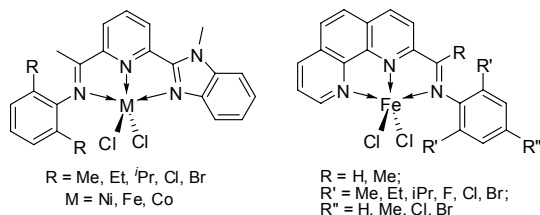


オレフィン低重合のための後周期遷移金属錯体触媒: 引用頻度の高い論文

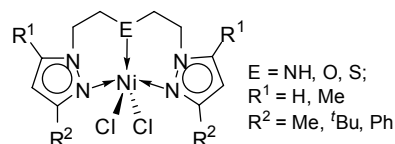
Keim の SHOP(Shell Higher Olefin Process) 触媒を端緒とした Ni 錯体触媒によるオレフィン重合の研究は、1995 年に Brookhart らによる高性能 Ni,Pd 触媒の報告(*J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414; **1996**, *118*, 267)で研究が注目を集め、Brookhart や Gibson らによる Fe や Co 触媒の報告(*J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4049-4050; *Chem. Commun.* **1998**, 849)もあり、多くの研究者が触媒開発に取り組むようになった。ここでは、引用およびアクセス頻度の高い ACS の論文の中などから、最近の報告例を紹介・概説する。

中国科学院化学研究所の孫らは、非対称型の triimine 配位子を有する Ni や Fe, Co 錯体がエチレンのオリゴメリゼーション触媒として高活性・高選択性を示すことを報告した(*Organometallics* **2007**, *26*, 2439; 2720; **2006**, *25*, 666.)。活性では右記の 2-imino-1,10-phenanthrolyl 配位錯体が有効で(activity 89500 kg/mol-Fe-h)、Brookhart らの報告で見られる様に、配位子上の置換基により 1-butene や各種 α -olefin の選択性が制御可能である。非常に数多くの関連の触媒探索の結果、この配位子の創製に至った。

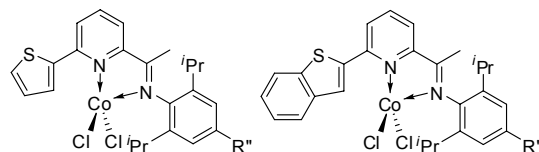


Rennes大のCarpentierらは、3座pyrazolyl配位

Ni錯体がエチレンの二量化に高活性・高選択率を示し、1-buteneを優先的に与えることを報告した(*Organometallics* **2006**, *25*, 1213)。特に bis[2-(5-phenylpyrazolyl)ethyl]ether配位錯体で高活性(TOF 60000 h⁻¹, 1700 kg/mol-Ni-h⁻¹)・高選択率(butene 98.8%)を示した。



ICCOM-CNR (Italy)のBianchiniらは、以下の6-(thienyl)-2-(imino)pyridine配位Ni錯体がエチレンの二量化に高活性・高選択性を示すことを報告した(*Organometallics* **2007**, *26*, 726)。特にbenzothionyl置換錯体が有効(TOF 927000 h⁻¹, 26000 kg/mol-Ni-h⁻¹)で、活性は thiophene環上の置換基の影響を強く受けた。



ここでは後周期遷移金属錯体触媒によるエチレンのオリゴメリゼーションに関する最近注目を集めた報告例を紹介した。一方、*Macromolecules* 誌の関連論文で (Living Radical 重合や Click Chemistry で数多くの論文が見られるが) Top20 に入った例は最近ほとんどない。文化の違いもあるかも知れないが、個人的にはより画期的な成果が望まれている様に感じる。

文責：野村琴広 (奈良先端大)