

有機金属化学研究室

Organometallic Chemistry Laboratory

主任研究員 若槻 康雄
WAKATSUKI, Yasuo

当研究室は金属と有機化合物炭素の直接的相互作用を基本的要因とする有機金属化学を研究している。有機金属化合物においては、周期表全域に広がる金属種類の多様さと、結合しうる有機化合物の豊富さ、さらにそれらの結合様式の様々な変化が相まって極めて多彩で特徴的な化学的反応性および物性の性質の発現が期待できる。当研究室では新しい有機金属錯体を合成しその構造と反応性や物性との関連、理論計算による電子論的解析など様々な角度から基礎的検討を加えている。集積された知見を基に、電子あるいは立体的にデザインされた金属-有機反応場の構築とそれにより高度に制御された(触媒)化学反応や物性の発現を追及している。金属種としては主に遷移金属を対象としており、前周期から後周期まで幅広い金属種を取り扱うと共に、希土類金属にも重点をおいている。また分子中に複数の同種または異種金属原子を含むクラスターや多金属集合体についても、隣接もしくは π -共役でつながれた金属原子の協同作用による新しい反応場やエネルギー伝達系の生成を意識して積極的に研究を展開している。

1. d-ブロック有機金属錯体の合成と新規触媒作用の開発
(若槻, 三瀬, 鈴木(教), 徳永^{*1}, 高山^{*2}, 鈴木(俊)^{*2}, 太田^{*3}, 本田^{*3}, 手塚^{*3})

遷移金属の種類と原子価、ならびに配位子の設計により、適切な金属錯体反応場をデザインし、その環境下で反応する有機反応剤の種類や反応部位の選択および立体選択を制御できる反応場の実現と、そのような場で実現できる有用な触媒反応の開発をめざして検討を行った。

(1) ルテニウム触媒によるビニルシラン類のシリル移動型反応による新規オレフィンの合成

以前当研究室で見いだした、ビニルシランが触媒量のルテニウムヒドリド錯体の作用により 1,1-およびトランス-1,2-二置換ビニルシランとエチレンに不均化する反応を発展させ、ジエン類との反応で効率良く新規ジシラン化合物を得る反応を開発した。

(2) ルテニウム錯体触媒による末端アルキンの水和反応と反応機構の解明

以前当研究室で初めて見いだされた、anti-Markovnikov型に進行する末端アルキンの水和による直鎖アルデヒド生成について活性と選択性の向上を目指した結果、Cp-配位子と2座配位型リン配位子を持つルテニウム錯体を用いてほぼ完全に初期の目的を達成することができた。基質として、極性置換基を持つアルキンについても選択的、定量的に直鎖アルデヒドを得ることができた。理論計算による詳細な反応解析の結果、配位アセチレンに対するプロトン化を初期ステップとし、ピニリデンへの異性化を経由するもので今まで知られていない反応パターンによるものであることを明らかにした。

(3) 末端アルキンに対する分子間ヒドロアミノ化反応を経由するインドール合成

3核ルテニウムカルボニル錯体に微量の酸を添加した系が効率の高い触媒作用を示し、アニリン類の末端アルキンへのヒドロアミノ化が進行してケチミン類を与えることを

昨年度に見いだした。本年度はアルキンとしてプロパルギルアルコール誘導体を用いた結果、生成するケチミンの水素移動によるケトアミンへの異性化と閉環を伴って容易にインドール環を合成できることが明らかとなった。反応は無溶媒で、空気中でも問題なく進行するため、反応装置が簡単でよいこと、非置換アニリンそのものを原料として一段階で合成できることなど、優れた実用性を持つことが分かった。

(4) 8族金属錯体を用いたオレフィン重合反応

ジイミン型配位子を持つニッケルおよびパラジウム2価錯体を合成し、ゼオライトへの担持条件下、また超高压条件下におけるプロピレンの重合について検討した。

(5) 多金属集合体における磁気的相互作用

6配位3価クロムをユニットとした種々の分岐型多核錯体のデザインと合成を行った。3価クロムが持つ3つの不対電子に起因する磁気がお互いにどのような相互作用をするかについて詳細な検討を加えた。

^{*1} 訪問研究員, ^{*2} 基礎科学特別研究員, ^{*3} 研修生

2. 希土類金属錯体の合成と新規触媒反応の開発(若槻, 侯, Zhang^{*1}, 小泉^{*2}, 会田^{*2}, 西浦^{*2}, Tardif^{*3}, 斉藤^{*4})

ランタノイド金属(希土類金属, f-ブロック遷移金属)の合成化学における利用は近年急速に進んでいるが、基礎となるべき錯体化学的研究が立ち遅れているため利用できる錯体は極めて限られている。ランタノイドの錯体、特に低原子価のものが空気や湿気に対して極めて鋭敏で分解しやすいことが大きな原因であるが、この点を克服して2価のサマリウムとイッテルビウムを中心に錯体化学的研究とその触媒反応への応用を昨年度に引き続いて展開した。

(1) スチレン-エチレンブロック共重合体の選択的合成と反応機構の解明

当研究室で初めて見いだされた、希土類錯体によるスチレンとエチレンのブロック共重合における配位子の影響を系統的に検討した結果、シクロペンタジエニルとチオラート配位子を同時に持つ2価サマリウム錯体が共重合に対して最も高い選択性を示すことが分かった。エチレン雰囲気下スチレンモノマーの仕込み量を調節するだけでポリスチレン含有量のコントロールされたスチレン-エチレンブロック共重合体を一段階でしかも選択的に得ることができた。これら共重合体はポリスチレンとポリエチレンのブレンド化相溶剤や紫外線除去フィルムなどへの応用が期待できる。また、スチレンとエチレンの逐次重合並びに共重合を詳細に検討し、本ブロック共重合反応がエチレン重合から始まりスチレン重合で終了することを明らかにした。

(2) 希土類メタロセン錯体によるブタジエンの1,4-シスリビング重合およびスチレンとの共重合

サマリウム錯体をアルミノキサン(MMAO)などの助触媒と組み合わせると、ブタジエン重合に対して高い1,4-シス選択性および良好なリビング性を示すことを昨年度に見いだした。本年度は、この触媒系において重要な役割を演じると思われるカチオン性希土類メタロセン錯体について重点的に検討を行い、それをベースとした新規触媒系を開発した。ブタジエン重合における1,4-シス選択性およびリビング性をさらに向上させることができた上、高い1,4-シス含有率を持つブタジエンとスチレンのブロックおよびランダム共重合体も初めて合成することに成功した。これら新規ポリマーは良好なゴム弾性を有し省燃費タイヤなどへの利用が期待される。

(3) 架橋型シクロペンタジエニル/アミドまたはホスフィド配位子を持つ新規2価ランタノイド錯体の合成と反応

今までほとんど検討されなかった架橋型シクロペンタジエニル/アミドおよびホスフィド配位子を持つ2価サマリウムやイッテルビウム錯体を合成し、これら新規錯体が良好な1電子還元力を有しエチレン重合にも活性を示すことを明らかにした。

(4) ペンタメチルシクロペンタジエニルとシロキシドを配位子とする2価サマリウム複核錯体の合成と特異な反応性

2価サマリウム錯体とプトキシシラノールとの反応により、対応する混合配位子型2価サマリウム複核錯体が得られた。この錯体が1電子還元剤としての反応性を示す一方、ユニークなルイス塩基性も有し他の方法では合成困難な種々の逆サンドイッチ型多核ランタノイド錯体の合成に有用であることが分かった。

(5) 新規希土類アルキル、シリルおよびヒドリド錯体の合成と触媒作用

種々の2価希土類メタロセン錯体と当量のアルキルカリウムまたはシリルカリウムとの反応により、初めてのモノペンタメチルシクロペンタジエニル希土類2価アルキルまたはシリル錯体がそれぞれ高収率で得られた。このタイプの2価サマリウム錯体を一級シランと反応させると、前例のない水素原子が包蔵された希土類ポリヒドリドクラスター錯体が得られた。これら新規錯体は種々のオレフィンの水素ケイ素化に対し高い触媒活性と良好な位置選択性を示した。

3. 多金属集合体の合成と反応(若槻, 大沢, 中島^{*1}, Liu^{*2}, 和田^{*2}, 石黒^{*3}, 木本^{*4}, 渡辺^{*4})

[参照 基礎科学研究: 環境分子科学研究 3. 環境分子の化学変換に関する研究]

^{*1} 基礎科学特別研究員, ^{*2} 訪問研究員, ^{*3} 研修生(埼玉大学), ^{*4} 研修生

誌上発表 Publications

(原著論文) *印は査読制度がある論文誌

Takahashi H., Kobayashi K., and Osawa M.: "Crystal structure of monomeric arene chloro ruthenium (II) complex, $[\text{RuCl}_2\text{C}_6\text{H}_6(\text{MeCN})]$ ", *Anal. Sci.* **16**, 777-779 (2000). *

Nakajima T., Ishiguro A., and Wakatsuki Y.: "Formation of super wires of clusters by self-assembly of transition metal cluster anions with metal cations", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **40**, 1066-1068 (2001). *

Hou Z., Jia X., Fujita A., Tezuka H., Yamazaki H., and Wakatsuki Y.: "Alkali and alkaline-earth metal ketyl complexes: Isolation, structural diversity, and hydrogen/protonation reactions", *Chem. Eur. J.* **6**, 2994-3005 (2000). *

Hou Z. and Wakatsuki Y.: " $\text{C}_5\text{Me}_5/\text{ER}$ -Ligated samarium (II) complexes (ER = OAr, SAr, NR^1R^2): A new type of olefin polymerization catalysts", *J. Alloys Compounds* **303/304**, 75-82 (2000). *

Hou Z., Zhang Y., Tezuka H., Xie Peng, Tardif O., Koizumi T., Yamazaki H., and Wakatsuki Y.: " $\text{C}_5\text{Me}_5/\text{ER}$ -ligated samarium (II) complexes with the neutral " $\text{C}_5\text{Me}_5\text{M}$ " ligand (ER = OAr, SAr, NRR' , or PHAr ; M = K or Na): A unique catalytic system for polymerization and block-copolymerization of styrene and ethylene", *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 10533-10543 (2000). *

Chihara T., Sato M., Konomoto H., Kamiguchi S., Ogawa H., and Wakatsuki Y.: "Synthesis and characterization of high-nuclearity iridium-ruthenium and -gold mixed-metal carbonyl clusters, $[\text{Ir}_7\text{Ru}_3(\text{CO})_{23}]^-$, $[\text{Ir}_7\text{Ru}_3(\text{CO})_{23}(\text{AuPPh}_3)]$ and $[\text{Ir}_6\text{Ru}_3(\text{CO})_{21}(\text{AuPPh}_3)]^-$, possessing tetrahedrally capped octahedral iridium cores obtained by capping reactions with $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ and $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ ", *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2295-2299. *

Takayama C., Yamaguchi Y., Mise T., and Suzuki N.: "Electronic effects in homogeneous Ziegler-Natta catalysts: Zr-Rh early-late heterobimetallic complexes", *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 948-953. *

Suzuki N., Yamaguchi Y., Fries A., and Mise T.: "Behavior of metallocene olefin polymerization catalysts under high pressure", *Macromolecules* **33**, 4602-4606 (2000). *

Kaita S., Hou Z., and Wakatsuki Y.: "Random- and block-copolymerization of 1,3-butadiene with styrene based on the stereospecific living system: $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2/\text{Al}(i\text{-Bu})_3/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ", *Macromole-*

^{*1} 理研フェロー, ^{*2} 基礎科学特別研究員, ^{*3} 研修生(埼玉大学), ^{*4} 研修生

cules **34**, 1539–1541 (2001). *

Suzuki T., Tokunaga M., and Wakatsuki Y.: “Ruthenium complex-catalyzed *anti*-Markovnikov hydration of terminal alkynes”, *Org. Lett.* **3**, 735–737 (2001). *

Hou Z., Kaita S., and Wakatsuki Y.: “Novel polymerization and copolymerization of ethylene, styrene, and/or butadiene by new organolanthanide-based catalysts”, *Pure Appl. Chem.* **73**, 291–294 (2001). *

徳永信, 若槻康雄: “ルテニウム触媒によるアルキンへの付加反応”, *有機合成化学協会誌* **58**, 587–596 (2000). *

侯召民: “新規希土類錯体の合成と高選択的重合反応への応用”, *有機合成化学協会誌* **59**, 82–91 (2001). *

(総説)

Suzuki N., Masubuchi Y., Takayama C., Yamaguchi Y., Kase T., Miyamoto T., Horiuchi A., and Mise T.: “Olefin polymerization under high-pressure: Formation of super-high molecular weight polyolefins”, *Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization: Catalysts for a New Millennium*, edited by R. Blom, A. Follestad, E. Rytter, M. Tilset, and M. Ystenes, Springer, Berlin, pp. 37–45 (2001).

(その他)

侯召民: “単離可能な新規二価希土類イオン種 (SM, EU, Yb 以外) の探索”, *Organometallic News*, No. 1, p. 18 (2001).

口頭発表 Oral Presentations

(国際会議等)

Suzuki N., Masubuchi Y., Yamaguchi Y., Kase T., Mise T., Wakatsuki Y., Horiuchi A., and Miyamoto T.: “Olefin polymerization under high-pressure: Formation of super-high molecular weight polyolefins”, *Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization, New Millennium Int. Conf. (OCOP 2000)*, (University Oslo), Oslo, Norway, June (2000).

Hou Z. and Wakatsuki Y.: “Recent advances in the chemistry of metal ketyl complexes”, *6th Int. Symp. for Chinese Organic Chemists (ISCOC-2000)*, (Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences), Shanghai, China, July (2000).

Suzuki N., Yu J., Shioda N., Asami H., Huhn T., Fukuoka A., Ichikawa M., Saburi M., and Wakatsuki Y.: “New methodology for immobilization of homogeneous catalysts on silica supports”, *19th IUPAC Int. Conf. on Organometallic Chemistry (XIX ICOMC)*, (The Chinese Chemical Society, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences), Shanghai, China, July (2000).

Hou Z., Kaita S., and Wakatsuki Y.: “Novel polymerization and copolymerization of olefins and dienes by new organolanthanide-based catalysts”, *19th IUPAC Int. Conf. on Organometallic Chemistry (XIX ICOMC)*, (The Chinese Chemical Society, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences), Shanghai, China, July (2000).

Mise T., Umemiya T., and Wakatsuki Y.: “Novel synthesis

of silicone-containing polymers catalyzed by ruthenium complexes”, *19th IUPAC Int. Conf. on Organometallic Chemistry (XIX ICOMC)*, (The Chinese Chemical Society, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences), Shanghai, China, July (2000).

Tardif O., Koizumi T., Hou Z., and Wakatsuki Y.: “Divalent samarium and ytterbium complexes with bridged and unbridged cyclopentadienyl/phosphide ligands. Synthesis, structural characterization and polymerization reactions”, *Int. Symp. on New Horizons of Coordination Chemistry towards the 21st Century*, (Japan Society of Coordination Chemistry), Kusatsu (Shiga Pref.), Sept. (2000).

Hou Z., Kaita S., Koizumi T., Tardif O., Zhang Y., and Wakatsuki Y.: “New organolanthanide-based catalysts for olefin polymerization and copolymerization”, *Int. Chemical Congr. of Pacific Basin Soc. (PACIFICHEM 2000)*, Honolulu, USA, Dec. (2000).

Kaita S., Hou Z., and Wakatsuki Y.: “Stereospecific polymerization of 1,3-butadiene with samarocene-based catalysts”, *Int. Chemical Congr. of Pacific Basin Soc. (PACIFICHEM 2000)*, Honolulu, USA, Dec. (2000).

Koizumi T., Tardif O., Hou Z., and Wakatsuki Y.: “Synthesis, structures, and reactivity of lanthanide (II): Complexes bearing linked Cp-amido or -phosphido ligands”, *Int. Chemical Congr. of Pacific Basin Soc. (PACIFICHEM 2000)*, Honolulu, USA, Dec. (2000).

Isoshima T., Osawa M., Wada T., Wakatsuki Y., and Sasabe H.: “Nonlinear optical properties of rigid ruthenium complex-based dendrimers”, *1st Int. Conf. on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE1)*, Tsunagun Higashiuracho, Mar. (2001).

Suzuki N., Masubuchi Y., Yu J., Horiuchi A., and Wakatsuki Y.: “Olefin polymerization using Ni- and Pd-diimide complexes under high-pressure”, *Int. Symp. on Future Technology for Polyolefin and Olefin Polymerization Catalysis*, Tokyo, Mar. (2001).

(国内会議)

小泉武昭, 謝鵬, Tardif O., 侯召民, 若槻康雄: “シリレン架橋したビス-およびモノシクロペンタジエニル配位子をもつ新規二価ランタノイド錯体の合成と重合挙動”, 第17回希土類討論会, (日本希土類学会), 東京, 5月 (2000).

会田昭二郎, 侯召民, 若槻康雄: “サマロセン触媒系によるブタジエンの立体特異的リビング重合およびスチレンとの共重合”, 第49回高分子学会年次大会, 名古屋, 5月 (2000).

会田昭二郎, 侯召民, 若槻康雄: “サマロセン触媒系によるブタジエンの精密重合”, 第49回高分子討論会, 仙台, 9月 (2000).

会田昭二郎, 侯召民, 若槻康雄, 斉藤隆英, 福沢信一, 斉藤隆英: “ネオジウムメタロセン触媒系によるブタジエンの重合”, 第49回高分子討論会, 仙台, 9月 (2000).

小泉武昭, 侯召民, 若槻康雄: “架橋型 C₅Me₄/NR 配位子を有する二価ランタノイド錯体の合成と反応性”, 第50回錯体化学討論会, (錯体化学研究会, 日本化学会), 草津

(滋賀県), 9 月 (2000).

大沢正久, 星野幹雄, 若槻康雄: “光感応基を有する 3 級ホスフィン配位子の合成とルテニウム錯体の光反応”, 第 50 回錯体化学討論会, (錯体化学研究会, 日本化学会), 草津 (滋賀県), 9 月 (2000).

磯島隆史, 大沢正久, 和田達夫, 若槻康雄, 雀部博之: “有機金属錯体超構造分子の 3 次非線型光学特性 (1)”, 第 61 回応用物理学会学術講演会, 札幌, 9 月 (2000).

会田昭二郎, 侯召民, 若槻康雄: “サマロセン触媒系によるブタジエンの立体特異的リビング重合”, 第 47 回有機金属化学討論会, (近畿化学協会), 名古屋, 10 月 (2000).

岩田正彰, 保刈宏文, 郡司敦, 磯島隆史, 大沢正久, 若槻康雄, 和田達夫, 雀部博之: “光・電子機能性デンドリマーの開発と光物性”, 第 4 回シンポジウム「量子効果等の物理現象」, (科学技術振興事業団戦略的基礎研究推進事業 (CREST)), 東京, 12 月 (2000).

鈴木教之, 劉劍, 増淵祐二, 堀内昭, 若槻康雄: “Ni および Pd イミド錯体を触媒とするオレフィンの高圧重合”, 第 87 回触媒討論会, 大阪, 3 月 (2001).

鈴木教之, 高山千佳子, 若槻康雄: “1,2,3-ブタトリエン-ジルコニウム錯体の合成”, 日本化学会第 79 春季年会, 神戸, 3 月 (2001).

鈴木教之, 手塚秀和, 佐分利正彦, 高山千佳子, 若槻康雄: “1,2,3-ブタトリエンを基質とする, パラジウム触媒による炭素-炭素結合生成反応”, 日本化学会第 79 春季年会, 神戸, 3 月 (2001).

西浦正芳, 侯召民, 若槻康雄: “ペンタメチルシクロペンタジエニルとシロキシドを配位子とする新規二価サマリウム複核錯体の特異な反応性”, 日本化学会第 79 春季年会, 神戸, 3 月 (2001).

侯召民, 張玉根, 若槻康雄: “ペンタメチルシクロペンタジエニル基を配位子とする新規二価ランタノイドアルキル及びシリル錯体の合成と反応”, 日本化学会第 79 春季年会, 神戸, 3 月 (2001).

渡辺康介, 大沢正久, 小山内州一, 田中晃二, 若槻康雄: “可視光感応錯体を配位子に有するルテニウムカルボニル錯体の合成と性質”, 日本化学会第 79 春季年会, 神戸, 3 月 (2001).

Tardif O., 小泉武昭, 侯召民, 若槻康雄: “架橋型 Cp/ホスフィド及び Cp/アミド配位子をもつ二価ランタノイド錯体によるケトン及びイミン類の還元反応”, 日本化学会第 79 春季年会, 神戸, 3 月 (2001).

会田昭二郎, 侯召民, 若槻康雄, 齊藤隆英, 福沢信一: “希土類金属触媒系によるブタジエンとスチレンの立体特異的共重合”, 日本化学会第 79 春季年会, 神戸, 3 月 (2001).

大沢正久, 星野幹雄, 若槻康雄: “剛直な π 共役系でリンクした 4 核錯体の合成と性質”, 日本化学会第 79 春季年会, 神戸, 3 月 (2001).

小泉武昭, 侯召民, 若槻康雄: “二核ヒドリドイリジウム (II) 錯体による芳香族ピナコールの触媒的 C-C 結合開裂反応およびマイケル付加反応”, 日本化学会第 79 春季年会, 神戸, 3 月 (2001).

Research Subjects and Members of Organometallic Chemistry Laboratory

1. Synthesis of d-Block Transition Metal Complexes and Their Novel Catalysis
2. Exploration of New Lanthanide Metal Complexes and Their Catalytic Reactions
3. Synthesis and Reactions of High-nuclearity Organometallic Clusters and Multicentered Metal Complexes

Head

Dr. Yasuo WAKATSUKI

Members

Dr. Zhaomin HOU

Dr. Takaya MISE

Dr. Noriyuki SUZUKI

Dr. Masahisa OSAWA

Dr. Shojiro KAITA ^{*1}

Dr. Takeaki KOIZUMI ^{*1}

Dr. Takayuki NAKAJIMA ^{*1}

Dr. Masayoshi NISHIURA ^{*1}

Dr. Toshiaki SUZUKI ^{*1}

Dr. Chikako TAKAYAMA ^{*1}

Dr. Yugen ZHANG ^{*2}

^{*1} Special Postdoctoral Researcher

^{*2} RIKEN Fellow

Visiting Members

Mr. Atsushi ISHIGURO (Grad. Sch., Saitama Univ.)

Dr. Yu LIU (Changchun Inst. Appl. Chem., Chi. Acad. Sci., China)

Prof. Hiroyuki SASABE (Chitose Inst. Sci. Tech.)

Prof. Koji TANAKA (Inst. Mol. Sci.)

Dr. Makoto TOKUNAGA (PRESTO, JST)

Dr. Hiroaki WADA

Dr. Yuetao YANG (Nanjing Univ., China)

Dr. Jian YU (Shanghai Inst. Cer., Chi. Acad. Sci., China)

Trainees

Ms. Tomoko HONDA (Kitasato Univ.)

Ms. Hiromi KONOMOTO (Fac. Ed., Tokyo Gakugei Univ.)

Mr. Mitsuru OTA (Fac. Sci. Eng., Chuo Univ.)

Mr. Takahide SAITO (Fac. Sci. Eng., Chuo Univ.)

Mr. Olivier TARDIF (Grad. Sch., Saitama Univ.)

Mr. Hidekazu TEZUKA (Fac. Eng., Saitama Inst. Tech.)

Mr. Kohsuke WATANABE (Fac. Sci. Eng., Keio Univ.)