

【基盤研究(S)】 理工系(化学)



研究課題名 希土類元素を基盤とする新反応場の構築

理化学研究所・基幹研究所・主任研究員 侯 しょうみん

研究分野: 化学

キーワード: 有機金属化学、多核錯体、錯体・有機金属触媒、高分子合成

【研究の背景・目的】

有機合成や高分子合成などの物質変換化学は一定の成功を収めつつも、期待されるレベルの高さからみればまだ極めて不満足な状態にあり、さらなる進歩を実現するためには、様々な金属の特徴を生かした、斬新な分子設計に基づく新規触媒の開発が極めて重要な鍵となっている。希土類金属は、従来の触媒、反応試剤開発において広く用いられてきた典型金属や d-ブロック遷移金属とは異なる独特の性質をもっており、従来の触媒にはない新しい物質変換機能の発現が期待される。本研究では、提案者がこれまで独自に進めてきたカチオン性希土類錯体触媒や希土類ヒドリドクラスターなどの研究をさらに深化・発展させると共に、d-ブロック遷移金属や典型金属との異種金属混合型錯体へも展開させ有機金属化学の新しい研究領域を開拓し、従来の触媒では実現困難な新規物質変換反応や高選択的かつ高効率な精密重合/共重合反応、精密有機合成反応などの開発を目指す。

【研究の方法】

様々な補助配位子を有する希土類ジアルキル錯体を合成し、それらをカチオン性アルキル錯体へと変換し、様々なオレフィン類の重合/共重合反応について詳細に検討するとともに、アルキンやアルケンのカルボメタリゼーション反応などについても検討を行い、精密有機合成への展開を図る。また、得られた希土類ジアルキル錯体を水素と反応させることによって対応するポリヒドリド錯体を合成し、さらにこれらのヒドリドクラスターなどをベースに様々な異種金属多核錯体の合成を行い、多金属間の協奏機能を開拓することによって、従来の単核錯体では実現困難な新規物質変換反応の開発を目指す。さらに、本研究で開発される新しい構造をもつ有機ポリマー材料を始めとする新規物質群の物理・機械・光学特性などについても検討し、新機能材料の開発へも展開する。

【期待される成果と意義】

本研究で開発するカチオン性希土類アルキル錯体は、酸化状態が変わりやすい多くの d-ブロック

遷移金属では実現できない真の「シングルサイト」重合触媒の構築が可能である。一方、多核希土類ヒドリドクラスターや希土類と d-ブロック遷移金属などを合わせもつ異種多核金属アルキルまたはヒドリド錯体は、隣接同種または異種金属による特異な協同効果が発揮できかつ高い反応性を有する、これまでにない新しい反応場の提供が期待できる。本研究が成功すれば、有機金属化学、触媒化学、高分子化学、有機合成化学などの基礎化学の新たな発展に大きく寄与するだけでなく、本研究を通じて開発される新触媒、新反応及び新規有用物質は化学産業の発展にも貢献できると期待される。

【当該研究課題と関連の深い論文・著書】

- Y. Luo, J. Baldamus, and Z. Hou, "Scandium Half-Metallocene-Catalyzed Syndiospecific Styrene Polymerization and Styrene-Ethylene Copolymerization: Unprecedented Incorporation of Syndiotactic Styrene-Styrene Sequences in Styrene-Ethylene Copolymers", *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8080–8081.
- Z. Hou, M. Nishiura, and T. Shima, "Synthesis and Reactions of Polynuclear Polyhydrido Rare Earth Metal Complexes Composed of "(C₅Me₄SiMe₃)LnH₂" Units: A New Frontier in Rare Earth Metal Hydride Chemistry", *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2535–2545.
- L. Zhang, M. Nishiura, M. Yuki, Y. Luo, and Z. Hou, "Isoprene Polymerization with Yttrium Amidinate Catalysts: Switching the Regio- and Stereoselectivity by Addition of AlMe₃", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2642–2645.

【研究期間と研究経費】

平成21年度－25年度

163,600千円

ホームページ等

<http://www.riken.jp/lab-www/organometallic/index.html>

houz@riken.jp