

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. 新しい触媒をデザインして創製する
2. これまで不可能だった新反応を開発する
3. これまででない新しい機能性材料を開発する

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、重合、希土類金属、ポリヒドロクラスタ

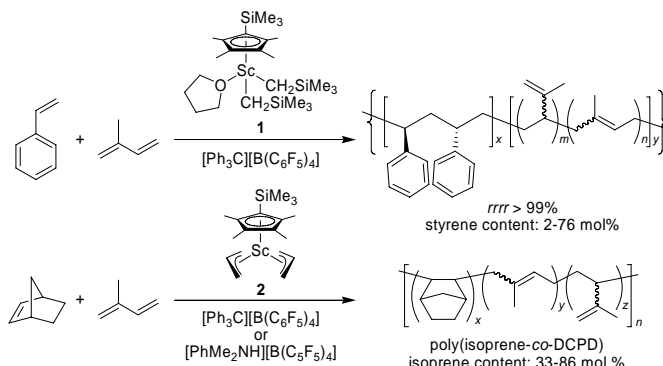
研究目的

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。

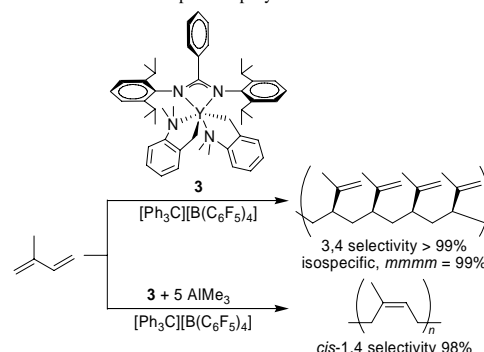
1. 高機能ポリマーの創製を目指した新規精密重合触媒の開発 (侯、西浦、張(立)、李、張(浩)、王(海)、潘、黄、郭)

優れた機能を持つ新しい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生かし、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、ハーフサンドイッチ型スカンジウム錯体 **1**/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]触媒系を用いることにより、シンジオタクチックポリスチレン配列をもつスチレン-イソプレン共重合体を得ることに世界で初めて成功した(Scheme 1)。重合体中のスチレン含有率(2-76 mol %)は、スチレン/イソプレン比を変えることにより容易に制御できる。ポリイソプレンブロックは、*cis*-1,4-構造と 3,4-構造が混在するが、ポリスチレンブロックは非常に高いシンジオタクチシティー(*rrrr* > 99%)をもつ。この共重合反応は、シンジオ特異的なスチレン-イソプレン共重合を実現した初めての例である。この共重合体は、従来の sPS の欠点を克服したポリマー材料として期待されるだけでなく、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。また、ジアルル錯体 **2**/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]あるいは[PhMe₂NH][B(C₆F₅)₄]触媒系を用いることにより、ノルボルネン-イソプレンランダム共重合も可能となった(Scheme 1)。従来の触媒系では、環状オレフィン-イソプレンの共重合は困難であったが、本触媒系により得られる共重合体中のイソプレン含有率は 33-86 mol %の広範囲にわたって容易に調節することが可能である。

一方、ベンズアミジナート錯体 **3**/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]を用いる



Scheme 1. Scandium half-metallocene-catalyzed syndiospecific styrene-isoprene copolymerization and norbornene-isoprenecopolymerization.

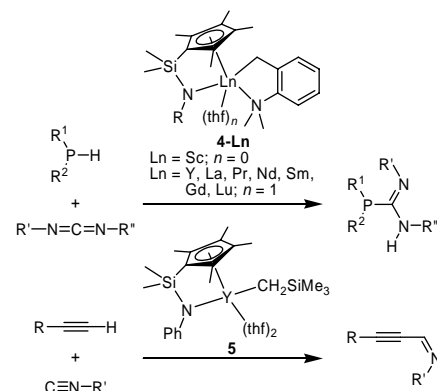


Scheme 2. Isoprene polymerization with yttrium amidinate catalysts: switching the resio- and stereoselectivity by addition of AlMe₃.

ことにより、非常に高い選択性でアイソタクチック 3,4-ポリイソプレン (3,4 選択性 99%、*mmmm* = 99%) が得られることを明らかにした (Scheme 2)。さらに、この触媒系に 3 当量以上の AlMe_3 を加えると選択性が逆転し、5 当量の AlMe_3 を加えると *cis*-1,4 構造の割合が 98% の *cis*-1,4-ポリイソプレンが得られた。これまで、アルキルアルミニウムを含有する様々なイソプレン重合触媒が報告されているが、アルキルアルミニウム化合物の添加によってこのように位置および立体選択性が大きく変わる例は知られていない。

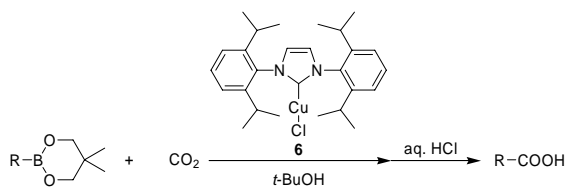
2. 高効率・高選択的な有機合成を目指した新規有機金属触媒の開発 (侯、坂本、鈴木、瀧本、西浦、大石、小山田、于、Rai、宇佐美)

ほしいものだけをつくる高効率・高選択的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希土類金属アルキル錯体 **4-Ln** ($\text{Ln} = \text{Y, La, Pr, Nd, Sm, Gd, Lu}$) が、ホスフィンのカルボジイミドへの付加反応の優れた触媒となることを見出し、様々なホスファグアニジン合成することに成功した (Scheme 3)。これらの錯体の触媒活性は、中心金属のイオン半径が増大するにつれて向上した ($\text{La} > \text{Pr}, \text{Nd} > \text{Sm} > \text{Gd} > \text{Lu} > \text{Sc}$)。また、錯体 **5** を触媒前駆体として用いることにより、末端アルキンとイソシアニドの (*Z*)-選択的クロスカップリング反応を初めて実現し、(*Z*)-1-アザ-1,3-エンインの選択的合成に成功した (Scheme 3)。



Scheme 3. Catalytic addition of phosphine to carbodiimide and cross-coupling of acetylene and isocyanide.

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、様々な有機金属錯体を用いて二酸化炭素の活性化と有効利用について研究を進めている。N-複素環式カルベン配位子を有する銅錯体触媒 **6** を用いると、二酸化炭素雰囲気下、*t*-ブトキシカリウム存在下でアリールおよびアルケニルボロン酸エステルはカルボキシル化され、種々のカルボン酸誘導体が選択的に得られた。他の反応基質との反応による触媒的二酸化炭素固定化についても検討中である。



Scheme 4. Cu-catalyzed carbonylation of aryl- and alkenylboronic esters with CO_2 .

また、エンインユニットを有する新規 E L 発光材料の開発も行っており、E L 特性の評価に関しては川合表面化学研究室の坂口副主任研究員と共同研究を行っている。

3. 多核希土類金属ポリヒドリド錯体の合成、構造と反応性 (侯、西浦、島、今野、王(子)、关)

当研究室では、4 核構造を有する希土類ポリヒドリド錯体の構造や反応性に関する研究を行っている。この錯体のクラスターの中心に 4 つの金属と架橋した $\mu_4\text{-H}$ が存在することを X 線構造解析により明らかにしているが、X 線では精度の点で問題があり、金属とヒドリドの結合長について議論することは困難だった。本年度は南カリフォルニア大学のロバートバウ教授との共同研究により、イットリウムポリヒドリド錯体の中性子回折を行い、ヒドリド配位子の精密な構造解析に成功した (図 1)。これは $\mu_4\text{-H}$ の配位様式を中性子回折によって明らかにした初めての例である。通常、二重、三重架橋と架橋数が増えるにつれて金属ヒドリド結合長は長くなる傾向があるが、このイットリウム錯体では四重架橋の結合長は三重架橋のものより短くなっており、4 核クラスターコア内の空間が比較的狭くなっていることを示している。

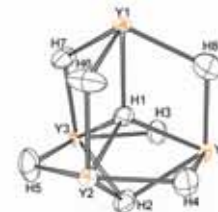


図 1. イットリウムヒドリド錯体のコア構造

また、希土類金属と d-ブロック遷移金属を有する異種金属ヒドリド錯体は、金属間の協同効果が期待される興味深い錯体であるが、これまでほとんど報告例がない。本年度は、ハーフサンドイッチ型ルテチウムジアルキル錯体 $\text{Cp}^*\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) を出発原料として用い、ルテニウムトリヒドリドホスフィン錯体 $\text{Cp}^*\text{RuH}_3(\text{PMe}_3)$ と反応させることにより、トリメチルホスフィン上の一つのメチル基で C-H 結合活性化反応を伴って、対応する Lu/Ru 異種金属ジヒドリド錯体を得られることがわかった。このフォスフィノメチレンで架橋された 2 核錯体にフェニルシランを反応させると、このメチレン上で脱水素シリル化反応が起こることが明らかとなった。

Key Sentence :

1. Design and synthesize new complexes having novel structures
2. Explore new chemical transformations
3. Create new functionalized materials

Key Word :

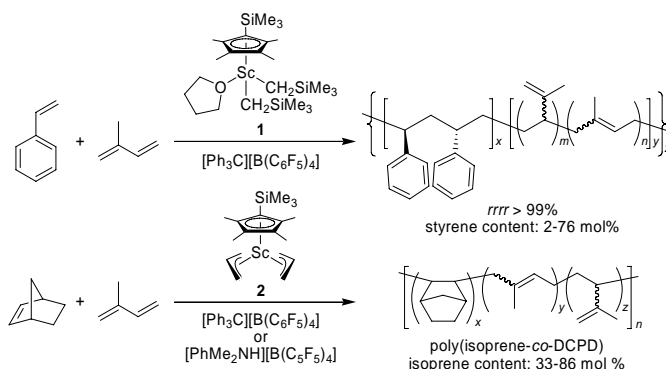
Organometallic chemistry, Coordination chemistry, Organometallic catalyst, Molecular catalyst, Organic synthesis, polymerization, Rare earth metal, Polyhydride cluster

Purpose of Research

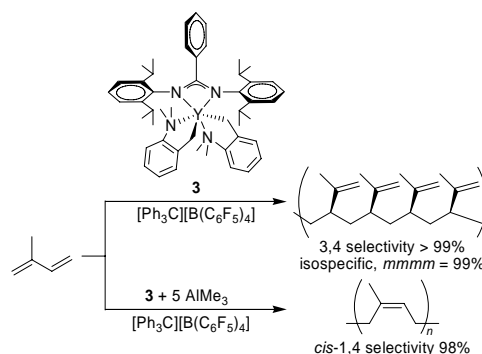
Our research interests cover broad areas of organometallic chemistry, which include synthesis of new complexes having novel structures, development of more efficient, more selective catalysts for olefin polymerization and organic synthesis, and exploration of new chemical transformation processes by 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 (Hou, Nishiura, L. Zhang, Li, H. Zhang, H. Wang, pan, Huang, Guo)

Aiming towards the creation of new, high performance polymer materials, a part of our research program focuses on developing highly active and selective polymerization catalysts on the basis of the unique character of the rare earth metal complexes. A combination of a half-sandwich scandium complex **1** with $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ can serve as a novel catalyst for the syndiospecific copolymerization of styrene with isoprene to give a new family of styrene-isoprene copolymers which possess well-defined syndiotactic styrene-styrene blocks ($r_{rrrr} > 99\%$), although the PI blocks possess mixed 1,4- and 3,4-microstructures (Scheme 1). The styrene content in the copolymers could be adjusted in a wide range (2–74 mol %) by changing the styrene/isoprene feed ratio. The cationic complexes, which formed by the reaction of diallyl complex **2** and $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ or $[\text{PhMe}_2\text{NH}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ showed unique activity for the copolymerization of isoprene and norbornene to afford random isoprene-norbornene copolymers that were previously unavailable (Scheme 1). Isoprene incorporation in the present copolymerization reactions was easily controlled simply by changing the isoprene/norbornene feed ratio to give the corresponding random copolymers with a wide range of isoprene content (33–86 mol%). It is usually difficult to incorporate isoprene into a cyclic olefin copolymer by other catalysts.



Scheme 1. Scandium half-metallocene-catalyzed syndiospecific styrene-isoprene copolymerization and norbornene-isoprenecopolymerization.



Scheme 2. Isoprene polymerization with yttrium amidinate catalysts: switching the regio- and stereoselectivity by addition of AlMe_3 .

On the other hand, an amidinate ligated yttrium complex **3** is a unique catalyst precursor for the polymerization of isoprene (Scheme 2). Complex **3** shows extremely high activity and excellent 3,4-isospecificity for the polymerization of isoprene in the presence of one equivalent of $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (3,4-selectivity 99%, $m_{mmm} = 99\%$). More remarkably, however, the regio- and stereoselectivity of this catalyst system can be switched from 3,4-isospecific to 1,4-*cis* selective simply by adding an alkylaluminum compound, such as AlMe_3 . Although the polymerization of isoprene by various catalyst systems has been studied extensively, such a dramatic switching of the regio- and

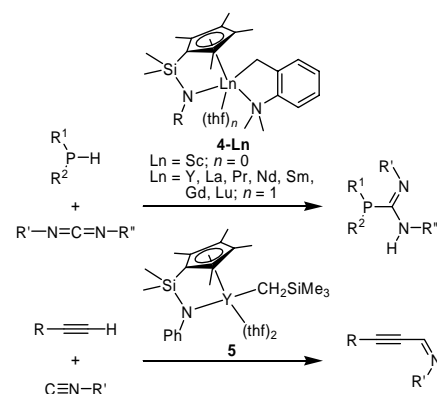
stereoselectivity is, to our knowledge, unprecedented.

2. New organometallic catalysts for efficient organic synthesis (Hou, Sakamoto, Suzuki, Takimoto, Nishiura, Ohishi, Oyamada, Yu, Rai, Usami)

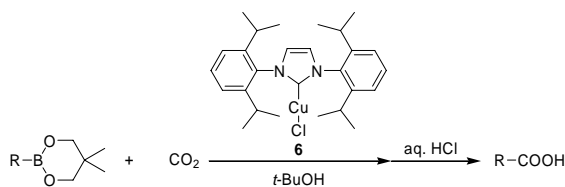
We also focus our efforts on developing new, efficient, and selective catalytic methods for organic synthesis using our rare earth complexes. Half-sandwich rare-earth metal aminobenzyl complexes,

$[\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{NC}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-}2,4,6)\}\text{Ln}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}o)(\text{thf})]$ (**4-Ln**) (Ln = Y, La, Pr, Nd, Sm, Gd, Lu) can serve as efficient catalyst precursors for the catalytic addition of various phosphine P-H bonds to carbodiimides to form a series of phosphaguanidine derivatives (Scheme 3). A significant increase in the catalytic activity was observed, as a result of an increase in the metal size with a general trend of La > Pr, Nd > Sm > Gd > Lu > Sc. Half-sandwich yttrium complex **5** catalyzed the cross-coupling of terminal alkynes with isocyanides to afford selectively the corresponding (*Z*)-1-aza-1,3-enyne products for the first time (Scheme 3).

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. The combination of N-heterocyclic carbene copper(I) catalyst **6** with tBuOK can serve as an excellent catalyst system for the carboxylation of aryl- and alkenylboronic esters with CO₂, leading to selective formation of various functionalized carboxylic acid derivatives. Further studies on catalytic fixation of CO₂ with other substrates are under progress.



Scheme 3. Catalytic addition of phosphine to carbodiimide and cross-coupling of acetylene and isocyanide.



Scheme 4. Cu-catalyzed carbonylation of aryl- and alkenylboronic esters with CO₂.

3. Syntheses, structures, and reactivity of multimetallic rare earth metal polyhydride complexes (Hou, Nishiura, Shima, Konno, Z. Wang, Guan)

A four-coordinate hydrogen atom has been unambiguously located, by single-crystal neutron diffraction for the first time, in the center of the tetrahedral metal complex (Cp')₄Y₄H₈(THF) (Cp' = C₅Me₄SiMe₃) which was prepared via the reaction of Cp'Y(CH₂SiMe₃)₂(THF) with gaseous H₂. The core of the molecule consists of a tetranuclear cluster with one interstitial, one face-bridging, and six edge-bridging hydride ligands (Figure 1). Comparison of metal-hydride bonds based on neutron diffraction analysis suggests that, in contrast to 6-coordinate hydrogen atoms (for which there is more than enough room to rattle around the six-atom cavity), a 4-coordinate cavity is much less spacious, and, consequently, a hydrogen atom in a tetrahedral site is much more likely to be bound more tightly as compared to its 6-coordinate analogue.

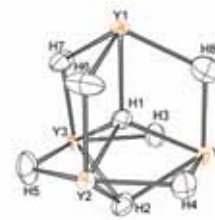


Figure 1. The core structure of yttrium polyhydride complex.

d-f Heterobimetallic hydride complexes consisting of a lanthanide (f-block) metal and a late d-block transition metal are of much interest because of the synergistic effects that may result from the two substantially different metal centers. Despite continuous interest in this area, well-defined d-f heterometallic hydride complexes are still limited. In this fiscal year, we have investigated the synthesis, structure and reactivity of the d-f heterobimetallic hydride complexes which are constructed by use of a half-sandwich lanthanide unit. The reaction of the half-sandwich lutetium dialkyl complex Cp*Lu(CH₂SiMe₃)₂(THF) (Cp* = C₅Me₅) with ruthenium trihydrido phosphine complexes Cp*Ru(PR₃)H₃ (R₃ = Ph₃, Ph₂Me, PhMe₂, Me₃) afforded the corresponding Lu/Ru heterobimetallic dihydride complexes, accompanied by selective C-H bond activation of the phosphine ligand. The reaction of such a resulting phosphinomethyl-bridged Lu/Ru complex with PhSiH₃ led to selective

dehydrogenative silylation at the "CH₂" unit.

Head

侯 召民 Zhaomin Hou

Members

今野 陽介 Yosuke Konno
李 曉芳 Xiaofang Li
西浦 正芳 Masayoshi Nishiura
潘 莉 Li Pan
坂本 康治 Yasuharu Sakamoto
島 隆則 Takanori Shima
鈴木 俊彰 Toshiaki Suzuki
瀧本 真徳 Masanori Takimoto
王 海玉 Haiyu Wang
于 振濤 Zhen-Tao Yu
張 立新 Lixin Zhang
張 浩 Hao Zhang

Special Postdoctoral Researchers

大石 健 Takeshi Ohishi
小山田 重蔵 Juzo Oyamada

Visiting Members

Bingtao Guan
郭 方 Fang Guo
Xiaofeng Huang
Virendra Kumar Rai
王 子濤 Zitao Wang

Trainees

宇佐美 沙織 Saori Usami

Assistant and Part-timer

胡 劍鋒 Jianfeng Hu
田子 友紀 Yuki Tago