

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) エチレン-ノルボルネン-スチレンランダム 3元共重合 (侯, 李(暁)*1, 張(浩)*1, 郁*2, Jaroschik*2, 増子*3)

エチレンと環状オレフィンの共重合体(Cyclic olefin copolymers, COCs)は最も重要なエンジニアリングプラスチックのひとつであり、スチレンのような芳香族モノマーを含むCOCsの合成も期待されているが、エチレン-スチレン-環状オレフィンのランダム 3元共重合についてはほとんど検討されていない。これまでの研究において、カチオン性ハーフサンドイッチスカンジウム錯体が、エチレン-スチレン共重合およびエチレン-ノルボルネン共重合のいずれにもユニークな活性を示すことを見出しているため、この触媒系を用いて、エチレン-ノルボルネン-スチレンの3元共重合について検討を行った。

$[\text{Cp}^*\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})]/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 触媒系は、スチレンとノルボルネンの共重合には活性を示さず、両モノマー存在下ではホモポリスチレンのみが生成した。しかし、エチレン、スチレンおよびノルボルネンの3モノマー存在下では、ランダム 3元共重合が進行した。ノルボルネン/スチレン供給比を変えることにより、1気圧のエチレン雰囲気下では、スチレン含有量が7-53 mol%, ノルボルネン含有量が7-27 mol%の3元共重合体を容易に作る事が可能である。これまでに唯一報告されているチタン触媒を用いる3元共重合におけるスチレン含有量は3%に満たず、本触媒系においてスチレンの含有量の高いことや量を調節できることは注目に値することである。

また、ハーフサンドイッチスカンジウム二核錯体、シクロペンタジエニル基の5員環の1つの炭素を窒素またはリンに置換したピロリルまたはホスホリル錯体を新たに合成し、スチレン重合、エチレン-スチレン共重合、エチレン-ノルボルネン共重合等に対する重合活性について検討した。

(2) 1-ヘキセンの重合および1-ヘキセン-エチレン共重合 (侯, 張(浩)*1)

ハーフサンドイッチスカンジウムビス(アルキル)錯体 $[\text{Cp}^*\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})]$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3$)と1当量の $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ を組み合わせて用いると、1-ヘキセンの重合に高活性を示した。重合を室温で行うと、得られたポリマーの数平均分子量(M_n)は、消費されたモノマーの量にかかわらず4800-5800と低かった。しかし、低温で行うと、分子量は格段に増大し、 -40°C では 332.5×10^3 にまで達した。これらの結果は、室温での反応では速い連鎖移動反応が起こるが、低温では十分に抑えられることを示す。この触媒系は、1-ヘキセン-エチレン共重合にも高活性を示し、その活性は室温で反応を行った場合、約 $2.3 \times 10^3 \text{ kg}/(\text{mol}\cdot\text{Sc}\cdot\text{atm}\cdot\text{h})$ に達した。この値は、エチレン-1-ヘキセン共重合に対する希土類金属触媒の活性としては最も高い数値であり、最も活性の高い第4族遷移金属触媒の数値に匹敵する。

また、ハーフサンドイッチスカンジウム二核錯体の1-ヘキセン-エチレン共重合に対する重合活性についても検討した。

(3) イソプレンとブタジエンの*cis*-1,4リビング重合および共重合 (侯, 鈴木, 西浦, 張(立)*1, 羅(-)*4)

これまでに、PNP型配位子を有する希土類金属錯体 $[\text{PNP}^{\text{Ph}}\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})_n]$ ($\text{PNP}^{\text{Ph}} = (2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4)_2\text{N}$; $\text{Ln} = \text{Sc}$, $n = 0$; $\text{Ln} = \text{Y}$, Lu , $n = 1$)と $[\text{PhMe}_2\text{NH}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ のようなボレート反応により生成するカチオン性希土類金属モノアルキル錯体が、イソプレンの重合反応において非常に高い活性と*cis*-1,4選択性、さらに優れたリビング性を示すことを見出してきた。今回、ブタジエンの重合およびイソプレン-ブタジエン共重合について検討したところ、この触媒系は、イソプレンの*cis*-1,4リビング重合と同様に、ブタジエンの*cis*-1,4リビング重合、イソプレン-ブタジエンの*cis*-1,4リビング共重合においても、極めて高い*cis*-1,4選択性(約99%)と狭い分子量分布($M_w/M_n=1.13$)の両方を同時に満たした。この触媒系は、極めて高い*cis*-1,4選択性と狭い分子量分布を同時に達成した最初の例である。

(4) カチオン性ポリヒドリド希土類金属錯体の合成と1,3-シクロヘキサジエンに対する重合活性 (侯, 西浦, 李*1)

中性希土類金属ポリヒドリド錯体 $[(\text{Cp}^*\text{Y})_4\text{H}_8(\text{thf})_n]$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3$; $n = 0$ (**1a**), **1** (**1b**), **2** (**1c**))と1当量の $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ の反応により、対応するカチオン性ポリヒドリド錯体 $[(\text{Cp}^*\text{Y})_4\text{H}_7\{\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\}]$ (**2a**)または $[(\text{Cp}^*\text{Y})_4\text{H}_7(\text{thf})_n][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ($n = 1$ (**2b**), **2** (**2c**))が生成した。カチオン性錯体**2a**および**2b**は、エチレンの重合(約103 kg/mol·Y·h·atm)およびスチレンのシジジオタクチック重合(約10 kg/mol·Y·h, $r_{\text{rrr}} > 99\%$)に非常に高い活性を示したが、さらに注目すべきことに、錯体**2a**および**2b**は、単離して用いた場合も、反応系中で発生させた場合にも、CHD(1,3-cyclohexadiene)の重合に非常に高い位置および立体選択性を示し(1,4選択性: 100%; *cis*選択性: 99%)、ほぼ純粋な*cis*-1,4ポリCHDが得られた。ビス(THF)錯体**2c**は、同じ条件下では重合活性を示さなかった。イットリウム錯体に加え、同様の他の希土類錯体(Gd, Dy, Ho, Er, Tm, and Lu)もCHDの*cis*-1,4選択的重合反応に活性を示し、イオン半径の増加に伴って触媒活性がほぼ直線的に増加することが分かった。

(5) 単座アミド配位子を有する希土類金属ビス(アルキル)錯体の合成と反応性 (侯, 西浦)

希土類金属トリス(アルキル)錯体 $[\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_2]$ と1当量の2,6-ジイソプロピル-N-トリメチルシリルアニリン $2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}(\text{SiMe}_3)$ の反応により、対応する単座アニオン性配位子を有する希土類金属ビス(アルキル)錯体 $[2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}(\text{SiMe}_3)]\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})$ ($\text{Ln} = \text{Sc}$ (**1**), **Y** (**2**), **Ho** (**3**), **Lu** (**4**))が得られた。金属半径の大きなガドリニウムを用いて同様の反応を行うと、反応はさらに進行し、アミド配位子上のトリメチルシリル基のメチル基の分子内C-H結合活性化および配位子の再分配を経て、二核錯体 $\text{Gd}_2(\mu\text{-CH}_2\text{SiMe}_2\text{NC}_6\text{H}_3\text{Pr}_2\text{-2,6})_3(\text{thf})_3$ (**5**)が得られた。錯体**1-5**の構造は、X線結晶

解析により決定した。錯体1-4を1当量の $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ と組み合わせて用いると、イソプレンのリビング重合に高活性を示した。また、スカンジウム錯体1/ $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 触媒系は、1-ヘキセンおよびスチレンの重合にも高活性を示した。この重合反応における触媒活性種は、THFが配位していない、あるいは1分子のみ配位したカチオン性モノアルキル錯体 $[\{2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}(\text{SiMe}_3)\}\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{thf})_n][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ($n = 0$ or 1)と推測される。

(6) カチオン性二核イットリウム錯体を用いるイソプレンのアイソタクチック3,4-重合と、金属-アルキル結合へのアルケンの挿入反応に対する理論計算 (侯, 羅(一)*4, 張(立)*1, 大石*4)

カチオン性二核イットリウムアルキル錯体 $[\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\mu\text{-PCy})\text{Y}\}_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]^+$ がイソプレンのアイソタクチック3,4-重合に高活性を示すことをすでに報告している。反応機構を明らかにすることを目的として、 $[\{\text{H}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)(\mu\text{-PMe})\text{Y}\}_2(\text{CH}_2\text{SiH}_3)]^+$ のY- CH_2SiH_3 結合へのイソプレンおよびエチレンの挿入反応について理論計算を行ったところ、単核錯体触媒によるアルケン挿入反応においてよく知られている従来の4中心遷移状態よりも、5中心遷移状態を経由するほうが速度論的に有利であることが分かった。アルケンの挿入が二つの金属上で協同的に進行することにより、5中心遷移状態が安定化されている。

また、二核イットリウムアルキル錯体 $[\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\mu\text{-PPh})\text{Y}\}_2(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}o)]/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 触媒のイソプレン重合に対する活性および選択性について検討した。

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二級アミンの付加によるN,N',N'',N'''四置換グアニジンの合成 (侯, 瀧本, 西浦, 張(文)*1)

ハーフサンドッチ型イットリウムアルキル錯体 $[\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{NPh})\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{thf})_2]$ を用い、カルボジイミド $\text{R}''\text{N}=\text{C}=\text{NR}'$ への二級アミン HNRR' の求核付加反応を行うと、反応は触媒的に進行し、N,N',N'',N'''四置換グアニジンが得られた。イットリウムグアニジネート種が真の触媒活性種であり、直接的かつ原子効率の高い方法で四置換グアニジンが得られる。この反応は、金属触媒によるカルボジイミドへの二級アミンの付加の最初の例である。

また、ハーフサンドッチ型スカンジウムアルキル錯体 $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})_2]$ を用いる高選択的なCarbometalationについても検討した。

(2) 有機アルカリ金属化合物を触媒とするホスフィンのカルボジイミドへの付加反応の開発とホスファグアニジンの高効率合成 (侯, 西浦, 張(文)*1)

n-ブチルリチウム*n*-BuLiやカリウムビス(トリメチルシリル)アミド $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NK}$ のような有機アルカリ金属化合物を用い、カルボジイミド $\text{R}''\text{N}=\text{C}=\text{NR}'$ へのホスフィン HPRR' の求核付加反応を行うと、反応は触媒的に進行し、ホスファグアニジン $\text{R}''\text{N}=\text{C}(\text{PRR}')(\text{NHR}'')$ が得られた。この反応は、ホスファグアニジンの初めての一般的な合成法であり、芳香族-ハロゲン結合を有する化合物にも適用することができる。原子効率も高く、溶媒を使わなくても反応を行うことができる。

(3) 希土類金属錯体を用いる1-アルキンの立体特異的二量化反応を応用した有機EL材料の開発、ルテニウム触媒を用いるオレフィンメタセシス反応を利用した天然物合成 (侯, 坂本, 西浦, 刘*2, 森*5)

これまでに、希土類金属錯体触媒を用いて1-アルキンの二量化反応を行うことにより、(Z)-エンインと(E)-エンインを選択的につくり分けることができることを見出している。この反応を応用して*p*-位にカルバゾールが置換したフェニルアルキンの二量化反応を行うと、 $[\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{NC}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-}2,6)\}\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{thf})_2]$ を用いた場合には(Z)-CPEYが、 $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{LaCH}(\text{SiMe}_3)_2]$ を用いた場合には(E)-CPEYが高位置かつ高立体的に得られた(CPEY = carbazole-substituted phenyl enyne)。(E)-CPEY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。

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、オセアナピシドやパンクタールの合成に応用することを検討した。

3. 希土類金属ポリヒドリド多核金属錯体の反応性

(1) 希土類金属ポリヒドリド錯体の合成と、四核錯体を用いる一酸化炭素の還元反応 (侯, 西浦, 島*4, 今野*1, 森*5, 李(峰)*1)

四核希土類金属ポリヒドリド錯体 $[\text{Cp}'\text{Ln}(\mu\text{-H})_2]_4(\text{thf})$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Lu}$)とCOの反応を行うと、穏和な条件下でエチレンが選択的に得られた。反応を追跡したところ、まず1分子目のCO挿入によりオキシメチレン錯体 $(\text{Cp}'\text{Y})_4(\mu\text{-OCH}_2)(\mu\text{-H})_6(\text{thf})$ が得られ、さらに2分子目のCOが挿入し、選択的なC-O結合切断を経てエノラート錯体 $(\text{Cp}'\text{Y})_4(\text{OCH}=\text{CH}_2)(\mu\text{-O})(\mu\text{-H})_5(\text{thf})$ が得られた。このエノラート錯体は室温下でテトラヒドリドジオキソ錯体 $(\text{Cp}'\text{Y})_4(\mu_3\text{-O})_2(\mu\text{-H})_4(\text{thf})$ とエチレンへ変化し、さらに一酸化炭素と反応して、キュバン型テトラオキソ錯体 $(\text{Cp}'\text{Y})_4(\mu_3\text{-O})_4$ へと変化した。以上の結果はFischer-Tropsch反応の機構解明にも寄与するものと考えられる。

また、種々の置換シクロペンタジエニル基を有するビス(アルキル)希土類金属錯体を合成し、様々な希土類金属ポリヒドリド錯体の合成を行った。

(2) ポリヒドリドクラスターの解析 (侯, 羅(一)*4)

第一原理計算を用いる多核シクロペンタジエニル金属錯体の計算はQM/MMという方法を応用しても、大きなシクロペンタジエニル配位子のため多量な計算時間が必要である。そこで、多核希土類ポリヒドリドクラスター $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3)\text{YH}_2]_4$ の触媒反応機構の解明を行うために、アリル配位子がシクロペンタジエニル配位子のモデルとして妥当性であるかについて検討した。その結果、シクロペンタジエニル配位子をアリル配位子で置換した錯体は、実際の錯体と比べて、計算時間を短縮できる上、分子の構造、電荷分布、構造異性化エネルギーやフロンティア分子軌道の特性などが一致した。

*1 協力研究員, *2 訪問研究員, *3 研修生, *4 基礎科学特別研究員, *5 研究補助員

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) Random terpolymerization of norbornene, ethylene, and styrene

The $[\text{Cp}^*\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})]/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ combination did not copolymerize styrene and norbornene, which yielded only homopolystyrene in the presence of both monomers. In contrast, the random terpolymerization of ethylene, styrene, and norbornene took place rapidly under the coexistence of the three monomers. By changing the norbornene/styrene feed ratios under 1 atm of ethylene, the corresponding terpolymers with styrene contents of 7–53 mol% and norbornene contents of 7–27 mol% could be easily prepared. The high and controllable incorporation of styrene in the present terpolymerizations is particularly noteworthy, and is in striking contrast with what was observed for the only previously reported titanium catalyst for the terpolymerization of ethylene, styrene, and norbornene, in which the maximum incorporation of styrene was less than 3 mol%.

(2) Polymerization of 1-hexene and copolymerization of 1-hexene with ethylene

The combination of the half-sandwich scandium bis(alkyl) complexes $[\text{Cp}^*\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})]$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3$) with 1 equiv. of $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ showed high activity for the polymerization of 1-hexene. The average number molecular weight (M_n) of the polymers obtained at room temperature was rather low ($M_n = 4800\text{--}5800$), and was independent of the amount of monomer consumed. However, when the polymerization was carried out at low temperatures, the molecular weight of the resulting polymers increased dramatically, and reached as high as 332.5×10^3 at -40°C . This catalyst system also showed high activity for the copolymerization of 1-hexene with ethylene to produce ethylene/1-hexene copolymers. The activity of the present catalyst system for the copolymerization of 1-hexene with ethylene could reach as high as $\text{ca.} 2.3 \times 10^3 \text{ kg}/(\text{mol}\cdot\text{Sc}\cdot\text{atm}\cdot\text{h})$ at room temperature, which ranks the highest ever reported for a rare earth metal catalyst for ethylene–1-hexene copolymerization, and could be compared with those reported for the most active group 4 metal catalysts.

(3) Living *cis*-1,4-polymerization and copolymerization of isoprene and butadiene

A cationic rare earth metal alkyl species bearing a PNP ancillary ligand, generated by treatment of the corresponding dialkyl complexes $[(\text{PNP}^{\text{Ph}})\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})]$ ($\text{PNP}^{\text{Ph}} = (2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4)_2\text{N}$) with one equivalent of a borate compound, such as $[\text{PhMe}_2\text{NH}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, can serve as an excellent catalyst for the living *cis*-1,4 polymerization of butadiene and living *cis*-1,4 copolymerization of isoprene and butadiene as well as for the living *cis*-1,4 polymerization isoprene. This system affords, for the first time, polyisoprene, polybutadiene, and poly(isoprene-butadiene) with both an extremely high *cis*-1,4 content (ca. 99%) and an extremely narrow molecular-weight distribution ($M_w/M_n=1.13$).

(4) Cationic polyhydrido rare earth metal complexes. Synthesis, structure, and catalysis in 1,3-cyclohexadiene polymerization

The reaction of neutral rare-earth–hydride clusters $[(\text{Cp}^*\text{Y})_4\text{H}_8(\text{thf})_n]$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3$; $n = 0$ (**1a**), 1 (**1b**), 2 (**1c**)) with one equivalent of a borate compound such as $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ gave the corresponding cationic polyhydrido complexes $[(\text{Cp}^*\text{Y})_4\text{H}_7\{\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\}]$ (**2a**) or $[(\text{Cp}^*\text{Y})_4\text{H}_7(\text{thf})_n][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ($n = 1$ (**2b**), 2 (**2c**)). The cationic complex **2a** and **2b** showed very high activity for the polymerization of ethylene (ca. 103 kg/mol·Y·h·atm) and syndiospecific polymerization of styrene (ca. 10 kg/mol·Y·h, *rrrr* > 99%). More remarkably, these cationic complexes **2a** and **2b** (either isolated or generated in situ) showed excellent regio- and stereoselectivity for the polymerization of CHD (1,3-cyclohexadiene), which afforded almost pure *cis*-1,4-poly(CHD) (1,4 selectivity: 100%; *cis* selectivity: 99%). The bis-thf adduct **2c** did not show polymerization activity under the same conditions. In addition to Y, analogous rare-earth metal clusters, such as those of Gd, Dy, Ho, Er, Tm, and Lu, were also effective catalysts for the *cis*-1,4-selective polymerization of CHD under similar conditions. Moreover, a significant influence of the ionic radius of the rare-earth metal centers on the catalytic activity was observed, that is, an increase of the ionic radius led to an almost linear increase in the catalytic activity among the metals examined.

(5) Rare earth metal bis(alkyl) complexes bearing a monodentate arylamido ancillary ligand

The acid–base reaction of $[\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_2]$ with 1 equivalent of 2,6-*Pr*₂C₆H₃NH(SiMe₃) afforded straightforwardly the corresponding mono-amido-ligated rare earth metal bis(alkyl) complexes $[\{2,6\text{-}Pr_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}(\text{SiMe}_3)\}\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})]$ ($\text{Ln} = \text{Sc}$ (**1**), Y (**2**), Ho (**3**), Lu (**4**)), which represent rare examples of the bis(alkyl) rare earth metal complexes bearing a monodentate anionic ancillary ligand. In the case of a larger metal such as Gd, further reactions (intramolecular C–H activation and ligand redistribution) took place to give the bimetallic complex $[\text{Gd}_2(\mu\text{-CH}_2\text{SiMe}_2\text{NC}_6\text{H}_3\text{-}2,6)_3(\text{thf})_3]$ (**5**). Complexes **1–5** were structurally characterized by X-ray analyses. On treatment with 1 equiv. of $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in toluene, complexes **1–4** served as active catalysts for the living polymerization of isoprene at room temperature. The combination of the Sc complex **1** with $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ showed high activity also for the polymerization of 1-hexene and styrene. The active catalyst species in the present polymerization systems might be a cationic, THF-free, mono-amido-ligated rare earth metal alkyl species, such as $[\{2,6\text{-}Pr_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}(\text{SiMe}_3)\}\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ or its mono-THF-coordinated analogue.

(6) Computational study on alkene insertion into the metal-alkyl bond of a cationic binuclear yttrium complex

The insertion reactions of isoprene and ethylene into the Y-CH₂SiH₃ bond of a cationic binuclear yttrium complex $[\{\text{H}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)(\mu\text{-PMe})\text{Y}\}_2(\text{CH}_2\text{SiH}_3)]^+$ are computationally investigated by use of the hybrid B3LYP density functional method. It has been found that these insertion reactions take place via a kinetically preferable five-center transition state rather than a conventional four-center transition state that is well known for the mononuclear-complex-catalyzed alkene insertion reactions. The cooperative bonding of the two metal centers to an alkene moiety plays an important role for the stabilization of the five-center transition state in the present system.

2. New organometallic catalysts for efficient organic synthesis

(1) Catalytic addition of secondary amines to carbodiimides by a half-sandwich yttrium complex

The catalytic addition of secondary amines HNRR' to carbodiimides R"N=C=NR" has been achieved by use of an yttrium half-sandwich alkyl complex $[\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{NPh})\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{thf})_2]$, which offers a straightforward, atom-economical route to *N,N',N'',N'''*-tetrasubstituted guanidines R"N=C(NRR')(NHR"). An yttrium guanidinate species has been confirmed to be a true catalytic species in this reaction. This is the first example of metal-catalyzed addition of secondary amines to carbodiimides.

(2) Alkali-metal-catalyzed addition of phosphines to carbodiimides to give substituted phosphoguanidines

Organo alkali metal compounds such as *n*-BuLi and $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NK}$ can act as an excellent catalyst precursor for the addition of various phosphines HPRR' to carbodiimides R"N=C=NR", which offers the first general and atom-economical route to substituted phosphoguanidines R"N=C(PRR')(NHR"), with excellent tolerability to aromatic carbon-halogen bonds. In addition, this catalytic process is very clean and can also be carried out under solvent-free conditions, showing high potential of practical use.

(3) π -Conjugated aromatic enynes as a single-emitting component for white electroluminescence

Catalytic dimerization of terminal alkynes by organolanthanide complexes to give conjugated enynes has been reported previously. By use of the organolanthanide catalysts $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{NC}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-2,6})\}\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{thf})_2$ and $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{LaCH}(\text{SiMe}_3)_2$, the carbazole-substituted phenyl enynes (*Z*-CPEY and *E*-CPEY (CPEY = carbazole-substituted phenyl enyne) could be easily prepared, respectively, with excellent regio- and stereoselectivity. (*E*-CPEY 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.

3. Synthesis and synergistic reactivity of rare earth metal hydride clusters

(1) Hydrogenation of carbon monoxide to ethylene by tetranuclear rare earth metal polyhydrido complexes

The hydrogenation of carbon monoxide by the tetranuclear rare earth metal polyhydrido complexes $[\text{Cp}'\text{Ln}(\mu\text{-H})_2]_4(\text{thf})$ (Ln = Y, Lu) resulted in unprecedented selective formation of ethylene under mild conditions. This reaction also afforded a new series of well-defined novel polymetallic rare earth metal complexes, such as the hexahydrido/oxyethylene complex $(\text{Cp}'\text{Ln})_4(\mu\text{-OCH}_2)(\mu\text{-H})_6(\text{thf})$ (Ln = Y, Lu), the tetrahydrido/dioxo complex $(\text{Cp}'\text{Y})_4(\mu_3\text{-O})_2(\mu\text{-H})_4(\text{thf})$, and the tetraoxo cubane complex $(\text{Cp}'\text{Ln})_4(\mu_3\text{-O})_4$ (Ln = Y, Lu), and might shed new light on the mechanistic aspects of the Fischer-Tropsch process.

(2) DFT study of a tetranuclear yttrium polyhydrido complex $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3)\text{YH}_2]_4$

First-principle calculations of multinuclear substituted cyclopentadienyl metal complex are computationally demanding. To reduce CPU time, η^3 -allyl ($\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$) as a new ligand model has been used to replace $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3$ for DFT calculations of the tetranuclear polyhydrido yttrium complex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3)_4\text{Y}_4\text{H}_8$. In view of the core structure, isomerization energy barrier and charge population analysis of the complex, the $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$ model ligand can be comparable to $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$. Moreover, the frontier molecular orbital features of the real complex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3)_4\text{Y}_4\text{H}_8$ are well retained kept in the η^3 -allyl modeled complex $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4\text{Y}_4\text{H}_8$.

Staff

Head

Dr. Zhaomin HOU

Members

Dr. Yasuharu SAKAMOTO

Dr. Toshiaki SUZUKI

Dr. Masanori TAKIMOTO

Dr. Masayoshi NISHIURA

Dr. Yi LUO*¹

Dr. Takanori SHIMA*¹

Dr. Takeshi OHISHI*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

Mr. Kyouchi MORI*³

*¹ Special Postdoctoral Researcher

*² Contract Researcher

*³ Contract Technical Assistant

Visiting Members

Dr. Yu LIU (Jilin Univ., China)

Mr. Nan YU (Col. Chem., Peking Univ., China)

Mr. Florian Jaroschik (Ecole Polytech., France)

Trainees

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