

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

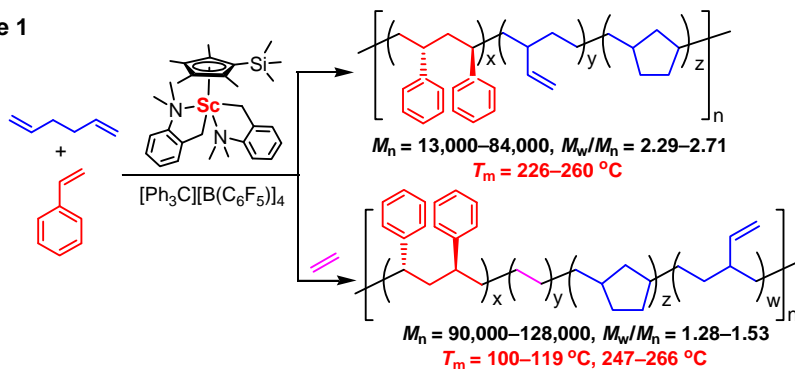
研究概要

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、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、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。その結果、 $(C_5Me_4SiMe_3)Sc(CH_2C_6H_4NMe_2-o)_2$  と  $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$  との反応によって生成する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使うことにより、スチレンと 1, 5-ヘキサジエンの共重合に初めて成功し、シクロペンチルやビニルテトラメチレン構造とシンジオタクチックスチレン鎖を有する共重合体が得られた。またこの触媒を用いることによって、エチレン、ヘキサジエン及びスチレンの 3 元共重合に初めて成功し、シクロペンチル構造とエチレンブロック鎖やシンジオタクチックスチレン鎖を有する新しいタイプの 3 元共重合体が得られた (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。

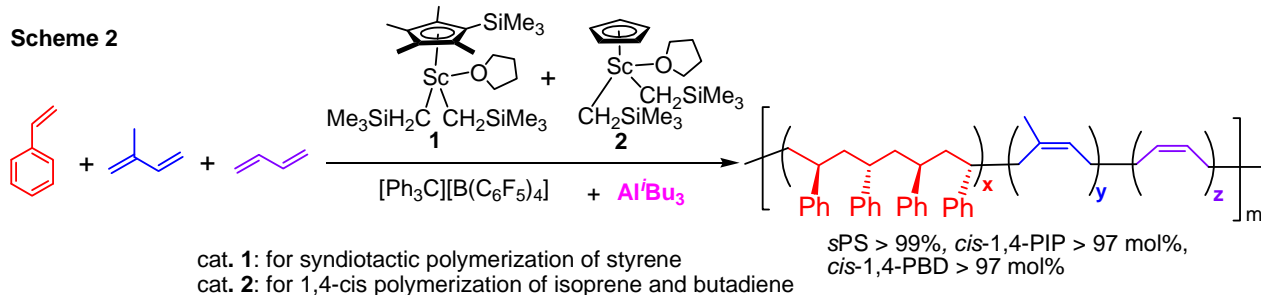
Scheme 1



さらに、この触媒は1, 6-ヘプタジエン、エチレンとスチレンの三元共重合反応にも高い触媒活性を示し、シクロヘキシルまたはシクロペンチル構造やシンジオタクチックスチレン鎖を有する共重合体の合成に初めて成功した。モノマーの仕込み比を変えることにより、ヘプタジエン (8-52 mol%) とスチレン (15-83 mol%) のモノマー組成比を幅広い範囲で制御できることが明らかとなった。

また、2つの触媒間でポリマー成長鎖を自由に行き来させることができるチェーンシャトリング試剤 ( $\text{Al}^i\text{Bu}_3$ ) を用いて、スチレン、イソプレン、ブタジエンモノマーそれぞれに対して高い立体選択性を示す2種類のスカンジウム触媒を組み合わせ、どのモノマーの重合過程でも高度に立体制御された、シンジオタクチックポリスチレン、シス-1,4-ポリイソプレン、シス-1,4-ポリブタジエン構造を有する三元共重合体の合成に初めて成功した (Scheme 2)。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り容易に調節でき、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。

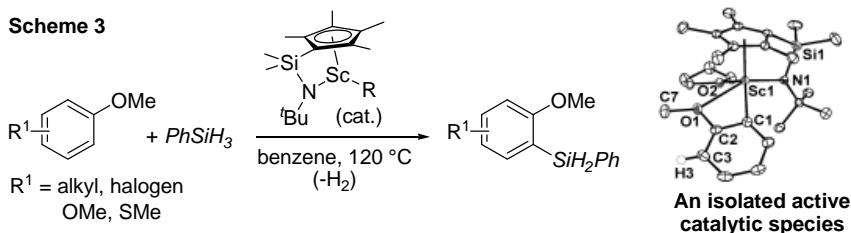
Scheme 2



## 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、根本、張 (亮)、关、孫)

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、炭素-水素結合 (C-H 結合) を活性化し、炭素-希土類結合へと変化させることが知られている。本年度は、そのような希土類錯体の特性を生かした、芳香族 C-H 結合の直接的変換反応を開発した。まず、シリレン架橋シクロペンタジエニル/アミド配位子を持つハーフサンドイッチ型スカンジウムモノアルキル錯体を触媒として用いると、アニソール誘導体上のエーテル置換基のオルト位 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へと変換可能であることを見いだした (Scheme 3)。本触媒系では、後周期遷移金属の類似反応で必要とされる水素受容体を共存させずとも反応が進行し、芳香環上のハロゲン置換基や、MeS 基、Me<sub>2</sub>N 基も共存可能である。また、反応機構を詳細に検討した結果、芳香族炭素-スカンジウム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、スカンジウム触媒によってアニソールオルト位の C-H 結合が直接活性化されて反応が進行していることが明らかとなった。

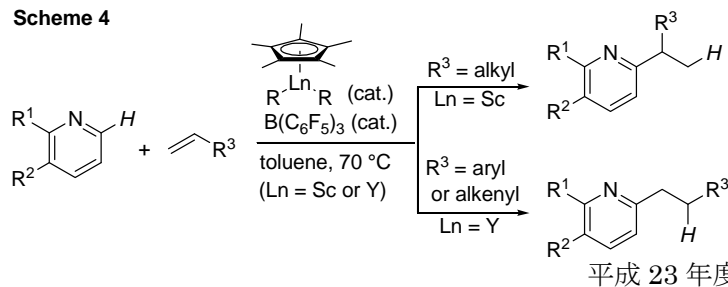
Scheme 3



一方、ハーフサンドイッチ型希土類ビスアルキル錯体と助触媒  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  より調製したカチオン性モノアルキル触媒種を用いることで、ピリジン誘導体のオルト位の芳香族 C-H 結合が活性化され、そこにオレフィンが挿入し、C-H 結合の直接的なアルキル化が触媒的に進行することも見いだした

(Scheme 4)。本反応系では用いるオレフィンの種類に応じて、オレフィンが挿入反応の過程も位置選択的に進行する。また、本反応においても基質ピリジン上のハロゲン置換基は共存可能である。これらの反応は原子利

Scheme 4



用効率の高い、有用な反応であり、現在、本触媒系の C-H 結合官能基化における適用範囲拡大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、胡、陳、李 (世)、李 (婷))

希土類金属と、それとは大きく性質の異なる d-ブロック遷移金属を含む混合型多金属ヒドリド化合物は、異種金属核同士が協奏的作用することで、従来の金属錯体にはない特異な性質を示すと期待される。特に単一の明確な構造をもつ分子性多金属ヒドリド化合物は、水素吸蔵合金  $\text{LaNi}_5$  のような無限構造を有する無機固体化合物の分子モデルとして考えると非常に興味深い。しかしながら、そのような異種多金属ポリヒドリド錯体は、これまで合成法が確立されておらず、また合成した錯体の構造同定、特にヒドリドの位置の決定の困難さから、これまであまり研究がなされていなかった。今回、当研究室でこれまで研究していた希土類ヒドリド化合物を d-ブロック遷移金属であるモリブデンやタングステンのヒドリド錯体と反応させると、分子構造が明確でしかも可逆的に水素を吸着・放出する混合型多金属ヒドリド化合物が合成できることを見いだした (Fig. 1)。さらに本系で、水素の吸脱着に伴う構造変化を X 線構造解析のより結晶常態で直接観察することにも成功した (図 2)。これまで、このようなタイプの多金属ヒドリド化合物の合成や水素との反応プロセスを明らかにした例はない。本成果は、多金属化合物の構造と水素の吸着・放出の相関に基礎的な知見を与えるとともに、新しい水素吸蔵材料の開発にもつながると期待できる。

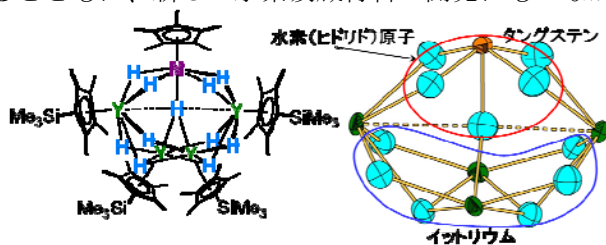


Fig. 1. 異種多金属ヒドリド化合物の構造

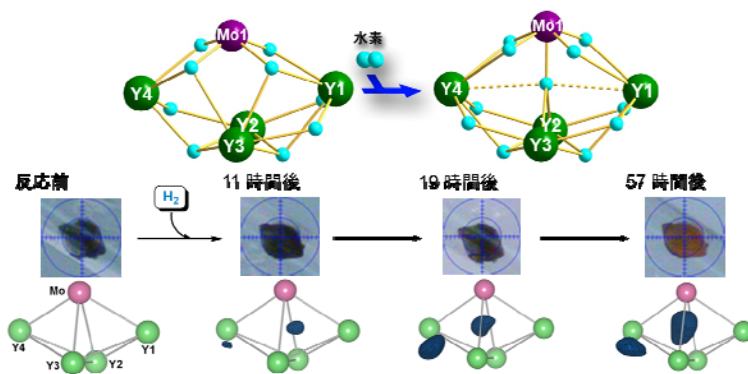
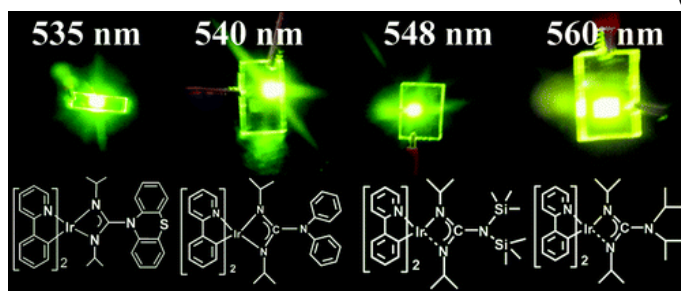
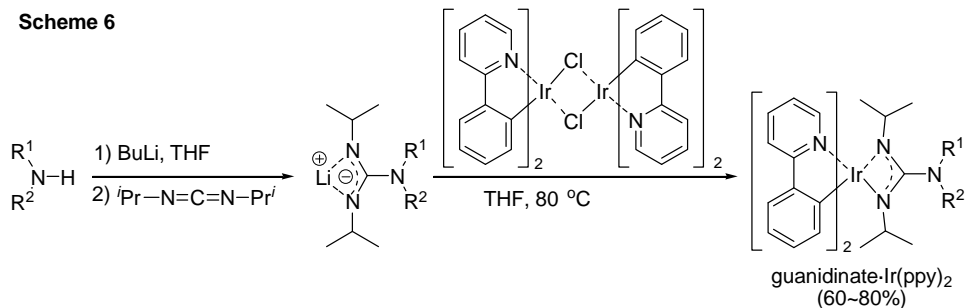


Fig 2. 結晶状態を保持したまま水素と反応する様子

### 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)

$\text{Ir}(\text{ppy})_3$  錯体のような、ホモレプテックなキレート型遷移金属錯体は、有用な発光有機 EL 材料として注目されているが、このような同型の配位子を 3 個持つ錯体は、合成や物性制御において様々な制限がある。当研究室では最近、キレート配位子型を 2 個持つイリジウム錯体種  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2]$  に窒素含有配位子を補助配位子として導入すると、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、リチウムアミドとカルボジイミドより容易に調製可能なグアニジナート配位子を導入した種々の中性のイリジウム錯体  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dpa})]$  の合成した。これら錯体は室温にて 528-560 nm の範囲で高い量子収率で発光発光した。これら錯体を 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、高い電流効率 (~45.7 cd/A) および、電力効率 (~45.7 lm/W) が示され、その発光色はグアニジナート配位子によって緑色から黄色の範囲で変化させることが可能であった (Scheme 6)。また、発

光効率は電流密度やドーピング濃度に対して依存性が低かった。このような特徴は、嵩高いグアニジナート配位子が分子間相互作用を抑制し、自己消光、三重項-三重項消滅を大きく減少さ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。



### 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 :

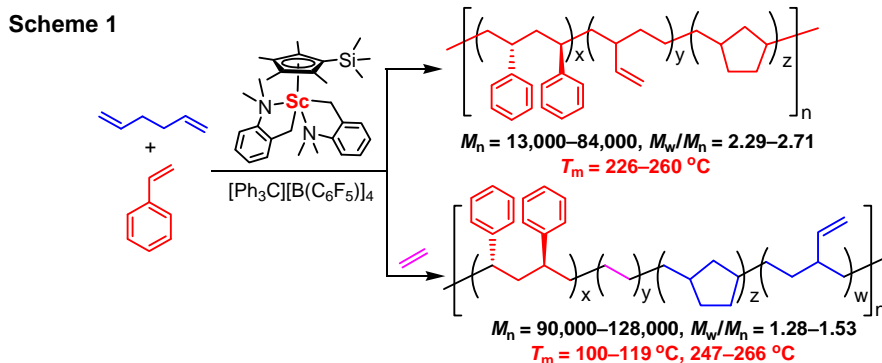
organometallic chemistry, coordination chemistry, organometallic molecular catalyst, organic synthesis, polymer synthesis, C–H bond activation and functionalization, activation and utilization of small molecules, multi-component copolymerization, rare earth metal, polyhydride cluster, d-f heteromultimetallics, 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, Pan, K. Zhang, Guo, S. Li, T. Li, H. Zhang, Wang, Yamamoto)

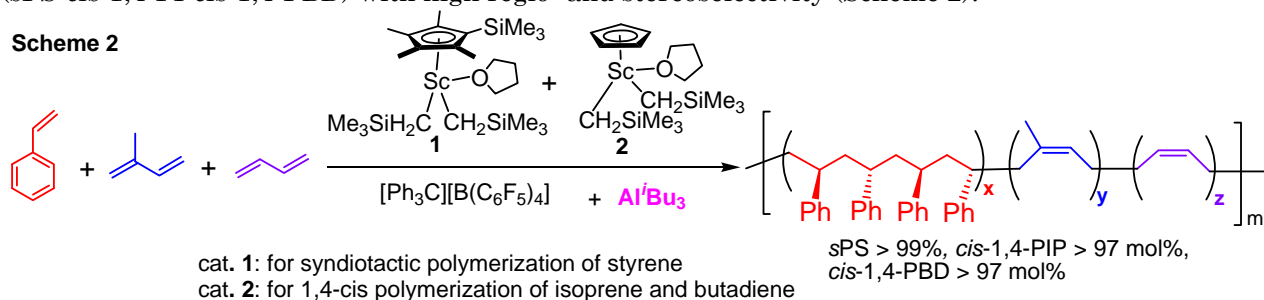
Aiming towards the creation of novel high-performance polymer materials, a part of our research programs focuses on developing highly active and selective polymerization catalysts on the basis of the unique character of the rare earth metal complexes. Recently, we have found that the THF-free aminobenzyl scandium complex with a sterically demanding ligand, such as  $(C_5Me_4SiMe_3)Sc(CH_2C_6H_4NMe_2\text{-}o)_2$ , in combination with an equivalent of  $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ , serves as an excellent catalyst for the cyclocopolymerization of 1,5-hexadiene (HD) with styrene to afford a new family of polymer materials containing methylene-1,3-cyclopentane (MCP) units, vinyltetramethylene (VTM) units and unique syndiotactic styrene–styrene sequences (Scheme 1). By use of this catalyst, the terpolymerization of HD, styrene and ethylene has also been achieved for the first time to afford novel cyclopolymer materials containing the five-member ring MCP units, ethylene–ethylene blocks and syndiotactic styrene–styrene sequences. The composition of the copolymers can be controlled in a wide range simply by changing the co-monomer feeding ratios.



By using the  $(C_5Me_4SiMe_3)Sc(CH_2C_6H_4NMe_2-o)_2/[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$  catalyst system, we have achieved, for the first time, the cycloterpolymerization of 1,6-heptadiene (HPD) with styrene and ethylene to give a new series of novel polymers, which possess syndiotactic polystyrene units, methylene-1,3-cyclohexane (MCH) and ethylene-1,2-cyclopentane (ECP) units and ethylene units. The styrene and HPD contents in the resulting polymers could be easily controlled in a wide range by changing the styrene/HPD feed ratio.

Furthermore, by using two different scandium metal catalyst systems, which show syndiospecific selectivity and excellent livingness for styrene polymerization and *cis*-1,4-selectivity and excellent livingness for isoprene polymerization, respectively, in the presence of a chain-shuttling agent (triisobutylaluminum), we have achieved for the first time the regio-, and stereospecific chain-shuttling copolymerization of styrene, isoprene and butadiene to give unprecedented multi-block copolymers (sPS-*cis*-1,4-PI-*cis*-1,4-PBD) with high regio- and stereoselectivity (Scheme 2).

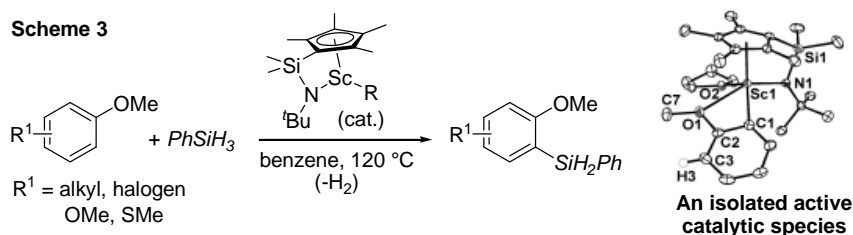
Scheme 2



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

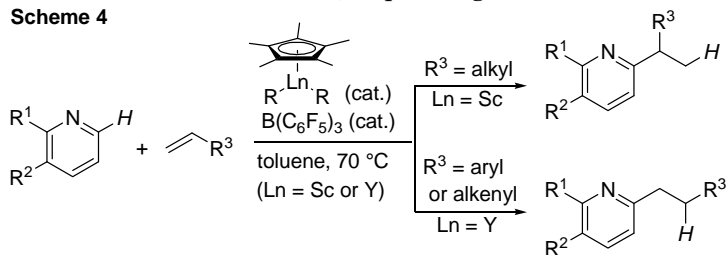
The development of new catalytic reactions for synthetic organic chemistry on the basis of our original rare-earth metal complexes is also a major interest in our laboratory. By using the rare earth catalyst having a CGC ligand, we have achieved for the first time the regioselective, direct silylation of *ortho*-C-H bonds of anisole derivatives (Scheme 3). The reaction smoothly proceeds without requirement for a hydrogen acceptor to achieve high conversion. Aromatic C-X bonds (X = Cl, Br, I, SMe, NMe<sub>2</sub>) can survive the reaction conditions. The successful isolation and structural characterization of the anisyl complex and the hydride complex have offered important insight into the mechanistic aspects of the catalytic process.

Scheme 3



We have also found that half-sandwich rare-earth dialkyl complexes such as  $(C_5Me_5)Ln(CH_2C_6H_4NMe_2-o)_2$  ( $Ln = Sc, Y$ ) in combination with an activator such as  $B(C_6F_5)_3$  can serve as an excellent catalyst for the *ortho*-selective direct C-H addition of pyridines to a variety of olefins such as 1-alkenes, styrenes, and 1,3-conjugated dienes to afford straightforwardly a series of alkylated pyridine derivatives in an atom-economical way (Scheme 4). The addition reaction proceeds in a regioselective manner regarding the insertion of the C-C double bond, depending on the structure of the olefin used. Reactive functional groups, such as halides (I, Br, Cl, F), can survive the reaction conditions. The present rare-earth catalysts are complementary to late transition metal catalysts in terms of selectivity, functional group tolerance, and substrate scope. Further studies on the rare-earth-catalyzed direct C-H bond

Scheme 4



functionalizations with other substrates are in progress.

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

Heterometallic hydride clusters containing both rare-earth and d-transition metals are of remarkable interest in terms of both their structure and reactivity. However, such heterometallic complexes have hardly been investigated to date because of difficulty in synthesis and structural characterization. We have carried out detailed studies on the synthesis, X-ray and neutron diffraction, and hydrogen addition and release properties of a novel family of rare-earth/d-transition metal heterometallic polyhydride complexes of the core structure type of “ $Ln_4MH_n$ ” ( $Ln = Y, Dy, Ho$ ;  $M = Mo, W$ ;  $n = 9, 11, 13$ ) (Fig. 1). Monitoring of hydrogen addition to a hydride cluster such as  $[(C_5Me_4SiMe_3)Y]_4(\mu-H)_9Mo(C_5Me_5)$  in a single-crystal-to-single-crystal process by X-ray diffraction has been achieved for the first time (Fig. 2). The density functional theory (DFT) studies have revealed that the hydrogen addition process is cooperatively assisted by the Y/Mo heterometallic sites, thus offering unprecedented insight into the hydrogen addition and release process of a metal hydride cluster.

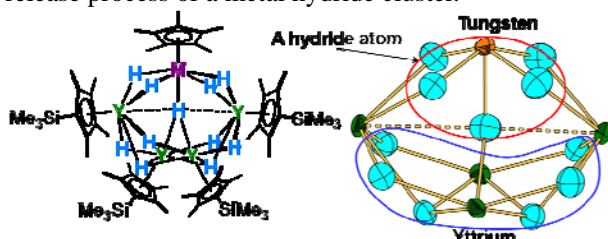


Fig. 1. Neutron structures of the core of heterometallic polyhydride complexes

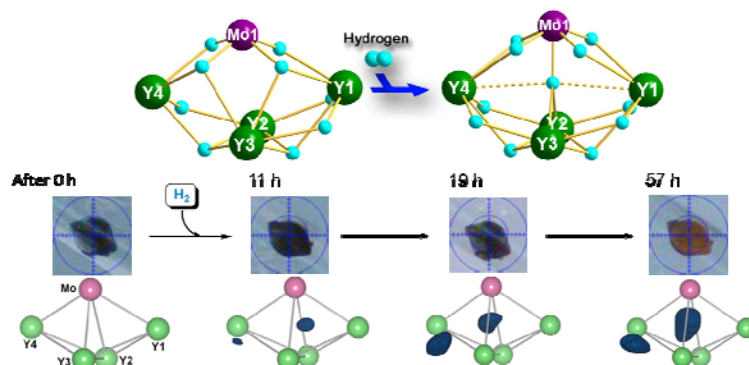
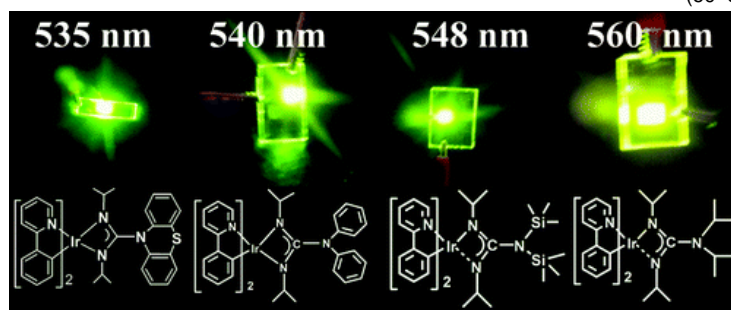
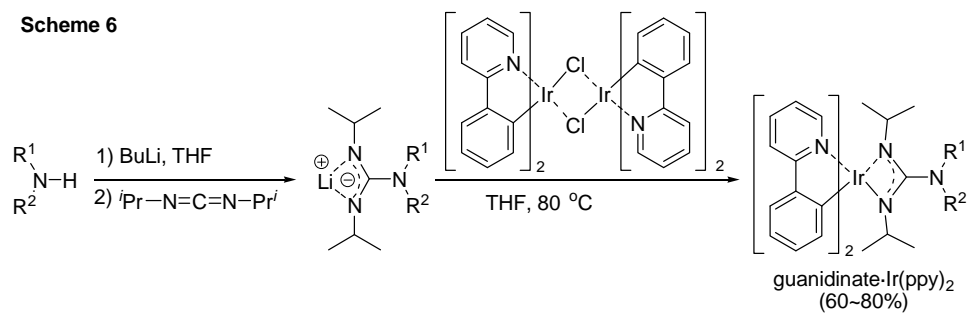


Fig. 2. Real time monitoring of hydrogen addition reaction to the  $Y_4Mo$  cluster.

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

The heteroleptic bis(cyclometalated) ( $C^{\wedge}N$ ) iridium(III) complexes bearing an ancillary monoanionic ligand with a general formula of  $(C^{\wedge}N)_2Ir(L)$  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 series of heteroleptic bis(cyclometalated) iridium(III) complex with various ancillary guanidinate ligands that could be easily prepared by the reaction of a lithium amide with  $N,N'$ -diisopropylcarbodiimide (Scheme 6). These new Ir(III) complexes showed intense emissions at room temperature in the range of 528–560 nm with high quantum yields. Organic light-emitting diodes fabricated by the use of these complexes as dopants in a CBP ( $N,N'$ -dicarbazolylbiphenyl) host showed high current efficiency

(~137.4 cd/A) and power efficiency (~45.7 lm/W). Moreover, their EL efficiencies were insensitive to the doping concentration in a wide range of current density. The EL emission colour could be changed in the range of green to yellow by choosing appropriate guanidinate ligands. These good EL properties may result from the steric hindrance of the guanidinate ligands, which could significantly reduce the intermolecular interaction of these complexes, thus leading to the reduction of self-quenching and triplet-triplet annihilation.





***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 Rai

程 建华              Jianhua Cheng

潘 莉                 Li Pan

李世輝              Shihui Li

关 冰涛              Bingtao Guan

張 坤玉              Kunyu Zhang

張 亮                 Liang Zhang

張 紅 霞              Hongxia Zhang

陳 延輝              Yanhui Chen

川合 大輔            Daisuke Kawai

王 保力              Baoli Wang

根本 耕司            Koji Nemoto

***Students***

郭 方                 Fang Guo

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

曾我 久司            Hisashi Soga

市村 亜希            Aki Ichimura

鈴木 康広            Yasuhiro Suzuki

***Visiting Members***

宋 国勇              Guoyong Song

西井 圭              Kei Nishii

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