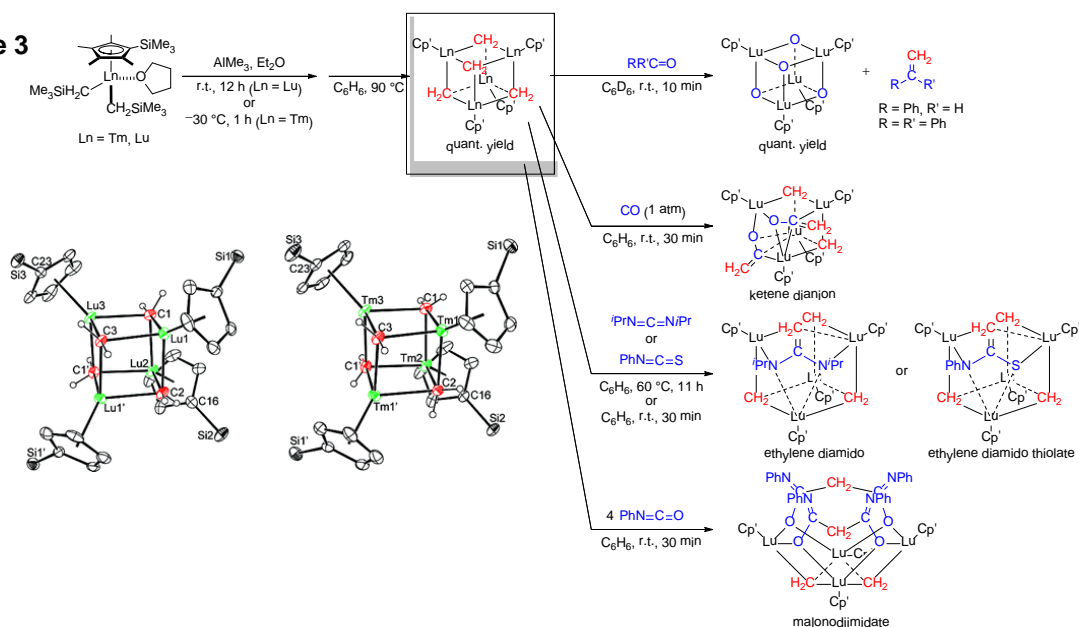
Scheme 2



3. 多核希土類錯体の合成、構造と反応性 (侯、島、西浦、程、胡、李)

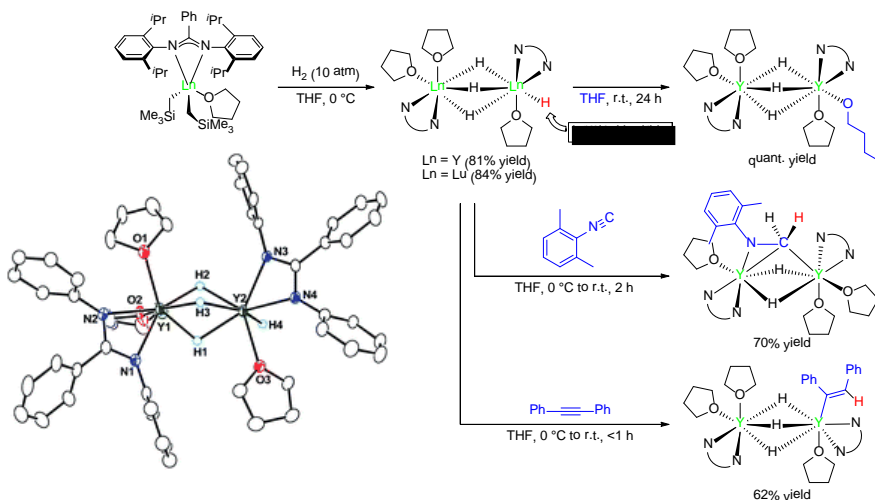
金属-アルキリデン錯体はオレフィンメタセシスに代表されるように、特徴的な反応性を有することから数多くの研究が活発に行われている。一方、希土類金属を有するアルキリデン錯体は、高い反応性と特異性が注目されるもののその報告例はきわめて少ない。本年度は、希土類金属であるトリウム、ルテチウムを中心金属としたジアルキル錯体に 1 当量のトリメチルアルミニウムを作用させることで、キュバン型のメチリデン錯体が得られることを報告した(Scheme 3)。その構造は X 線結晶解析により決定し、4 つのメチリデン配位子を有する対称性の高いキュバン型錯体であることを明らかにした。これらはユニークな反応性を有しており、例えばケトンやアルデヒド類に作用させることで Wittig 型の反応が進行しオレフィン化合物を与えながら、キュバン型オキソ錯体へと変換される。さらにルテチウムのキュバン型錯体に着目しその反応性の評価を行ったところ、構造変化を伴いながら様々な不飽和結合を有する化合物と反応することがわかった。一酸化炭素との反応では炭素-炭素結合を生成し、ケテン-ジアニオン配位子を有する錯体へと変換される。カルボジイミドやイソチオシアナートは、1 分子が反応しエチレン-ジアミドもしくはエチレン-アミド-チオラート錯体を収率良く与える。イソシアナートとの反応では 1 つのメチリデン配位子にイソシアナート 2 分子が反応し、マロノジイミド錯体を与える。これらは新たな増炭反応として有用であることから、触媒反応を視野に入れさらなる検討を進めている。

Scheme 3



ヒドリド配位子を有する希土類金属多核錯体は反応性に富んでおり様々な分子変換反応において非常に重要な役割を果たしている。しかし、希土類金属を有する多くの多核ヒドリド錯体は、架橋ヒドリド配位子のみで構成されており、より高い反応性が期待される末端ヒドリド配位子を有する希土類金属多核錯体の合成例はこれまでに報告されていない。その要因として、ヒドリド配位子の立体的な嵩の低さや中心金属の電子欠損による錯体の不安定化が考えられる。本年度は、アミジナート配位子を有するジアルキル錯体が水素との反応により、3つの架橋ヒドリドと1つの末端ヒドリド配位子を有するイットリウム、ルテチウム錯体に効率的に変換されることを初めて見出した(Scheme 4)。それらの反応性を詳細に調べた結果、末端ヒドリド配位子による炭素-酸素結合開裂や炭素-窒素、炭素-炭素三重結合への付加反応がきわめて温和な条件下で進行し、対応する錯体を収率よく与えることがわかった。このとき、多くの架橋ヒドリド配位子は反応性を示さず、末端ヒドリド配位子との顕著な差が観察された。現在、末端ヒドリドの性質に関するより詳細な知見を得るため、さらなる反応性の評価を進めている。

Scheme 4

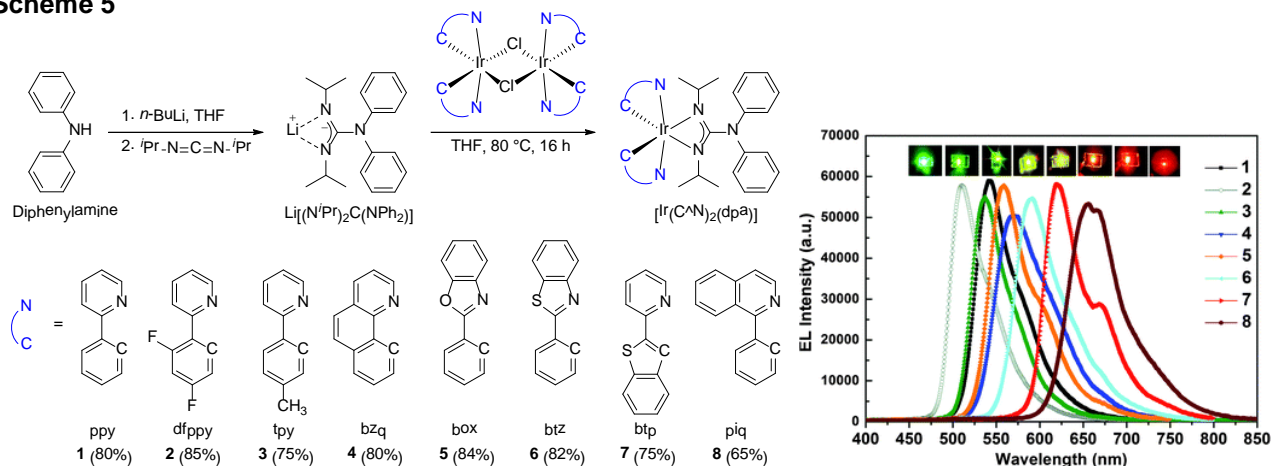


4. 新規構造を有する高性能発光有機EL材料の開発 (侯、西浦、瀧本、Rai)

[Ir(ppy)₃]のような同種の配位子を有するホモレプティックなイリジウム錯体と比較し、異なる配位子を有するヘテロレプティックなイリジウム錯体は、より有用なりん光有機EL材料として機能することが知られている。とくに電子的・立体的修飾が容易なグアニジナート配位子の導入によって得られる[Ir(ppy)₂(guanidinate)]錯体は高い量子収率、電流効率、電力効率を示し、その発光効率率は印加電圧やドーピング濃度に影響されないという特徴を有する。しかしながら、その発光波長の範囲は530-560 nmと非常に

狭く、実用性の向上にはさらなる改良が必要となる。本年度は、有効な解決策としてフェニルピリジン配位子 (ppy) の修飾を着想し、様々なC^Nキレート型配位子を有する新規錯体の合成を行い、それらの発光特性を精査した。目的の錯体はリチウムアミドとカルボジイミドから調整されるグアニジナート化合物と対応するイリジウム二量体を作用させることで収率良く得られ (65-85%, Scheme 5)、それぞれのりん光発光は広範囲 (505-655 nm) の可視光として観測された。これらを用いた有機ELデバイスはグアニジナート配位子に特徴的な高い電流効率および電力効率を示し、高い電流密度 (20 mA cm²) の条件下においても性能の低下は観測されなかった。このことは本デバイスがパッシブ・マトリクス型有機EL材料として十分に機能することを示唆し、発光波長の範囲拡大と合わせ、実用性の向上に繋がる知見が得られた。

Scheme 5



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. Create new catalysts having novel structures and functions
4. Develop efficient, selective chemical transformations
5. Create 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 heteromultimetals, phosphorescent materials, organic EL device

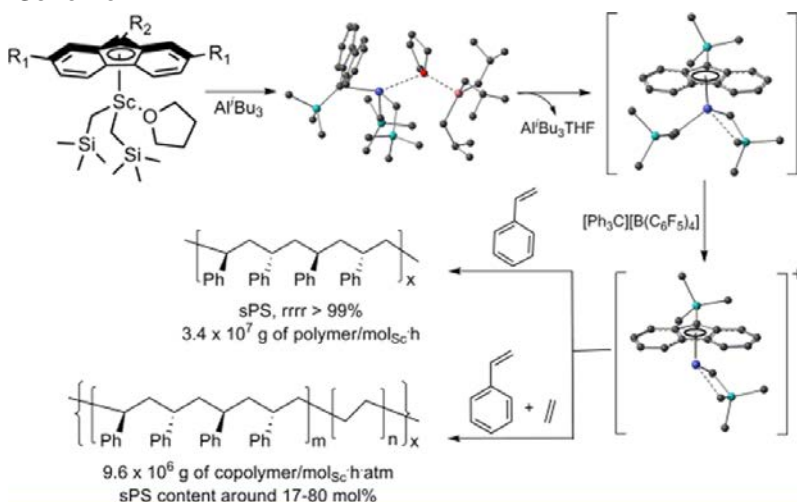
Outline

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, H. Zhang, Wang, 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 character of the rare earth metal complexes. A series of half-sandwich fluorenyl (Flu) scandium dialkyl complexes $[(\text{Flu})\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})]$ ($\text{Flu} = \text{C}_{13}\text{H}_9$, 2,7-*t*Bu₂C₁₃H₇, 9-SiMe₃C₁₃H₈, 2,7-*t*Bu₂-9-SiMe₃C₁₃H₆) have been synthesized and their catalytic activities for polymerization were examined (Scheme 1). In comparison with the cyclopentadienyl ligated catalyst system $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})]/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, the combination of fluorenyl-ligated complexes and $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ show relatively low activities, albeit with similar syndiospecificity for styrene polymerization and styrene-ethylene copolymerization. However, on treatment with 15 equiv. of triisobutylaluminum (Al^iBu_3), the $[(\text{Flu})\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})]/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ catalyst system showed a dramatic increase in catalytic activity without changes in the stereoselectivity. The DFT calculations suggest that Al^iBu_3 can capture the THF molecule from the precursors $[(\text{Flu})\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})]$ at first, and then, THF-free cationic species

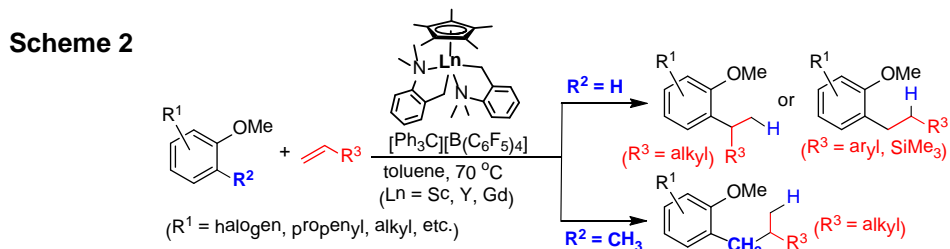
Scheme 1



$[(\text{Flu})\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)] [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ with less steric hindrance around the metal center is generated in the presence of $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$. The DFT calculation results should shed new light on improving catalyst performance and designing novel, excellent molecular catalysts for precise olefin polymerization.

2. Efficient, selective organic synthesis by rare-earth and other transition metal catalysts (Hou, Takimoto, Nishiura, Oyamada, Kawai, Nemoto, L. Zhang, Guan, Song)

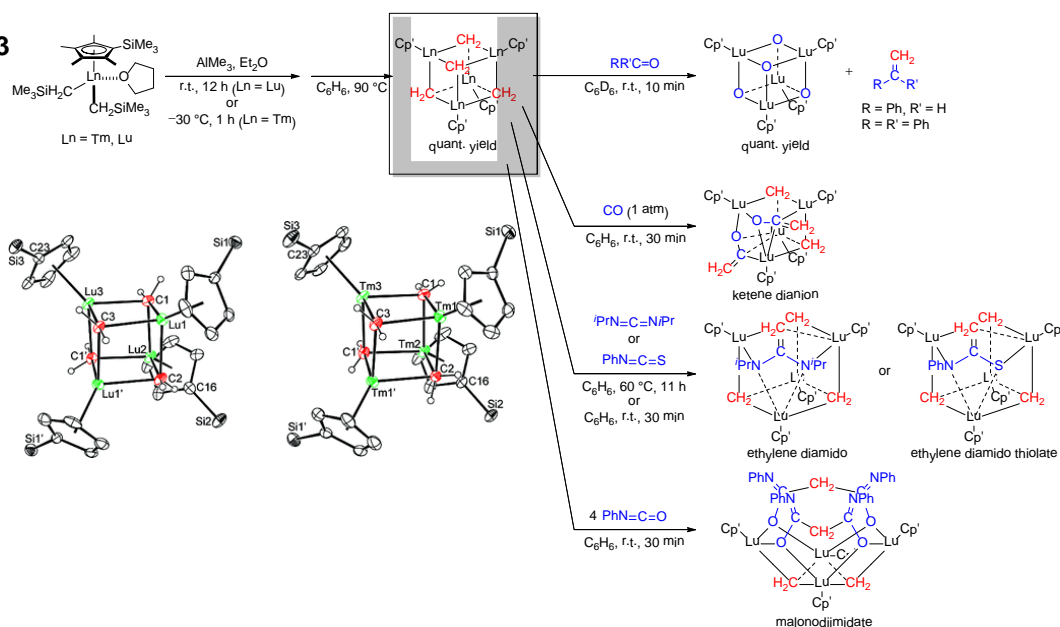
The development of new catalytic reactions for synthetic organic chemistry on the basis of our original rare-earth metal complexes is also a major interest in our laboratory. We have found that cationic half-sandwich rare-earth alkyl complexes, generated from the reaction of the dialkyl complexes $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ln}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}o)_2]$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Gd}$) with an equivalent of $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, can serve as unique catalysts for C–H alkylation of anisoles with various olefins such as styrenes and 1-alkenes (Scheme 2). The alkylation of anisole took place only at an *ortho* C–H bond through the coordination of a methoxy group to the catalyst, affording an *ortho* mono-alkylated anisole. This is the first example of catalytic, *ortho* C–H alkylation of anisole. Anisole derivatives with functional groups such as halides and allyl group are compatible. On the other hand, 2-methylanisole which has an *ortho* methyl group underwent alkylation at the *ortho* benzylic C–H bond rather than at the *ortho* aromatic C–H bond. Similarly, alkylation of 2,4,6-trimethylanisole having a methyl group at *para* position also took place only at *ortho* benzylic C–H bonds, suggesting that the coordination of the methoxy group to the catalyst is essential. Studies on further application of the catalytic C–H activation/insertion process are in progress.



3. Synthesis, structure and reactivity of multinuclear rare-earth complexes (Hou, Shima, Nishiura, Cheng, Hu, Li)

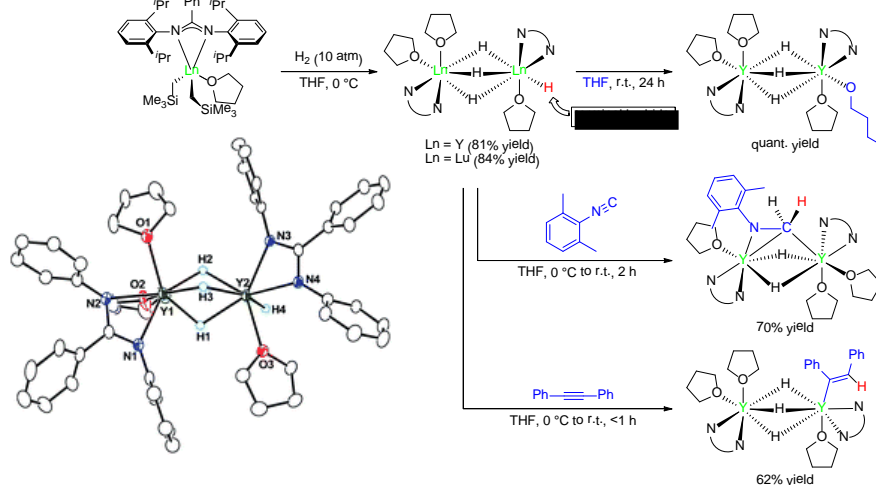
Metal carbene and alkylidene complexes have been extensively studied in the past decades due to growing demand for their unique reactivity in synthetic applications. We reported the synthesis and characterization of the first cubane-type rare-earth methylidene complexes, which were given by the reaction of half-sandwich rare-earth dialkyl complexes ($\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Lu}$) with 1 equivalent of AlMe_3 . This reaction mechanism for cubic structure formation can be clearly explained by X-ray diffraction study. An initial study of reactivity showed that these cubane-type methylidene complexes carried out Wittig type reaction with carbonyl compounds to give the corresponding alkenes and oxo complexes. On the results of further investigation of reactivity, we have also reported that the reactions of cubane-type lutetium complex with various unsaturated substrates gave the particular products with structural changes as shown in Scheme 3. The reaction with CO gave the ketene dianion/methylidene complex through insertion of two molecules of CO. Carbodiimide and isothiocyanate showed the similar reactivity to give ethylene diamido or ethylene amido thiolato complexes through insertion of one molecule of substrate. The reaction with isocyanate gave the malonodiimidate complex through insertion of four molecules of isocyanate. On the basis of these unique reactions, we are now studying on their application to catalytic reactions, which should be useful methods in organic synthesis.

Scheme 3



Polynuclear rare-earth metal hydrides are among the most reactive organometallic compounds, which play an important role in various molecular transformations. Particularly, terminal hydrides on rare-earth metal would be expected to carry out various unique reactions. However most of the polynuclear rare-earth metal hydride species easily form the bridging hydrides affording stabilized polynuclear complexes due to the steric unsaturation and electric deficiency of the rare-earth metal ions. We have recently reported the first synthesis of binuclear rare earth metal tetrahydride complexes containing one terminal hydride and three bridging hydride ligands, which can be given by the hydrogenolysis of the rare-earth dialkyl complexes bearing an amidinate ancillary ligand (Scheme 4). This terminal hydride obviously showed higher reactivity than the bridging hydride and readily carried out C–O bond cleavage and 1,2-addition to C≡N and C≡C triple bond under mild conditions. Further studies on the reactivity of these new hydride complexes are in progress.

Scheme 4

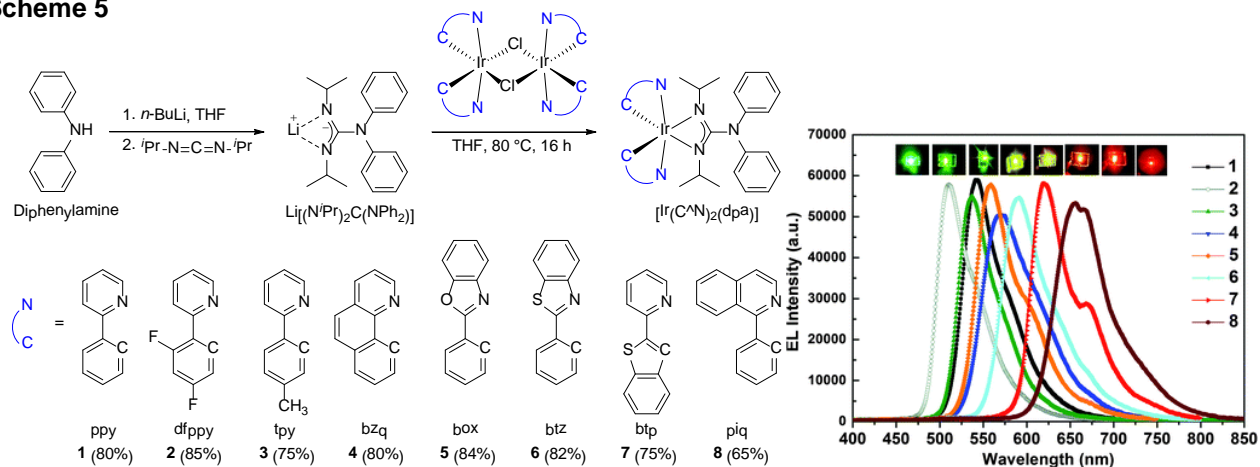


4. Development of new phosphorescent organometallic complexes for efficient organic EL materials (Hou, Nishiura, Takimoto, Rai)

The heteroleptic iridium(III) complexes bearing various cyclometalated ligands can be used as more useful phosphorescent materials for organic light emitting diodes (OLEDs) than the homoleptic iridium(III) complexes such as [Ir(ppy)₃]. We already reported that novel iridium(III) complexes bearing guanidinate ligand [Ir(ppy)₂(guanidinate)] showed phosphorescence emission in high quantum yields, current efficiency, and power efficiency. In addition, these EL spectra were independent of the doping

concentration and the applied voltage. However, the range of emission color given by $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{guanidinate})]$ complex was still quite narrow. To resolve this problem, we examined next tried to synthesize novel complexes by introducing modifications to phenyl pyridine ligand on $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{guanidinate})]$ complex and to investigate the properties of phosphorescence emission (Scheme 5). The novel complexes were given by the reaction of lithium guanidinate salts and the corresponding dimeric iridium complexes in high yields (65–85%). These complexes showed wide visible light emission from bluish-green to red (505–655 nm) in high quantum yields without any loss of efficiency by the modification. And also, these complexes worked at high current density (20 mA cm^{-2}), which is a practical current density for passive matrix OLEDs. These excellent EL properties should be desirable for the practical use.

Scheme 5



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

小山田 重蔵 Juzo Oyamada

Virendra Kumar Rai

張 亮 Liang Zhang

程 建华 Jianhua Cheng

关 冰濤 Bingtao Guan

張 紅霞 Hongxia Zhang

川合 大輔 Daisuke Kawai

遠藤 慶徳 Yoshinori Endo

王 保力 Baoli Wang

Wylie Wing Nien O

根本 耕司 Koji Nemoto

張 宁 Ning Zhang

Students

胡 少偉 Shaowei Hu

李 婷婷 Ting-Ting Li

山本 敦 Atsushi Yamamoto

上野 篤史 Atsushi Ueno

Beatrice Mrrrie-Pirre Carry

亢 小輝 Xiaohui Kang

Assistant and Part-timer

杉山 裕美 Hiromi Sugiyama

輕部 晶子 Akiko Karube

曾我 久司 Hisashi Soga

Visiting Members

宋 国勇 Guoyong Song

西井 圭 Kei Nishii

国武 豊喜 Toyoki Kunitake

藤川 茂紀 Shigenori Fujikawa

星野 幹雄 Mikio Hoshino

羅 一 Yi Luo