

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、燐光発光材料、有機 EL デバイス

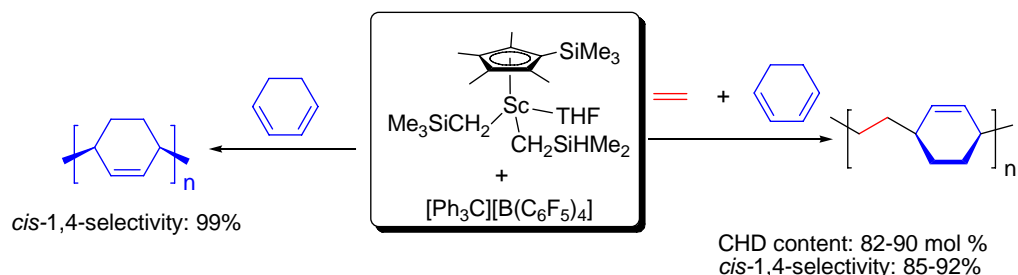
研究概要

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。

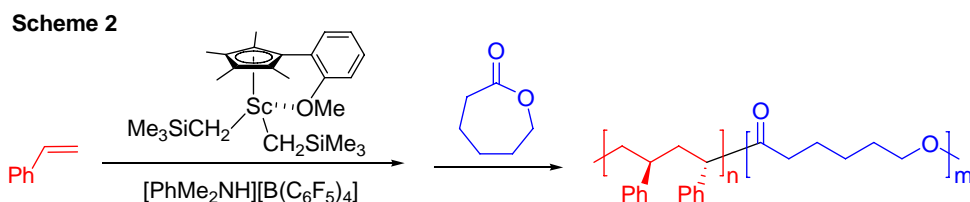
1. 希土類精密重合触媒の開発と機能性ポリマーの創製 (侯、西浦、潘、張(坤)、郭、李(世)、李(婷)、張(紅)、山本)

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、まず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ジアルキル錯体を用いて、幾つかの性質の異なるモノマーの重合及び共重合について詳細に検討した。 $(C_5Me_4SiMe_3)Sc(CH_2SiMe_3)_2(thf)$ と $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ を組み合わせた触媒系がシクロヘキサジエン(CHD)の重合反応に高い触媒活性を示すことを見だし、高 *cis*-1,4 選択的なシクロヘキサジエンの重合に初めて成功した。またこの触媒系はシクロヘキサジエンとエチレンのランダム共重合反応にも高い触媒活性を示し、得られた共重合体中のシクロヘキサジエンユニットは、*cis*-1,4 に制御されており、含有率は 10–65 mol% と幅広い範囲でモノマー組成比を制御できることが明らかとなった (Scheme 1)。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。

Scheme 1



さらに、 $(C_5Me_4C_6H_4OMe-2)Sc(CH_2SiMe_3)_2(thf)$ と $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ を組み合わせた触媒系がスチレンとカプロラクトンの共重合反応に高い触媒活性を示すことを見いだした。得られた共重合体にはシンジオタクチックポリスチレン鎖が含まれており、これはスチレンがシンジオタクチック選択的にカプロラクトンとブロック共重合をした初めての例である(Scheme 2)。これらの共重合体の機械物性を測定した結果、引っ張り強度は最高51.4 MPa、伸び率は最高1359%に達し、対応するスチレンとラクトンのホモポリマーやそれらの混合物に比べて格段に優れた物性を示すことが明らかとなった。

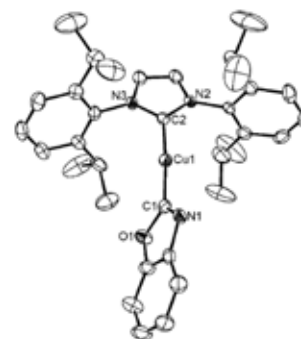
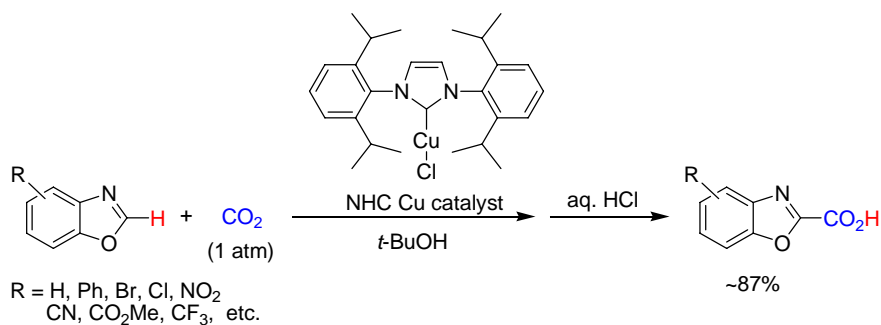


一方、カチオン性ハーフサンドイッチ型スカンジウムアルキル触媒を用いることにより、スチレン、エチレン及び非共役ジエンの3元共重合に初めて成功し、シンジオタクチックスチレン鎖とシクロペンチルやシクロヘキシル構造を有する新しいタイプの3元共重合体を得られた。共重合体中のモノマー組成比はモノマー仕込み比を変えることによって容易に調節でき、物性を制御できることが明らかとなった。今後、新たな重合触媒を合成し、種々のオレフィン類との共重合を行い特異な物性を有する新規ポリマー材料の開発を目指す。

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、張(亮)、关、王)

二酸化炭素の固定とC1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る。本研究室では、既に含窒素複素環カルベン配位子を有する銅触媒(NHC銅触媒)が、緩和な条件下、有機ホウ素化合物への二酸化炭素固定化反応(カルボキシル化反応)に有効であることを報告している。本年度は、この銅触媒系による二酸化炭素固定化反応の適用範囲の拡大を目指し、芳香族C-H結合の直接的カルボキシル化反応を検討した。その結果、芳香族ヘテロ環化合物であるベンゾオキサゾールにおいて、NHC銅触媒および化学量論量のカリウムt-ブトキシドを用いると、ベンゾオキサゾールの2位のC-H結合が緩和な条件下直接活性化され、二酸化炭素雰囲気下、効率よくカルボキシル化されることを見いだした(Scheme 3)。この直接的カルボキシル化反応は、ハロゲン置換ベンゾオキサゾールや、ニトロ基やエステル基などの官能基を持つベンゾオキサゾール誘導体にも適用可能であった。また、反応機構を詳細に検討した結果、炭素-銅結合を持つ反応中間体の単離および、X線単結晶構造解析にも成功し、銅触媒によってベンゾオキサゾールのC-H結合が直接活性化され、炭素-銅結合に変化し反応が進行していることが明らかとなった。本反応では緩和な条件下、カルボン酸を高い原子利用率で合成することが可能であり、有機合成化学的に優れた手法の一つと期待される。今後、本触媒系のさらなる適用範囲の拡大を目指し、検討を進める予定である。

Scheme 3

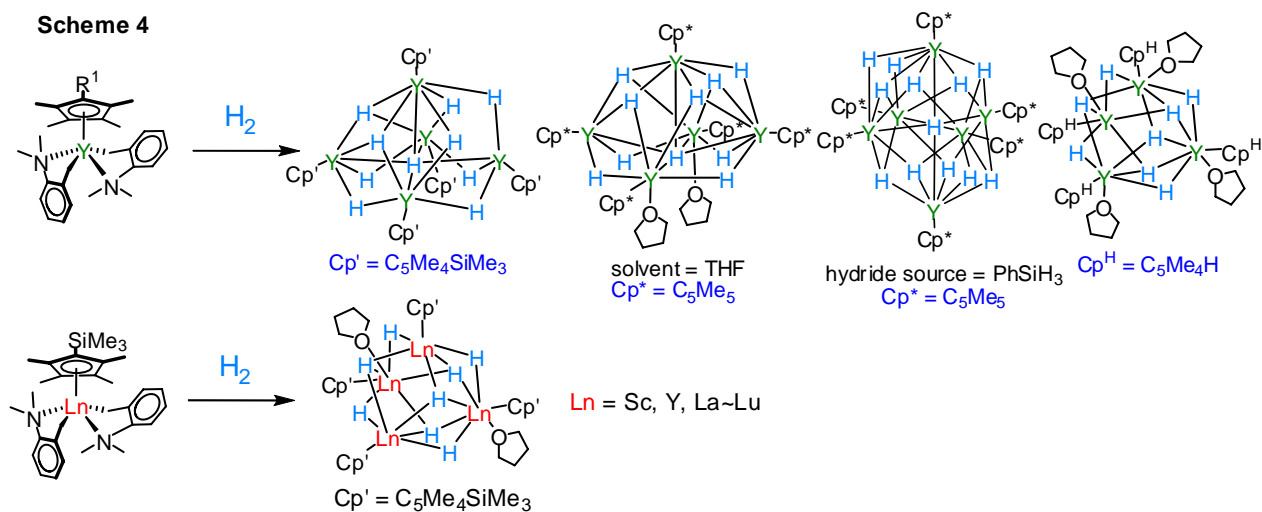


An isolated active catalyst species

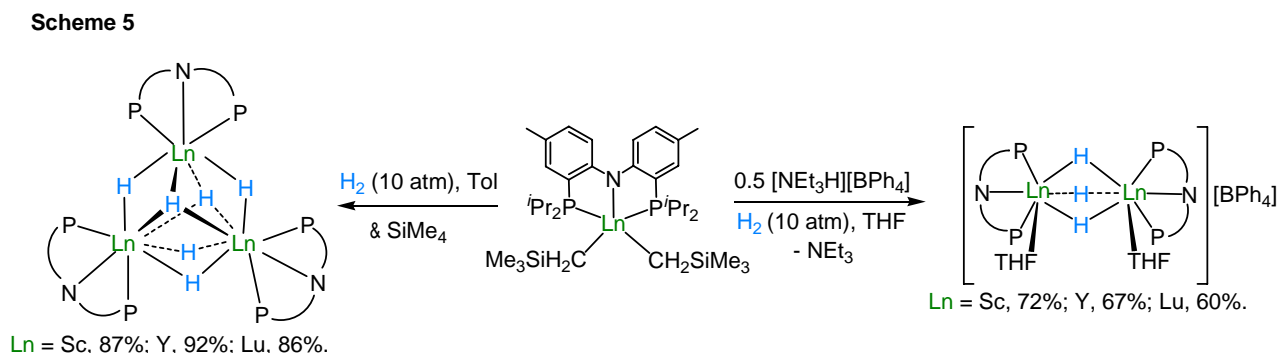
一方、当研究室で独自に開発した希土類錯体を触媒とする新規反応の研究も行っている。本年度は、CGC配位子を持つハーフサンドイッチ型希土類モノアルキル錯体を触媒として用いると、アニソール誘導体のオルト位 C-H 結合が位置選択的に活性化され、ヒドロシラン存在下に反応を行なうことによってシリル基を直接的に導入可能であることを見いだした。またハーフサンドイッチ型スカンジウムビスアルキル錯体と助触媒[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]を組み合わせた反応系が分子内にエーテル性酸素官能基を持つ非対称内部アルキンの位置選択的カルボ重鉛化や、アニソールやピリジン誘導体の直接的 C-H 結合活性化-オレフィン挿入反応の触媒系となることも見いだした。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. 多核希土類ポリヒドリド錯体の合成と構造 (侯、島、西浦、程、川合、柳、Chen、胡)

当研究室はこれまで、C₅Me₄SiMe₃のような嵩高い配位子を一つ有する希土類金属ジアルキル錯体から生成する四核ポリヒドリド錯体が従来のメタロセンタイプのヒドリド錯体とは全く異なる構造と反応性を示すことを明らかにした。本年度は、ビス(アミノベンジル)錯体[(C₅Me₄R)Ln(CH₂C₆H₄NMe₂-o)₂] (Ln = Sc, Y, La~Lu; R = SiMe₃, Me, Et, H)を用いることにより、C₅Me₄SiMe₃基のみならず、C₅Me₅基やC₅Me₄H基などを有する新たな四核、五核、六核の希土類ヒドリド錯体の合成に成功し、またこれまで得られなかったランタンLaなどの大きなイオン半径の金属を有するポリヒドリド錯体[(C₅Me₄SiMe₃)LaH₂]₄(THF)₂の合成も実現した(Scheme 4)。これら新規希土類ヒドリド錯体の反応性、性質などについてさらに研究を進めている。



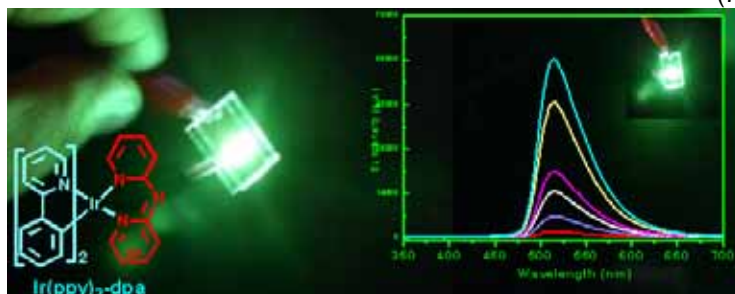
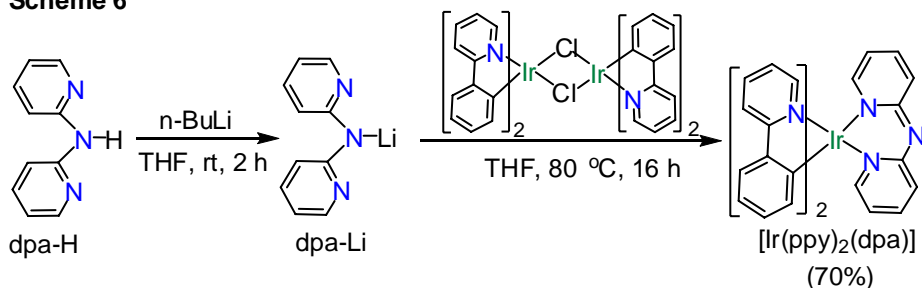
また、同様な手法により、非シクロペンタジエニル系配位子をもつ希土類ポリヒドリド錯体として、ピンサー型PNP配位子を有する三核希土類ヒドリド錯体[(Me-PNP^{Pr})LnH₂]₃ (Me-PNP^{Pr} = {4-Me-2-(ⁱPr₂P)-C₆H₃})₂N); Ln = Y, Lu) (Scheme 5) やカチオン性二核ポリヒドリド錯体[(Me-PNP^{Pr})₂Ln₂H₃(THF)₂][BPh₄]⁻の合成にも初めて成功した(Scheme 5)。



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

トリス(フェニルピリジン)イリジウム(III)錯体 $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ のような、ホモレプテックなキレート型遷移金属錯体は、近年有用な燐光有機EL材料として注目されている。しかし、このような、同じ配位子を3個持つ錯体は、合成や物性の制御などにおいて様々な制限がある。当研究室は最近、キレート配位子を2個持つイリジウム錯体種 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2]$ に補助配位子としてアミジナートなどの窒素含有配位子を導入すると、錯体の発光効率などが大きく改善できることを見いだした。本年度は、新たに2,2'-ジピリジルアミン(dpa)配位子を導入した中性のイリジウム錯体 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dpa})]$ の合成に成功した。この錯体は高いエネルギー効率(123.5 cd/A)で強く緑色発光する(43.2 lm/W) (Scheme 6)。この錯体をCBP(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、5%ドーピングしたデバイスが最も発光効率の良い緑色の光励起発光を示すことが明らかになった(Scheme 6)。これは錯体の発光寿命が短く、三重項-三重項消滅を大きく減らせるためと考えられる。今後、様々な配位子を持つ類縁錯体を合成し、さらなる効率化等を目指す。

Scheme 6



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

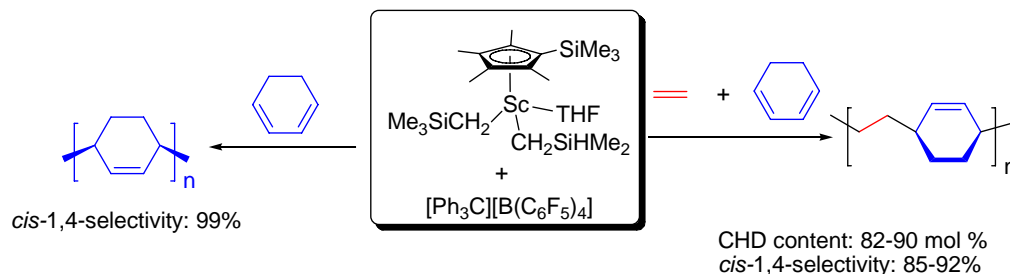
Outline

The main objective of our research is to develop new generations of molecular catalysts. 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 novel 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. Regio- and stereospecific polymerization and copolymerization by organo rare-earth catalysts (Hou, Nishiura, Pan, K. Zhang, Guo, S. Li, T. Li, H. Zhang, H. 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. Recently, we have found that a combination of a half-sandwich scandium complex $(C_5Me_4SiMe_3)Sc(CH_2SiMe_3)_2(THF)$ with $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ can serve as an excellent catalyst system for the polymerization of 1,3-cyclohexadiene (CHD) and its copolymerization with ethylene (Scheme 1). The homopolymerization of CHD afforded soluble crystalline *cis*-1,4-linked poly(CHD)s with very high stereoselectivity (tacticity up to 99 mol%). The copolymerization of CHD with ethylene gave the corresponding copolymers with a wide range of CHD contents (10–67 mol%) in a regio- and stereospecific 1,4-*cis* fashion.

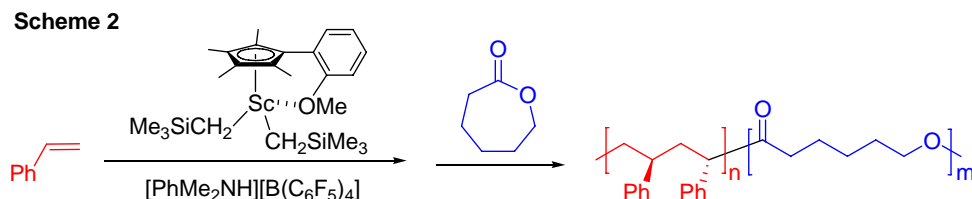
Scheme 1



By using the $(C_5Me_4C_6H_4OMe-o)Sc(CH_2SiMe_3)_2/[PhMe_2NH][B(C_6F_5)_4]$ catalyst system, we have achieved the unprecedented living, syndiospecific block copolymerization of styrene and caprolactone (CL) via a sequential copolymerization process (Scheme 2). The structure (block length) of the resulting block copolymers can be easily controlled by adjusting the reaction conditions, such as monomer feed

concentration and reaction time. This synthetic method represents the first example of sequential synthesis of well-defined A-B type syndiospecific styrene-caprolactone diblock copolymers, which containing a hard, nonpolar sPS block and a polar PCL sequence. The sPS-PCL block copolymers showed excellent mechanical properties, with tensile strength (up to 51.4 MPa) and flexibility (elongation at break up to 1359%) being much higher than those of the homopolymers or their blend.

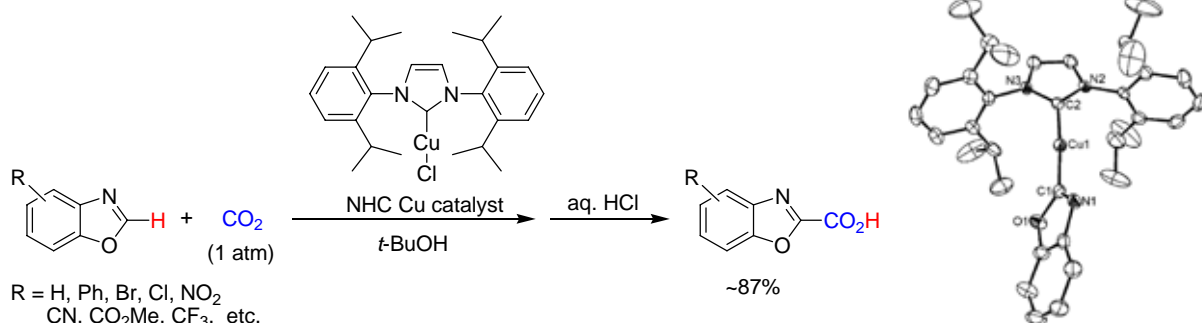
Furthermore, by using the cationic half-sandwich aminobenzyl scandium complexes, we have achieved for the first time the terpolymerization of 1,5-hexadiene (or 1,6-heptadiene) with styrene and ethylene to give the corresponding copolymers which possess syndiotactic styrene units, cyclopentyl (or cyclohexyl) units and terminal C=C double bond units. The contents of styrene content and the non-conjugated dienes in the resulting terpolymers could be easily controlled in a wide range by changing the styrene/diene feed ratio under 1 atm of ethylene.



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

The use of carbon dioxide (CO₂) 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. We have previously reported that N-heterocyclic carbene copper(I) complexes can serve as an excellent catalyst for the carboxylation of alkenyl- and arylboronic esters under an atmosphere of CO₂. Recently, we found that this Cu catalyst could efficiently work for the direct carboxylation of aromatic heterocyclic C-H bonds of benzoxazole derivatives under the atmosphere of CO₂ (Scheme 3). The catalytic CO₂ incorporation reaction proceeds under mild conditions and various functional group (halogen, nitro group, ester group, nitro group etc) could be compatible with the reaction conditions. This novel catalytic protocol offers an economical and environmentally benign process for the synthesis of heterocyclic carboxylic acids. Moreover, some key reaction intermediates such as a benzoxazolylcopper complex (Scheme 3) and its subsequent CO₂ insertion product have been isolated and structurally characterized, thus proving clear insight into the mechanistic details. Further studies on catalytic fixation of CO₂ with other substrates are under progress.

Scheme 3

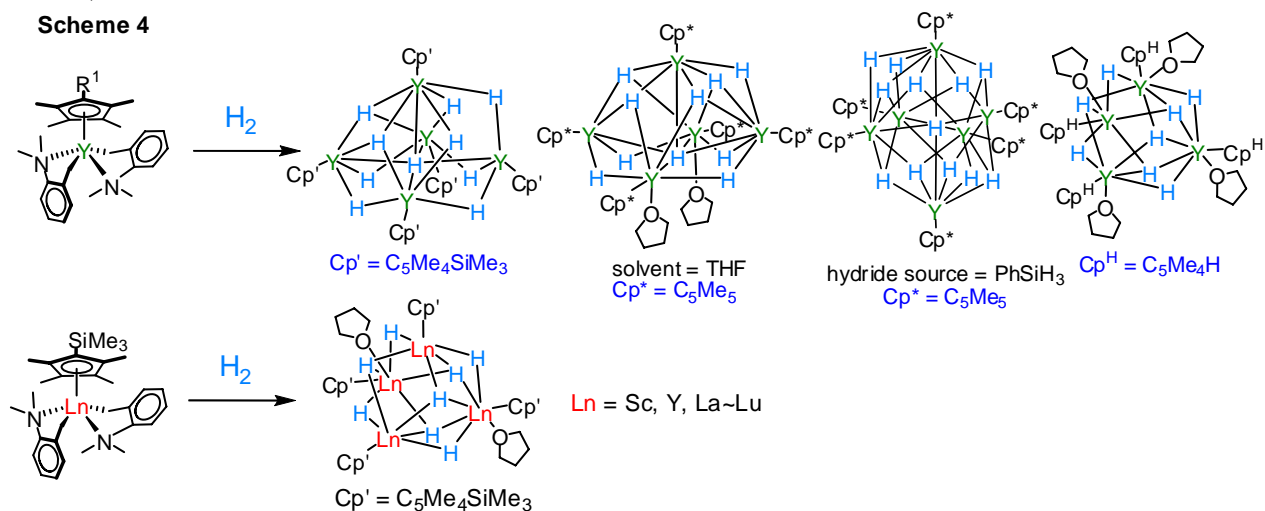


By using the rare earth catalyst having a CGC ligand, we have achieved for the first time the regioselective, direct silylation of *ortho*-C-H bonds of anisole derivatives. We have also found that the combination of a half-sandwich scandium dialkyl complex with [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] can serve as a highly efficient catalyst system for the carbozincation of internal alkynes and the C-H bond alkylation of

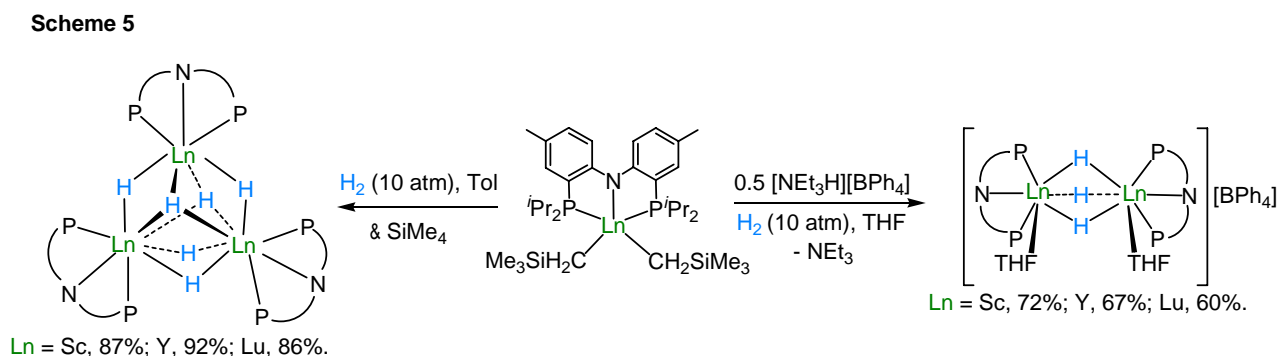
anisole and aniline derivatives with alkenes and styrenes.

3. Synthesis and structure of rare earth metal polyhydride complexes (Hou, Nishiura, Shima, Cheng, Kawai, Yanagi, Chen, Hu)

There is currently intense interest in the synthesis and reactivity of rare earth metal polyhydride complexes consisting of the dihydride species “(L)LnH₂” with one ancillary ligand per metal, because of their fascinating structure and reactivity, which are remarkably different from those of their monohydride relatives “(L)₂LnH”. Previously, we have reported the synthesis, structure and reactivity of the C₅Me₄SiMe₃-ligated tetranuclear rare-earth polyhydride complexes. Recently, by using the half-sandwich bis(aminobenzyl) complexes [(C₅Me₄R)Ln(CH₂C₆H₄NMe₂-o)₂] (Ln = Sc, Y, La~Lu; R = SiMe₃, Me, Et, H) to react with H₂ or PhSiH₃ in different solvent, we have synthesized a new series of tetra-, penta-, and hexanuclear rare earth metal polyhydride complexes (Scheme 4).



We have also achieved the synthesis of bis(phosphinophenyl)amido-ligated rare earth polyhydride complexes [(Me-PNP^{iPr})LnH₂]₃ (Me-PNP^{iPr} = {4-Me-2-(ⁱPr₂P)-C₆H₃}₂N); Ln = Y, Lu) by the hydrogenolysis of rare earth metal dialkyl complexes (Scheme 5). The cationic binuclear trihydride complexes [(Me-PNP^{iPr})₂Ln₂H₃(THF)₂][BPh₄] have also obtained for the first time (Scheme 5).

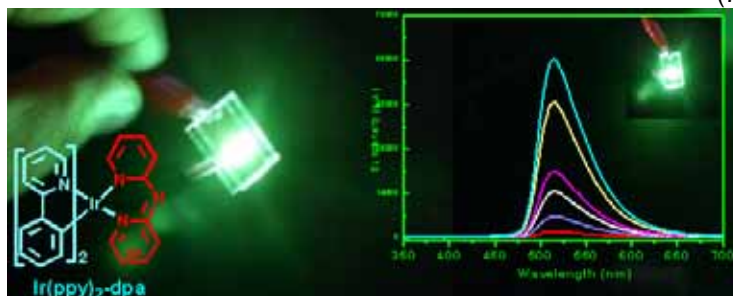
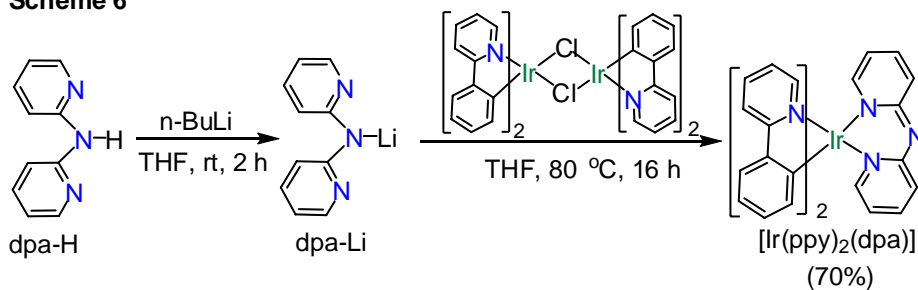


4. Development of new phosphorescent organometallic complexes for efficient organic EL materials (Hou, Nishiura, Takimoto, Rai)

The heteroleptic bis(cyclometalated) (C[^]N) iridium(III) complexes bearing an ancillary monoanionic ligand with a general formula of (C[^]N)₂Ir(L) have recently attracted much interest as useful phosphorescent materials for organic light emitting diodes (OLEDs). It has been found that for a certain bis(cyclometalated) iridium(III) species, changing the secondary ancillary ligands could significantly change the photo- and electrophysical properties of the resulting

complexes. However, in contrast with plenty of cyclometalating ligands developed for the phosphorescent Ir(III) complexes, the secondary ancillary ligands suitable for such emitting complexes have been much less extensively explored. We have recently synthesized and structurally characterized a novel 2,2'-dipyridylamido (dpa)-supported bis(cyclometalated) iridium(III) complex $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dpa})]$ (ppy = *o*-(2-pyridyl)phenyl), which represents the first example of a neutral bis(cyclometalated) iridium(III) complex bearing an ancillary 2,2'-dipyridylamido (dpa) ligand (Scheme 6). This compound can be easily sublimed in vacuum for OLED fabrication, and shows intense green electroluminescence with high current efficiency (123.5 cd/A) and high power efficiency (43.2 lm/W).

Scheme 6



Principal Investigator

侯 召民 Zhaomin Hou

鈴木 俊彰

Toshiaki Suzuki

国武 豊喜

Toyoki Kunitake

藤川 茂紀

Shigenori Fujikawa

星野 幹雄

Mikio Hoshino

羅 一

Yi Luo

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

潘 莉 Li Pan

李世輝 Shihui Li

張 坤玉 Kunyu Zhang

王 嘉瑞 Jiarui Wang

关 冰涛 Bingtao Guan

張 紅 霞 Hongxia Zhang

陳 延輝 Yanhui Chen

川合 大輔 Daisuke Kawai

柳 貴子 Takako Yanagi

Students

郭 方 Fang Guo

Virendra Rai

胡 少偉 Shaowei Hu

李 婷婷 Ting-Ting Li

山本 敦 Atsushi Yamamoto

Assistant and Part-timer

杉山 裕美 Hiromi Sugiyama

輕部 晶子 Akiko Karube

中田 真紀子 Makiko Nakada

市村 亜希 Aki Ichimura

鈴木 康広 Yasuhiro Suzuki

Visiting Members

張 亮 Liang Zhang

西井 圭 Kei Nishii