

ディビジョン番号	5
ディビジョン名	錯体化学・有機金属化学

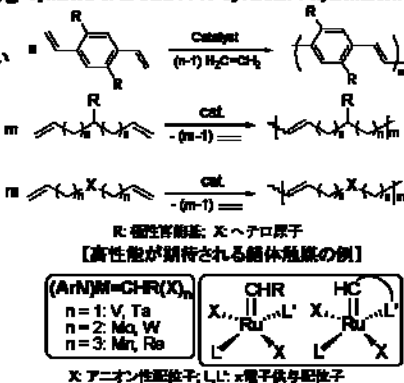
大項目	2. 有機金属化学
中項目	2-1. 有機金属錯体触媒
小項目	2-1-6. 高機能ポリオレフィンの創製を指向した遷移金属錯体触媒

概要（200字以内）

遷移金属錯体触媒によるオレフィンメタセシス反応は、精密合成化学における極めて有用な手法で、金属-炭素二重結合を有する（カルベン）錯体触媒が重要な役割を果たす。より高性能分子触媒が創製できれば、特に高分子合成の分野では、高分子量かつ分子量の揃った極性官能基を有するポリオレフィンや末端官能基化ポリマーの精密合成、Defect-Freeな分子エレクトロニクス材料などの新規な高機能材料の緻密な設計・創製が可能となる。

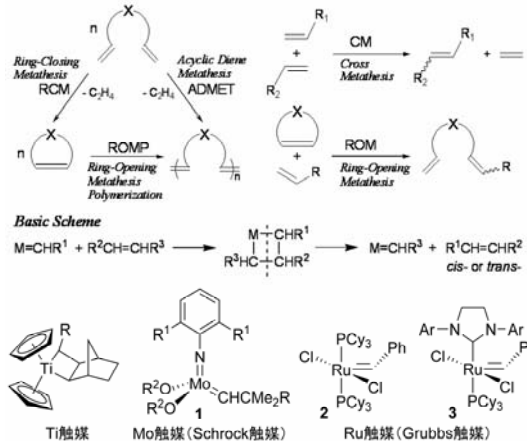
高性能分子触媒の創製により達成が期待される新技術(オレフィン系高分子機能材料を例に)

- ①共役ポリマー(分子エレクトロニクス)の環境に優しい精密合成手法-Defect-Free材料の合成
  - ②末端官能基化(テレケリック)ポリマーの精密合成
  - ③官能基化ポリオレフィンの超精密合成
  - ④置換アセチレン類の精密重合
- 特徴: 分子量制御、末端官能基化、Defect-Free 課題: 高性能分子触媒の創製  
...より高分子量化(高活性触媒)、触媒使用量の削減



現状と最前線

遷移金属触媒によるオレフィンメタセシス反応は、精密合成化学における有用手法として、近年広く使用されるようになった。この種の反応（開環・閉環メタセシスやクロスメタセシス反応、右記）では金属-カルベン錯体やメタラサイクルが重要な役割を果たし、特に Schrock 型と呼ばれる Mo 錯体触媒 1 や Grubbs 型と呼ばれる Ru 錯体触媒 2 や 3 が広く用いられている。特に開環メタセシス重合は、耐熱性かつ高透明性機能を併せ持つ環状オレフィン系ポリマーの製造手法として実用化されている。より高性能分子触媒を創製できれば、右記の高機能材料の緻密な精密合成がはじめて可能となり、副生物を格段に削減した環境調和型の合成法の創出、のみなら



高性能分子触媒の創製により達成が期待される新技術(オレフィン系高分子機能材料を例に)

- ③官能基化ポリオレフィンの超精密合成
- ④置換アセチレン類の精密重合

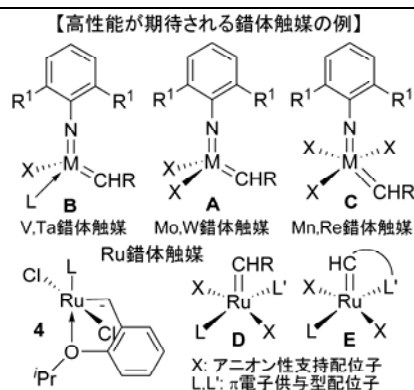
特徴: 分子量制御、末端官能基化、Defect-Free 課題: 高性能分子触媒の創製  
...より高分子量化(高活性触媒)、触媒使用量の削減

ず、より緻密な材料設計による新機能の発現が達成できる。いずれの技術も分子量の制御やポリマー末端への官能基化（つづく集積化）が可能で、特に従来手法より副生物を格段に削減した欠陥のない（不純物を含まない）高機能分子エレクトロニクス精密合成も達成可能である。一方で、いずれの技術もより高活性・高選択（立体特異）性を発揮する高性能分子触媒の創製が鍵となる。

特に今までの知見を基に、右記の高酸化状態の前周期遷移金属-カルベン（アルキリデン）錯体（A-C）の化学をより詳細に追求することで、中心金属の個性を生かした高性能触媒を創製できる可能性が極めて高い。中期的な視点では、特にアニオン性配位子の効果を詳細に追求することで、上述目的を達成可能とする高性能分子触媒が創製できると考えられる。

また、Ru 錯体触媒では構造と活性との相関が明らかになり、特に $\pi$ 電子供与型配位子（L）の役割が重要で、従来使用されたホスフィンやNHCと呼ばれる配位子での高性能化に関する研究が活発である。従って、既に（有機化学の分野で）合成されたNHC配位子を中心に配位子の種類や配子上の置換基効果に関する知見を得ることで、オレフィンとより高い反応性を発揮する分子触媒の創製が期待できる。さらには触媒効率の向上を目的に、4に見られるように、一方の配位子L'とカルベンとキレート配位させる例もあり、このアプローチでもより高性能化が可能となる。

以上の知見を基に、より高性能分子触媒を設計・創製できれば、より環境調和型の精密合成プロセスが構築可能となり、精密合成技術に基づく高分子機能材料の設計・創出が可能となる。（参考文献）1) リビング開環メタセシス重合の最近の動向, 触媒, 48, 165 (2006). 2) D.E. Fog, and H.M. Foucault, Ring-Opening Metathesis Polymerization (ROMP), In Comprehensive Organometallic Chemistry III, R. Crabtree and M. Mingos (Ed s.), Chapter 11.20, Elsevier (2006).



#### 将来予測と方向性

・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

より高性能（オレフィンとの高い反応性）を発揮する、より具体的には高分子量の官能基化ポリオレフィンや共役ポリマーの精密合成を可能とする、遷移金属-カルベン錯体の創製

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

高性能分子触媒を用いる高分子機能材料の創製、機能制御を指向した分子触媒の知見の確立  
高性能分子触媒による環境調和型の超効率合成プロセスの確立

#### キーワード

オレフィンメタセシス、遷移金属錯体触媒、カルベン錯体、ポリオレフィン、高分子機能材料

（執筆者：野村 琴広）