

1 研究課題名:

d-f 遷移金属混合型錯体による新反応場の構築

2 研究者氏名: 侯 召民

研究員: Baldamus Jens (研究期間 H.15.1~H.16.12)

研究員: 羅 雲傑 (研究期間 H.16.2~H.18.1)

研究員: 結城 雅弘 (研究期間 H.16.4~H.18.3)

技術員: 森 響一 (研究期間 H.18.4.1~H.19.3.31)

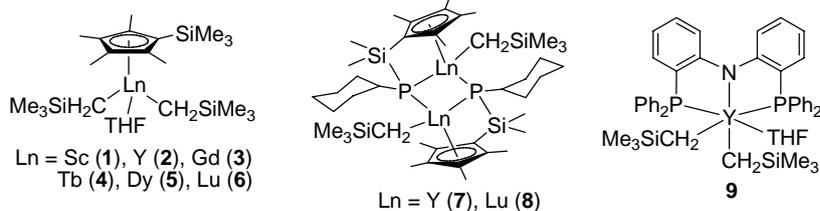
3 研究のねらい:

新しい触媒の開発は、医薬品や高分子などの有用な有機化合物の効率的合成法に繋がるだけでなく、新しい機能性材料の創出を可能とするなど大きな波及効果を持つ。そのような高性能な触媒を開発するには、金属の特性を最大限に活用し、斬新な設計に基づく新反応場の構築が重要である。これまでは特に周期表の4族以降に位置する遷移金属を用いた有機金属触媒が活発に研究されてきたが、3族に属する希土類金属利用する研究は少数に留まっていた。本課題ではそれら従来の金属とは異なる性質を持つと期待される希土類の錯体を利用した触媒反応場の構築、特に複数の金属核が協奏的に作用する多核構造を持つ新しい希土類錯体触媒や、希土類を性質の異なる他の遷移金属と結び付けた錯体触媒(d-f 遷移金属混合型錯体)の開発、さらに、それらの新しい触媒を用いた新しい物質変換反応の開発を目標とした。

4 研究成果:

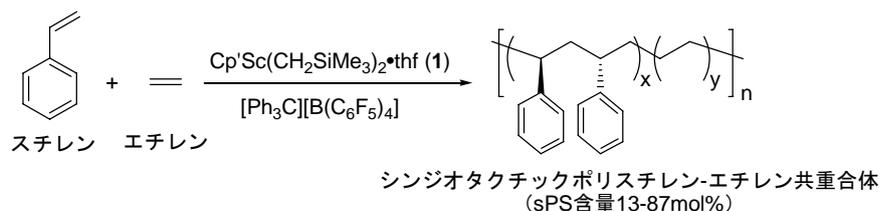
(1) ハーフサンドイッチ型希土類錯体の創製

ハーフサンドイッチ型希土類ビスアルキル種は、配位子の不均化等の問題より合成が困難とされてきたが、従来広く研究されていたメタロセン型希土類錯体に比べ反応空間が広く、さらに複数の活性点を持つことから、より高い触媒活性の発現や多核錯体合成のビルディングブロックとしての可能性が期待されていた。本研究者はトリアルキル錯体を出発原料として用い、各種配位子との酸-塩基交換反応により、一連のハーフサンドイッチ型希土類ジアルキル錯体(1-6)の合成を達成した。また、同様の手法を用いて、二核ビスアルキル錯体(7, 8)、非メタロセン型ビスアルキル錯体(9)の合成を行なった。さらにそれら錯体を1当量の $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ などと反応させることにより、対応するカチオン性モノアルキル活性種の創製に成功した。

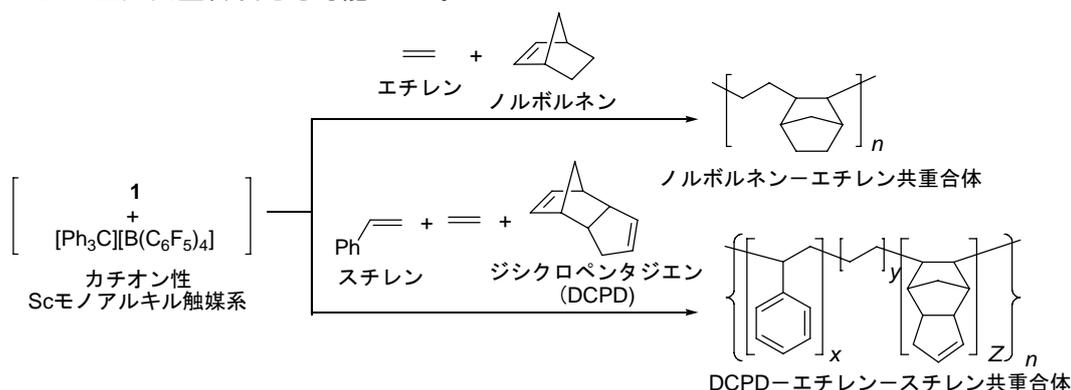


(2) ハーフサンドイッチ型希土類錯体を用いる新しい重合反応の開発

上記のハーフサンドイッチ型希土類ビスアルキル錯体より発生させたカチオン性モノアルキル希土類種が各種オレフィンの重合反応において従来の重合触媒には見られない特異な触媒活性を示すことを見いだした。例えば、スカンジウム錯体 1 と $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ より生成したカチオン種はスチレンのシンジオタクチック重合反応に高い触媒活性を示し、エチレンとスチレンのシンジオタクチック共重合反応を初めて実現した。本反応で得られた共重合体は従来のシンジオタクチックポリスチレンに見られなかった靱性を有し、幅広い応用が期待できる。

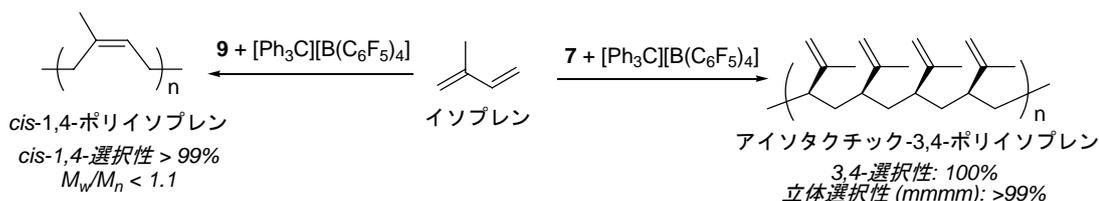


また、本触媒系がエチレンとノルボルネンの交互共重合反応など環状オレフィンを含むモノマーの共重合反応にも高い触媒活性を示すことを見いだした。特に、ジシクロペンタジエン (DCPD) を環状オレフィンとして用いた場合、本触媒系は二つの二重結合のうちノルボルネン構造上の二重結合のみを選択的に反応させることが可能であり、さらにスチレンとエチレン及び DCPD の三元共重合反応も可能とした。



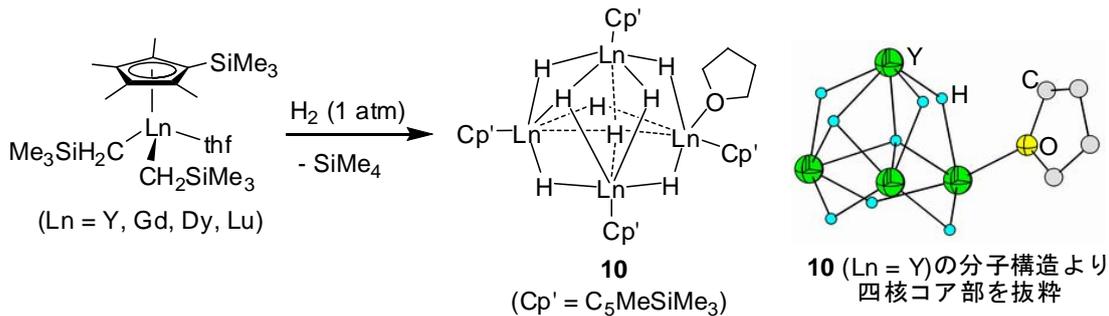
さらに、本研究者は 7 のような二核構造を持つビスアルキルイットリウム錯体から調製したカチオン種を用いることでイソプレンのアイソタクト的 3,4-重合反応を極めて高い位置及び立体選択性にて達成した。本触媒系により得られたアイソタクチック-3,4-ポリイソプレンは、これまで全く合成例のない新規なポリマーであり、今後新素材としての利用が期待される。

一方、非メタロセン型のイットリウム錯体 9 を触媒前駆体としてイソプレンの重合を行なうことで、ポリマー構造を 100%シス-1,4-構造に制御しつつ、極めて狭い分子量分布 ($M_w/M_n < 1.1$) で *cis*-1,4-ポリイソプレンを合成することに初めて成功した。*cis*-1,4-ポリイソプレンは天然ゴムの構成成分であり、本結果は天然ゴムを超える理想的な合成ゴムの製造につながり、自動車のタイヤなど既存のゴム製品の物性の大幅な改善に寄与すると思われる。

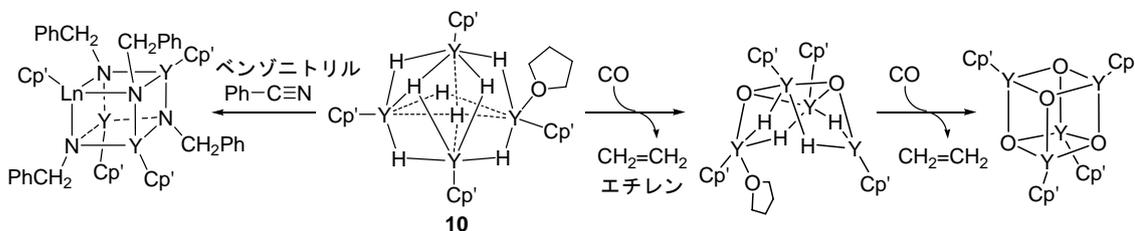


(3) 多核希土類ポリヒドリド錯体の創製と新規物質変換反応—多点協奏活性化効果—

複数の希土類金属核によって構成される協奏的反應場の構築を目指し、多核希土類錯体の合成を試みた結果、上記ハーフサンドイッチ型希土類錯体と水素または Ph_3SiH と反応させることで四個の希土類核をもつ一連のポリヒドリド錯体 10 の合成と構造解析に初めて成功した。これらのポリヒドリド錯体は溶液中や他の有機化合物との反応においてもその四核クラスター構造を安定に保持可能という特徴を持つ。

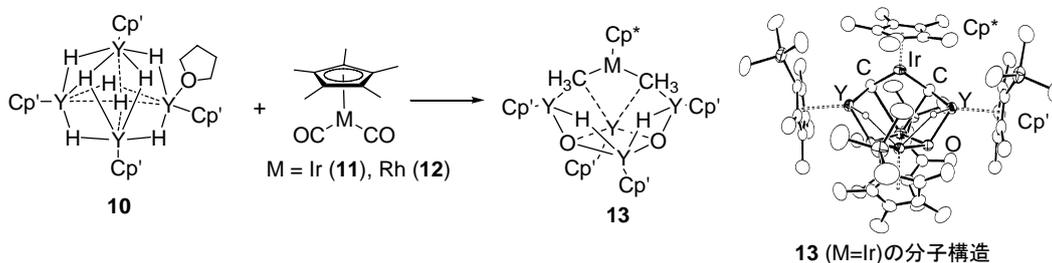


また、これら多核ポリヒドリド希土類錯体は、様々な不飽和化合物に極めて高い反応性を示し、ベンズニトリルのC-N三重結合やラクトン、二酸化炭素のC-O二重結合を完全に水素化し単結合へと変換することが可能であった。またポリヒドリドイットリウム錯体 **10** と一酸化炭素(CO)の反応では、非常に緩和な条件下、C-O三重結合の切断とC-C二重結合の形成が起こり、エチレンが選択的に生成することを見いだした。これらいずれの反応も、従来のヒドリド錯体にはみられなかったものであり、多核希土類ポリヒドリド錯体特有の性質に起因するものと思われる。



(4) 異種混合型多核希土類錯体の合成

希土類とd-ブロック遷移金属を組み合わせた異種金属混合型錯体は、大きく性質の異なる金属核同士が協調して基質活性化を行うことで、従来の触媒にはない特異な活性を示すと期待される。本研究者は、前述のハーフサンドイッチ型希土類ビスアルキル錯体と多核ポリヒドリド希土類錯体に関する知見に基づき、希土類とd-ブロック遷移金属をヒドリド等で架橋した種々の異種遷移金属混合型多核ポリヒドリド錯体の合成に成功した。例えば、四核ポリヒドリド希土類錯体 **10** をイリジウム錯体 **11** またはロジウム錯体 **12** と反応させることで、混合型多核錯体 **13** を合成することができた。本反応ではイリジウムなど後周期遷移金属錯体上の一酸化炭素配位子(CO)が、ポリヒドリド希土類錯体 **10** 上のヒドリド配位子によって完全に還元されメチル基へと変化している点が非常に興味深い。これは恐らく複数のイットリウム核および後周期遷移金属核の協奏的活性化効果によるものと考えられる。



5 自己評価:

本課題ではまず、多核錯体の合成原料として有用と予想されたハーフサンドイッチ型希土類ビスアルキル錯体の合成について検討し、従来合成が困難とされてきた種々の単核希土類ビスアルキル錯体の合成手法を確立することができた。また、当初の研究目標とは若干異なるものの、これらの新しい希土類錯体から調製したカチオン種が特異なオレフィン重合活性を示す

ことを見いだした。本触媒で実現された重合反応の多くは従来の遷移金属触媒では不可能であり、カチオン性希土類モノアルキル種が真の”シングルサイト触媒”として非常に有用であることを初めて明確に示すことができ、意義深い成果を上げることができたと考えている。

一方、多核錯体上での特異な反応場形成に関しては、まず我々が創製したハーフサンドイッチ型希土類ビスアルキル錯体を原料とし、四核ポリヒドリド希土類錯体といった新しい構造を持つ有機金属クラスターの合成と構造決定に初めて成功した。さらに、これらのポリヒドリドクラスターが一酸化炭素のエチレンへの変換など従来の単核ヒドリド錯体には見られない特異な反応活性を持つことを明らかとすることで、複数の金属核による協奏的活性化効果の可能性を示すことができたと考えられる。また、本課題の最終目標である d-f 遷移金属混合型多核有機金属錯体の創製に関しては、ポリヒドリド希土類クラスターの化学を基盤とする、新しい d-f 混合型多核錯体の合成法を見いだすことができた。また、その合成過程において、性質の異なる金属核による協奏的活性化に起因すると予想される一酸化炭素配位子のメチル基への変換などの新現象を観測することができ、もう一つの目標である特異な反応場形成についても具体的にその可能性の一端を見いだすことができたと思われる。

しかしながら、本研究の初期頃見付けた新規カチオン性希土類重合触媒の検討に多くの力を注いだため、ポリヒドリド希土類クラスターや d-f 混合型錯体を用いる反応の検討は十分といえず、既に見いだされた水素化反応等の触媒化を含め今後課題を残している。前述のカチオン性単核希土類種の示す重合反応における極めて高い反応性から推測すると、希土類ポリヒドリドクラスターや d-f 混合型多核錯体も対応するカチオン種へ変換することで重合反応等においてより興味深い触媒活性を示すと期待されることから、今後さらに研究を進めたい。またそのような、多核カチオン種を用いる二酸化炭素等の不活性小分子の変換反応の実現も今後の目標とする。

6 研究総括の見解:

これまでは、有機化学的な視点から3族に属する希土類金属を扱う研究は少なかった。本課題では、本格的な無機化学、錯体化学の立場から、希土類金属錯体の系統的研究を行い、数々の新現象、新物質を見出した。その上で、これらの新物質の触媒作用を研究し、いくつかの新重合反応を見出した。いずれも独自の道を切り開いたもので、世界を先導する画期的成果であると評価できる。

7 主な論文等:

論文(原著論文)発表 (19件)

1. “Tetranuclear Rare Earth Metal Polyhydrido Complexes Composed of “(C₅Me₄SiMe₃)LnH₂” Units. Unique Reactivities Toward Unsaturated C-C, C-N, and C-O Bonds”, Cui, D.; Tardif, O.; Hou, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1312–1313.
2. “Hydrogenation of Carbon Dioxide and Aryl Isocyanates by a Tetranuclear Tetrahydrido Yttrium Complex. Isolation, Structures, and CO₂ Insertion Reactions of Methylene Diolate and μ_3 -Oxo Yttrium Complexes”, Tardif, O.; Hashizume, D.; Hou, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8080–8081.
3. “Scandium Half-Metallocene-Catalyzed Syndiospecific Styrene Polymerization and Styrene-Ethylene Copolymerization: Unprecedented Incorporation of Syndiotactic Styrene-Styrene Sequences in Styrene-Ethylene Copolymers”, Luo, Y.; Baldamus, J.; Hou, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13910–13911.
4. Unprecedented Isospecific 3,4-Polymerization of Isoprene by Cationic Rare Earth Metal Alkyl Species Resulting from a Binuclear Precursor”, Zhang, L.; Luo, Y.; Hou, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14562–14563.
5. “Hydrogenation of Carbon Monoxide by Tetranuclear Rare Earth Metal Polyhydrido Complexes. Selective Formation of Ethylene and Isolation of Well-Defined Polyoxo Rare Earth Metal Clusters”, Shima, T.; Hou, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8124–8125.

特許（研究期間累積8件）

1. 発明者：羅雲傑、侯召民、李曉芳、BALDAMUS JENS
発明の名称：メタロセン錯体を含む重合触媒組成物、およびそれを用いて製造される重合体
特願：2004-366159
出願人：独立行政法人理化学研究所
出願日：2004年12月17日
2. 発明者：鈴木俊彰、張立新、侯召民
発明の名称：三座配位子を含む金属錯体、およびそれを含む重合用触媒
特願：2005-014217
出願人：独立行政法人理化学研究所
出願日：2005年1月21日
3. 発明者：侯召民、張立新
発明の名称：アイソタクチック3, 4-イソプレン系重合体
出願番号：PCT/JP2005/003782
出願人：独立行政法人理化学研究所
出願日：2005年3月4日
4. 発明者：羅雲傑、侯召民、李曉芳、BALDAMUS JENS
発明の名称：メタロセン錯体を含む重合触媒組成物、およびそれを用いて製造される重合体
出願番号 PCT/JP2005/012254
出願人：独立行政法人理化学研究所
出願日：2005年7月1日
5. 発明者：侯召民、張立新
発明の名称：イソプレン系化合物の重合用の重合触媒組成物
特願：（出願公開前）
出願人：独立行政法人理化学研究所

受賞

- 第3回（平成18年度）日本学術振興会賞（2006年12月）
2007年三井化学触媒科学賞（2006年12月）
第24回（平成18年度）日本化学会学術賞（2007年2月）

招待講演（計7件）

1. “Rare Earth Metal Polyhydrido Complexes. Synthesis, Structures, and Novel Reactivity”, Hou, Z. 21st International Conference on Organometallic Chemistry, 2004, July, Vancouver, Canada.
2. “Recent Progress in Organolanthanide Catalysis”, Hou, Z. 24th Rare Earth Research Conference, 2005, June, Keystone, USA.
3. “Lanthanide Hydride Clusters and Their Derivatives”, Hou, Z. International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2005), 2005, December, Honolulu, USA.
4. “Recent Developments in Organolanthanide Polymerization Catalysts”, Hou, Z. International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2005), 2005, December, Honolulu, USA.
5. “Stereospecific Polymerization and Copolymerization of Acyclic and Cyclic Olefins by Group 3 Metal Catalysts”, Hou, Z. 41st International Symposium on Macromolecules (MACRO 2006), 2006, July, Rio de Janeiro, Brazil.