

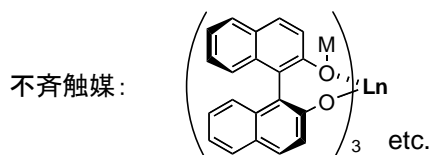
ディビジョン番号	6
ディビジョン名	有機化学

大項目	10. 遷移金属錯体を用いる有機合成
中項目	10-1. 3族元素化学
小項目	10-1-1. Sc, Y, ランタノイド

#### 概要（200字以内）

本分野の本格的研究が始まったのは1980年代に入ってからであるが、これまでに、優れた一電子還元剤、副反応の少ないアルキル化剤、水中でも失活しないルイス酸触媒、広範囲の反応に有効な高性能不斉触媒、高立体選択性と狭い分子量分布を与える精密重合触媒などが開発され、他の元素群では達成できない顕著な成果が多数産み出されている。今後、高実用的不斉固体触媒や不斉共重合触媒の開発など、飛躍的展開が期待される。

一電子還元剤:  $\text{SmX}_2$ ,  $\text{YbX}_2$ , etc.  
 アルキル化剤:  $\text{RCeX}_2$ , etc.  
 ルイス酸触媒:  $\text{Sc}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$ , etc.



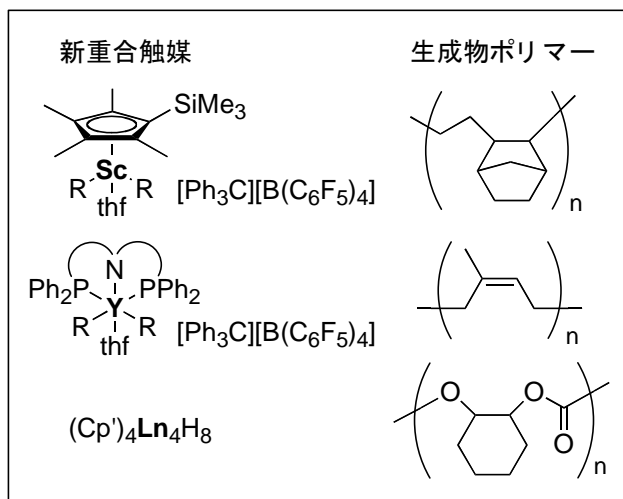
水素化触媒:  $(\text{Cp}^*)_2\text{LnH}$ , etc.  
 重合触媒:  $(\text{Cp}^*)_2\text{LnR}$ , etc.  
 一電子酸化剤:  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ , etc.

#### 現状と最前線

- ・サマリウムの2価錯体は均一系一電子還元剤として大変有用であり、しばしば他の金属ではなし得ない分子変換を可能にする。このため天然物合成をはじめ還元的電子移動過程を経る有機合成一般に広く用いられている<sup>1)</sup>。
- ・セリウムなど希土類の塩化物を一当量の有機リチウム反応剤やグリニャール反応剤で処理して得られる三価の有機希土類化合物は、副反応の非常に少ないアルキル化剤として大変優れており、近年、合成化学の分野で多用されている<sup>1)</sup>。
- ・過塩素酸やトリフルオロメタンスルホン酸などの超強酸の希土類塩、特にスカンジウム塩は優れたルイス酸触媒となる。これらは加水分解され難いため水存在下でも使えるという実用的価値を有しており、その利用例は多い<sup>1,2)</sup>。
- ・上記強酸の希土類塩とキラルな有機配位子から得られる錯体や、キラルなリン酸を配位子とする希土類錯体は、キラルルイス酸触媒として有用であり不斉合成に広く利用されている<sup>2)</sup>。
- ・キラルなアート型錯体である希土類-アルカリ金属-ビナフトール錯体は酸・塩基触媒として非常に優れており、多くの不斉合成反応を高効率的に進行させることができる。また、ランタノイドの高配位数を利用することにより、取扱いが容易で極めて実用性の高い高性能不斉エポキシ化触媒の自己組織化による一段調製が達成された<sup>2)</sup>。
- ・希土類-炭素結合はdブロック遷移金属のそれよりはβ水素脱離を起こしにくく、また容易

に加水素分解されるので、特にシクロペンタジエニル環を含む希土類カルビル錯体はオレフィン類の優れた水素化触媒や重合触媒として用いられる。また、これらの特性を分子内反応に利用したメタセシス型の環化反応や、キラル錯体を用いる不斉水素化および不斉ヒドロアミノ化反応なども達成されている<sup>1,2)</sup>。

・新しいカルビル錯体として最近、右図に示すような新規なカチオン性錯体が合成され、これらが非常に優れた重合触媒となることが示された。これらの触媒を用いることにより、エチレンとノルボルネンの共重合体や、高度に立体制御されたイソタクティックなポリイソプレン、天然ゴムよりも高いシス選択性や優れた物性を有する1,4-ポリイソプレンなどの合成が可能となっている。また、ポリヒドリドランタノイドクラスター触媒を用いて、エポキシドと二酸化炭素を共重合させたポリカーボネートの合成も達成された。



・4価の錯体としては、セリウム錯体がDNAのリン酸エステル部の優れた切断剤になることが明らかにされ注目を浴びた。しかし合成化学的には、硝酸二アンモニウムセリウム(IV)が古くから酸化剤として用いられているものの、新しい展開は少ない。

■以上のように、希土類錯体反応剤や触媒の開発により有機合成手法の幅が大きく広がった。特に不斉触媒や(共)重合触媒には他の遷移金属錯体触媒では達成できないレベルのものが多く、その重要性は非常に高い。

文献：1) 季刊化学総説37, ランタノイドを利用する有機合成, 日本化学会編, 学会出版センター(1998). 2) Chem. Rev., 102, "Frontiers in Lanthanide Chemistry" (2002).

#### 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

Sm(II)やGe(IV)をレドックス触媒とする合成プロセスの開発／再使用可能な高性能不斉固体触媒(不斉触媒反応カラム)の開発／優れた共重合触媒の開発

・10年後までに解決・実現が望まれる課題

各種希土類錯体触媒のX線構造解析による配位数・配位構造の決定と触媒反応の遷移状態解析に基づく新触媒設計指針の確立／高性能不斉共重合触媒の開発

#### キーワード

一電子還元剤・ルイス酸触媒・不斉触媒・水素化触媒・重合触媒

(執筆者： 稲永純二 )