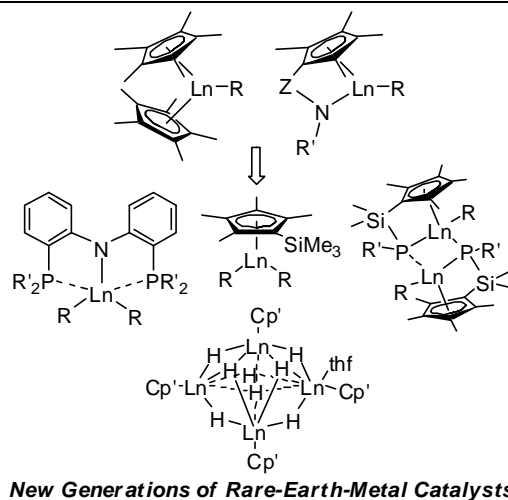


|          |             |
|----------|-------------|
| ディビジョン番号 | 5           |
| ディビジョン名  | 錯体化学・有機金属化学 |

|     |                       |
|-----|-----------------------|
| 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 | 2-1-7. 希土類錯体触媒—現状と将来— |

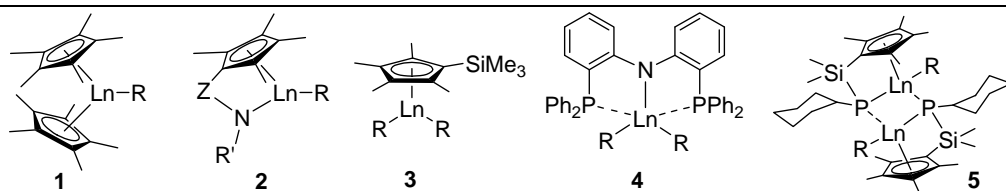
概要（200字以内）

希土類錯体触媒開発は、各種ジアルキル希土類錯体の登場を契機に大きく進展しつつある。特に、同錯体より調製されるカチオン種は優れたシングルサイト触媒であり、従来の遷移金属錯体触媒では不可能であった種々の新規重合を実現している。また、これら錯体を基にポリヒドリド希土類クラスターなど新しい多核金属錯体の化学も生まれており、今後も新規重合や有機合成反応など新規物質変換反応への展開が期待され、有機希土類錯体化学は有機金属化学においてより重要な研究領域を占めるようになる予想される。

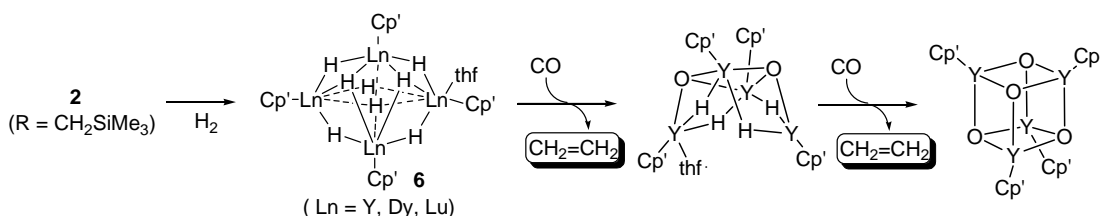


現状と最前線

希土類は非常に良く似た化学的性質と少しずつ異なるイオン半径をもつ 17 の金属元素から成り (Sc, Y 及びランタニド 15 元素)、活性や選択性などを基質に合わせ微妙に調整した錯体触媒の開発が可能である。希土類錯体は+3 の価数が最も安定であり、通常の反応条件では全く酸化状態が変化しないといった特徴を持つ。これは酸化-還元を受けやすい Ti や Pd などの他の有機遷移金属錯体とは大きく異なり、均一な活性種からなるシングルサイト触媒の開発に有用である。そのような有機希土類錯体は従来、Cp\* に代表される嵩高い補助配位子を 2 個有する、1 のようなメタロセン型の希土類モノアルキル錯体などを中心に研究が進められてきた [Z. Hou and Y. Wakatsuki, In *Science of Synthesis*, vol. 2, p 849 (2002)]。それらメタロセン型錯体は不飽和炭化水素の水素化やヒドロアミノ化などを触媒すると共に、MAO 等の助触媒なしにエチレンや極性モノマーの重合反応に活性を示す。しかし、補助配位子による立体障害のため、スチレンや  $\alpha$ -オレフィン、環状オレフィンなどの重合には有効ではない。そこで、より広い反応空間を持つ 2 のような幾何拘束型有機希土類錯体 (CGC 錯体) が開発され [J. Okuda, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2367 (2003)]、アルキンの C-H 結合活性化などにおいて興味深い活性を示すことが報告されている [Z. Hou et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 16788 (2005); *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 5592 (2006)]。しかしこのようなモノアルキル錯体を重合触媒として用いた場合の共通の欠点として、より高活性が期待されるカチオン種へと変換した場合に唯一の触媒



活性点であるアルキル基を失う問題がある。上記課題への回答の一つとして、ごく最近、ハーフサンドイッチ型ジアルキル錯体 **3** や、非メタロセン型ジアルキル錯体 **4**、二核ジアルキル錯体 **5** など、各種のジアルキル希土類錯体の合成が達成された。これらの錯体は  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  と反応させることで、容易に1つアルキル基が引き抜かれ、対応するカチオン性モノアルキル錯体へ変換可能である。これらのカチオン種はスチレンとエチレンのシンジオタクチック共重合、ノルボルネンまたはジシクロペンタジエンとエチレンの交互共重合、イソプレンのアイソタクチック 3,4-重合、イソプレンの高選択的 *cis*-1,4-リビング重合、イソプレンとブタジエンの *cis*-1,4-リビング共重合など従来の遷移金属触媒には見られない特異な重合活性を示すことが明らかとされている[Z. Hou *et al.*, *J. Organomet. Chem.*, **691**, 3114 (2006); *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 1909 (2007)]。さらに、**2** のようなハーフサンドイッチ型希土類錯体を水素化することで、四核ポリヒドリドクラスター**6**の合成も達成されている。ポリヒドリド**6**は種々の不飽和化合物に対し、通常の金属ヒドリド種には見られない特異な水素化能を示し、例えば一酸化炭素との反応においてはC-O三重結合を完全に水素化すると同時に二量化し、エチレンを選択的に生成する[T. Shima and Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 8124 (2006)]。また、ポリヒドリド**6**はIrやRhカルボニル錯体などと反応し、d-f異種遷移金属混合型クラスターを与え、今後、多金属触媒開発への展開が大きく期待される。



#### 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

カチオン性希土類錯体を用いる精密重合反応の実用化、カチオン性錯体の精密有機合成反応への応用、異種金属混合型を含む各種多核希土類錯体の合理的合成法の確立と反応性の解明

- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

希土類を基盤とする異種多核金属錯体触媒ならではの新規物質変換反応（例えば、不活性小分子の活性化と有効利用や新規精密重合など）の実現

#### キーワード

希土類錯体、メタロセン触媒、重合、ヒドリドクラスター、多金属触媒

(執筆: 侯 召民)