

平成21年5月26日現在

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2006～2008

課題番号：18205010

研究課題名（和文）希土類錯体を基盤とする新触媒の開発

研究課題名（英文）Development of novel catalysts based on rare earth complexes

研究代表者

侯 召民（Zhaomin Hou）

独立行政法人理化学研究所・侯有機金属化学研究室・主任研究員

研究者番号：10261158

研究成果の概要：

希土類ジアルキル錯体から調製される触媒活性種は、各種オレフィンの重合や共重合反応に対して非常に高い位置及び立体選択性を示し、従来の触媒では得ることが出来なかったいくつかの新規ポリマーの合成を達成した。さらに希土類ヒドリドクラスターを基盤とする d-f 異種金属クラスターの合成に成功し、これらの錯体が異種金属間の協奏機能により特異な反応性を示すことを明らかにした。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	16,600,000	4,980,000	21,580,000
2007年度	11,800,000	3,540,000	15,340,000
2008年度	10,600,000	3,180,000	13,780,000
年度			
年度			
総計	39,000,000	11,700,000	50,700,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：有機金属化学、多核錯体、高分子合成、錯体・有機金属触媒、希土類錯体、オレフィン

1. 研究開始当初の背景

f-ブロック遷移金属を主とする希土類金属は、d-ブロック遷移金属、とくに後周期遷移金属とは異なる独特の物理的および化学的性質を有している。しかし希土類の有機金属化学は、d-ブロック遷移金属と比べ、錯体の合成・単離が困難なため、その発展が著しく立ち後れた。これまでの有機希土類錯体の主流は、 $(C_5Me_5)_2LnR$ のような、シクロペンタジエニル基を二個持ついわゆるメタロセンタイプの錯体であった。このタイプの錯体はカチオン種にすると挿入活性点 (Ln-R) を持

たない「裸」の錯体 $[(C_5Me_5)_2Ln]^+$ になってしまい、そのままでは触媒活性を示さない。そのため、有機希土類カチオン種の化学（特に反応化学）は未だ未開拓の領域である。近年カチオン性希土類アルキル錯体は徐々に注目され始めたが、ほとんどの研究は比較的安定な錯体の単離・同定に止まり、重合活性の検討に関しては主にエチレンやブタジエンに限られていた。高活性なカチオン性希土類アルキル種を創り出すためには、シクロペンタジエニル基を一個しか持たないハーフメタロセンジアルキル錯体が有効と思われる

が、このタイプの錯体は配位子の再配列が起こりやすいためそれ自身の合成・単離がこれまで困難であった。

最近我々は、トリメチルシリル置換基を持つシクロペンタジエニル配位子「 $C_5Me_4SiMe_3$ 」を用いることにより、一連のジアルキル希土類錯体 ($C_5Me_4Si-Me_3$) $Ln(CH_2SiMe_3)_2$ ($Ln = Sc, Y, Dy, Lu$) の合成に成功した。これらの錯体から発生させたカチオン性アルキル活性種を用いることにより、これまでの触媒ではできなかった幾つかの新しい重合/共重合反応の開発に成功した。これらの反応はカチオン性希土類アルキル活性種の「シングルサイト」重合触媒としての優位性を顕著に表した初めての例である。さらにこれら希土類ハーフメタロセンジアルキル錯体を H_2 または $PhSiH_3$ と反応させることにより、これまで全く報告されていなかった多核希土類ポリヒドリド錯体 $[(C_5Me_4SiMe_3)Ln(\mu-H)_2]_4$ の合成にも成功した。これらの新規希土類ヒドリドクラスターは溶液中においてもクラスター骨格を保持し、不飽和 C-C、C-N、C-O 結合に対して従来の単核錯体や d-ブロック遷移金属には見られない極めて高い反応性を示すことがこれまでの研究によって明らかになった。一方、d-f 異種金属協同反応場を指向する試みはこれまでいくつか報告されたが、そのほとんどはメタロセン希土類金属種 (Cp_2Ln) と d-遷移金属 (M) との間が OC 二原子によって “ $Cp_2Ln-OC-M$ ” という形で架橋されたものであった。これらの錯体では二つの金属が距離的に離れたため異種金属による協同効果の発揮が困難であり、また希土類側が持つ唯一の反応活性点が d-ブロック金属との架橋に使われたため、反応活性がほとんどみられなかった。活性な d-f 異種金属錯体を合成するには、適切な出発原料を用いることが肝要であるが、これまでの主流であった $(C_5Me_5)_2LnR$ のような希土類メタロセン錯体では、混合型錯体形成の際希土類側がもつ唯一の反応活性点が d-ブロック金属との架橋によって失われるため、活性な d-f 混合型錯体の合成にはあまり適さない。それに対して、本提案者らが開発した希土類ポリヒドリド錯体は複数のヒドリドを有するため、たとえ一部が d-ブロック遷移金属との架橋に使われても得られた混合型錯体には十分な活性サイトが確保でき、従来の錯体の欠点を克服した新しい d-f 混合錯体系の構築は可能と考えられる。

2. 研究の目的

有機合成や高分子合成を含む物質変換化学の現状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である。この分野におけるさらなる飛躍的進歩をもたらすためには、有機金属錯体の特性を最大限に活用し斬新な分子設計

に基づく新規触媒の開発は極めて重要であり急務である。本研究では、新しい構造を有する希土類錯体の合成とそれを用いる新反応の開発を中心に、特にこれまでほとんど研究されていなかった、様々なカチオン性希土類アルキル錯体、複数の活性サイトを有する希土類ポリヒドリド錯体、特異な基質協同活性化効果が期待できる希土類と d-ブロック遷移金属を合わせもつ異種多核金属ポリヒドリド錯体、などについて重点的に検討を行い、従来の触媒では実現困難な新しい物質変換反応やより高選択的・高効率な重合/共重合反応、有機合成反応の開発を目指す。

3. 研究の方法

(1) シクロペンタジエニル系配位子を持つ希土類ジアルキル錯体の開発

軽希土類と重希土類元素のイオン半径が著しく異なるため (例えば、La: 1.22, Lu: 0.85, Sc: 0.83 Å)、すべての希土類元素に対して、単離可能でかつ高い活性を示すジアルキル錯体を合成するためには、補助配位子とアルキル基との組み合わせは極めて肝要である。本申請者らがこれまで立体的に嵩高い $C_5Me_4SiMe_3$ を補助配位子として用い CH_2SiMe_3 と組み合わせることにより、高い反応性を有する幾つかのジアルキル錯体 ($C_5Me_4SiMe_3$) $Ln(CH_2SiMe_3)_2$ の合成に成功した。しかしこの配位子の組み合わせでは、単離可能な錯体はイオン半径の小さい希土類元素 (例えば、 $Ln = Sc, Y, Dy, Lu$) に限られている。一方、アルキル基として $CH(SiMe_3)_2$ を用いた場合は、イオン半径の大きい La に対しても対応するジアルキル錯体が単離できるが、反応部位となる $CH(SiMe_3)_2$ は立体的に嵩高いため反応性が極めて低い。この現状を打破し多様な触媒系を構築していくためには、より一般的な錯体合成法の開発が必要である。我々は最近、アルキル基としてジメチルアミノベンジル $CH_2C_6H_4NMe_2-o$ を用いると、希土類イオンサイズに左右されなく対応するハーフメタロセンビスベンジル錯体が得られることを発見した。さらに重要なことに、これらの錯体は極めて高い活性も有することがスチレンなどの重合反応において明らかになった。そこで、本研究では、まず $CH_2C_6H_4NMe_2-o$ を用い、すべての希土類元素に対して、様々な Cp 系配位子と組み合わせ、対応するハーフメタロセンビス (ベンジル) 錯体を合成した。また、得られた一連のビス (ベンジル) 錯体を $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ などと反応させることにより対応するカチオン性ベンジル活性種を発生させ、様々なオレフィンや共役ジエン類の重合/共重合における触媒重合挙動を詳細に検討した。

(2) 非メタロセンジ(アルキル)希土類金属錯体の合成

上記シクロペンタジエニル系配位子を有

する錯体の研究成果を踏まえ、立体的、電子的に全く異なる非シクロペンタジエニル系配位子をもつジアルキル錯体の合成を行い、錯体構造や反応性の比較検討を試みた。本研究では、とくにこれまでほとんど検討されなかった、ビス(ホスフィノフェニル)アミド(PNP)基などのような比較的フレキシブルな三座配位子を持つ新規希土類錯体を中心に検討した。

(3) シクロペンタジエニル系配位子を持つ希土類ポリヒドライドクラスターの合成

以上のように得られた様々なビス(ベンジル)錯体を H_2 または $PhSiH_3$ と反応させて対応するポリヒドライド錯体を合成し、その構造を X 線結晶構造解析などによって明らかにした。さらにこの希土類ポリヒドライド錯体に対して d-ブロック遷移金属のヒドライド錯体を反応させて d-f 混合型ヒドライド錯体の合成を行い、水素との反応性について検討した。

4. 研究成果

(1) ハーフサンドイッチ型アルキル希土類触媒によるオレフィン重合

$(C_5Me_4SiMe_3)Sc(CH_2SiMe_3)_2(thf)$ から調製されるカチオン性スカンジウムアルキル活性種を用いることにより、スチレンとイソプレンのシンジオタクチック共重合を初めて実現した。この錯体上のアルキル基をトリメチルシリルメチル基から *o*-ジメチルアミノベンジル基に変えた錯体 $(C_5Me_4SiMe_3)Sc(CH_2C_6H_4NMe_2-o)_2$ も合成しており、これには THF は配位していない。この錯体から調製されるカチオン性アルキル錯体は、1-ヘキセンとジシクロペンタジエンの共重合に高い活性を示し、1-ヘキセンとジシクロペンタジエンのランダム共重合体の合成が初めて可能になった。トリメチルシリルメチル基を有する触媒系ではこれらの反応を行うことが出来ず、本触媒系では活性種であるカチオン性錯体に THF がなく、より大きな配位空間があることから、立体的に嵩高いモノマーである 1-ヘキセンとジシクロペンタジエンの共重合が可能になったものと考えられる。

(2) 非メタロセンジ(アルキル)希土類触媒によるイソプレン重合

ビス(ホスフィノフェニル)アミド配位子(PNP 配位子)を有するカチオン性モノアルキルイットリウム種を用い、イソプレンのシス-1,4 選択的リビング重合に初めて成功した。一方、アミジナート配位子を有するカチオン性イットリウムアルキル錯体を触媒として用いると、イソプレンのアイソタクチック 3,4-重合が高選択的に進行することを見出し、本重合反応における顕著な配位子効果を明らかにした。さらに、このアミジナートイットリウム触媒系に $AlMe_3$ を加えると、反応の選択性がアイソタクチック 3,4-選択的からシ

ス-1,4-選択的に劇的にスイッチすることを見出し、 $AlMe_3$ の添加によって生成したイットリウムとアルミニウムの複核錯体が本重合反応において重要な役割を演じていることを明らかにした。

(3) 希土類および異種金属ヒドライドクラスターの特異な反応性

$C_5Me_4SiMe_3$ を配位子とするジアルキル錯体 $(C_5Me_4SiMe_3)Ln(CH_2SiMe_3)_2(thf)$ ($Ln = Y, Dy, Lu$) と水素を反応させることにより対応するポリヒドライド錯体 $[(C_5Me_4SiMe_3)Ln(\mu-H)_2]_4$ の合成に成功した。4核ポリヒドライド希土類錯体を一酸化炭素(CO)と反応させると、緩和な条件下、脱酸素二量水素化反応が選択的に進行し、エチレンが生成することを見出した。これは選択的フィッシャー・トロプシュ反応の開発のために有用なモデルとなりうる。また、 $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ との反応により、初めてのカチオン性希土類ヒドライド錯体の単離と構造解析に成功し、さらに本カチオン種が 1,3-シクロヘキサジエンの重合に対して高い触媒活性及びシス-1,4-選択性を有することを見出した。さらにこれらの希土類ヒドライドクラスターをベースに、Mo と組み合わせた d-f 異種金属混合型ポリヒドライド錯体の合成にも成功した。この錯体は水素に対して可逆的に付加脱離反応を起こした。この可逆反応は、いずれの金属錯体を単独で用いた場合は不可能であり、異種金属間の協奏機能によるものと推測される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 24 件)

1. X. Fang, X. Li, Z. Hou, J. Assoud, and R. Zhao, "1,2-Azaboroly-Ligated Half-Sandwich Complexes of Scandium(III) and Lutetium(III): Synthesis, Structures, and Syndiotactic Polymerization of Styrene", *Organometallics*, 28, 517-522, (2009). (査読有り)
2. T. Shima and Z. Hou, "Rare Earth/d-Transition Metal Heterometallic Polyhydride Complexes Based on Half-Sandwich Rare Earth Moieties", *Organometallics*, 28, 2244-2252, (2009). (査読有り)
3. W. Zhang, M. Nishiura, and Z. Hou, "Synthesis of (Z)-1-Aza-1,3-enynes by the Cross-Coupling of Terminal Alkynes with Isocyanides Catalyzed by Rare-Earth Metal Complexes", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 9700-9703, (2008). (査読有り)
4. M. Yousufuddin, M. J. Gutmann, J. Baldamus, O. Tardif, Z. Hou, S. A. Mason, G. J. McIntyre, and R. Bau, "Neutron Diffraction Studies on a

- 4-Coordinate Hydrogen Atom in an Yttrium Cluster", *J. Am. Chem. Soc.*, *130*, 3888-3891, (2008). (査読有り)
5. T. Ohishi, M. Nishiura, and Z. Hou, "Carboxylation of Organoboronic Esters Catalyzed by N-Heterocyclic Carbene Copper(I) Complexes", *Angew. Chem. Int. Ed.*, *47*, 5792-5795, (2008). (査読有り)
 6. N. Yu, M. Nishiura, X. Li, Z. Xi, and Z. Hou, "Cationic Scandium Allyl Complexes Bearing Mono(cyclopentadienyl) Ligands: Synthesis, Novel Structural Variety, and Olefin-Polymerization Catalysis", *Chem. Asian J.*, *3*, 1406-1414, (2008). (査読有り)
 7. L. Zhang, M. Nishiura, M. Yuki, Y. Luo, and Z. Hou, "Isoprene Polymerization with Yttrium Amidinate Catalyst: Switching the Regio- and Stereoselectivity by Addition of AlMe₃", *Angew. Chem. Int. Ed.*, *47*, 2642-2645, (2008). (査読有り)
 8. D. Cui, M. Nishiura, O. Tradif, and Z. Hou, "Rare-Earth-Metal Mixed Hydride/Aryoxyide Complexes Bearing Mono(cyclopentadienyl) Ligands. Synthesis, CO₂ Fixation, and Catalysis on Copolymerization of CO₂ with Cyclohexene Oxide", *Organometallics*, *27*, 2428-2435, (2008). (査読有り)
 9. M. Nishiura, T. Mashiko, and Z. Hou, "Synthesis and Styrene Polymerisation Catalysis of η^5 - and η^1 -Pyrrolyl-Ligated Cationic Rare Earth Metal Aminobenzyl Complexes", *Chem. Commun.*, 2019-2021, (2008). (査読有り)
 10. W.-X. Zhang, M. Nishiura, T. Mashiko, and Z. Hou, "Half-Sandwich o-N,N-Dimethylaminobenzyl Complexes over the Full Size Range of Group 3 and Lanthanide Metals. Synthesis, Structural Characterization, and Catalysis of Phosphine P-H Bond Addition to Carbodiimides", *Chem. Eur. J.*, *14*, 2167-2179, (2008). (査読有り)
 11. H. Zhang, Y. Luo, and Z. Hou, "Scandium-Catalyzed Syndiospecific Copolymerization of Styrene with Isoprene", *Macromolecules*, *41*, 1064-1066, (2008). (査読有り)
 12. X. Li and Z. Hou, "Organometallic Catalysts for Copolymerization of Cyclic Olefins", *Coord. Chem. Rev.*, *252*, 1842-1869, (2008). (A Special Issue: Recent Advances in Organometallic Chemistry: 2008). (査読有り)
 13. L. Zhang, T. Suzuki, Y. Luo, M. Nishiura, and Z. Hou, "Cationic Rare Earth Metal Alkyls Bearing a Bis-(phosphinophenyl)amido (PNP) Ancillary Ligand. An Excellent Catalyst System for Living *cis*-1,4-Polymerization and Copolymerization of Isoprene and Butadiene", *Angew. Chem. Int. Ed.*, *46*, 1909-1913, (2007). (査読有り)
 14. J. Liu, W.-X. Zhang, X. Guo, Z. Hou, and Z. Xi, "Isolation and Synthetic Applications of 2,5-Bis(alkylsilyl) Zircona Cyclopentadiene", *Organometallics*, *26*, 6812-6820, (2007). (査読有り)
 15. F. Jaroschik, T. Shima, X. Li, K. Mori, L. Ricard, X. -F. Le Goff, F. Nief, and Z. Hou, "Synthesis, Characterization, and Reactivity of Mono(phospholyl) Lanthanoid(III) Bis(dimethylaminobenzyl) Complexes", *Organometallics*, *26*, 5654-5660, (2007). (査読有り)
 16. Y. Luo and Z. Hou, "Computational Study of Ethylene Insertion into the Metal-Hydrogen Bond of the Tetranuclear Yttrium Polyhydrido Complex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3\text{YH}_2)_4]$ ", *Organometallics*, *26*, 2941-2944, (2007). (査読有り)
 17. W. Zhang, M. Nishiura, and Z. Hou, "Catalytic Addition of Amine N-H Bonds to Carbodiimides by Half-Sandwich Rare Earth Metal Complexes: Efficient Synthesis of Substituted Guanidines through Amine Protonolysis of Rare Earth Metal Guanidates", *Chem. Eur. J.*, *13*, 4037-4051, (2007). (査読有り)
 18. 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 of Rare Earth Metal Hydride Chemistry", *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2535-2545, (2007). (Selected as the Back Cover Picture, 10th Anniversary Special Issue). (査読有り)
 19. Z. Hou and T. Ohishi, "C-C Bond Formation through Reaction of CO₂ with C≡C and C=C-C=C" In *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, R. Crabtree and M. Mingos Eds, Elsevier: Oxford 2007, vol. 10, pp 537-556. (査読無し)
 20. T. Shima and Z. Hou, "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", *J. Am. Chem. Soc.*, *128*, 8124-8125, (2006). (査読有り)

21. Y. Liu, M. Nishiura, Y. Wang, and Z. Hou, " π -Conjugated Aromatic Enynes as a Single-Emitting Component for White Electroluminescence", *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 5592-5593, (2006). (査読有り)
22. X. Li, J. Baldamus, M. Nishiura, O. Tardif, and Z. Hou, "Cationic Polyhydrido Rare Earth Metal Complexes. Synthesis, Structure, and Catalysis in 1,3-Cyclohexadiene Polymerization", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 8184-8188, (2006). (査読有り)
23. Y. Luo and Z. Hou, "A Five-Center Rather than a Four-Center Transition State for Alkene Insertion into the Metal-Alkyl Bond of a Cationic Binuclear Yttrium Complex", *Organometallics*, **25**, 6162-6165, (2006). (査読有り)
24. W. Zhang, M. Nishiura, and Z. Hou, "Alkali-Metal-Catalyzed Addition of Primary and Secondary Phosphines to Carbodiimides. A General and Efficient Route to Substituted Phosphaguanidines", *Chem. Commun.*, **36**, 3812-3814, (2006). (査読有り)

[学会発表] (計 14 件)

1. Z. Hou, "Novel Olefin Polymerization Catalysts Based on Cationic Rare Earth Metal Alkyls", International Symposium on Polymer Chemistry (PC'2006), Dalian, China, June (2006). (Invited lecture)
2. Z. Hou, "Stereospecific Polymerization and Copolymerization of Acyclic and Cyclic Olefins by Group 3 Metal Catalysts", 41st International Symposium on Macromolecules (MACRO 2006), Rio de Janeiro, Brazil, July (2006). (Invited lecture)
3. Z. Hou, "Organometallic Catalysts for the Synthesis of Functional Materials and Fine Chemicals: An Overview of Researches in RIKEN", PKU-CCAST-RIKEN Symposium, Beijing, China, Oct. (2006). (Invited lecture)
4. Z. Hou, "Development of Polymerization Reactions Based on New Organo Rare Earth Metal Catalysts", The Third Mitsui Chemicals International Symposium on Catalysis Science, Kisarazu, Japan, Mar. (2007) (Award lecture)
5. 侯召民, "新しい構造を持つ有機希土類錯体の合成と新規物質変換触媒への展開", 日本化学会第 87 春季年会, 吹田市, 2007 年 3 月 (受賞講演)
6. 侯召民, "希土類ヒドリドクラスターを基盤とする多金属触媒", 日本化学会第 87 春季年会, 吹田市, 2007 年 3 月 (依頼講演)
7. Z. Hou, "Synthesis and Novel Reactions Polynuclear Polyhydrido Rare Earth Metal Complexes: A New Frontier in Rare Earth Metal Hydride Chemistry", 1st Asian Conference on Coordination Chemistry, Okazaki, Japan, July-Aug. (2007). (Invited lecture)
8. Z. Hou, "Rare-Earth-Metal-Based Catalysts for Olefin Polymerization and Other Related Reactions", 1st East China University of Science and Technology (ECUST) International Polyolefin Workshop, Shanghai, China, Oct. (2007). (Invited lecture)
9. Z. Hou, "Unprecedented Switching of the Regio- and Stereoselectivity in Yttrium-Catalyzed Isoprene Polymerization", Asian Polyolefin Workshop 2007 (APO2007), Hangzhou, China, Oct.-Nov. (2007). (Invited lecture)
10. Z. Hou, "New Catalysts, New Reactions, and New Materials", 10th Japanese-American Frontiers of Science Symposium, Hayama, Japan, Dec. (2007). (Invited lecture)
11. Z. Hou, "Syndiospecific Copolymerization of Styrene and Isoprene by Scandium Catalysts", International Workshop on Olefin Polymerization Kinetics, Tokyo, Japan, Apr. (2008). (Invited lecture)
12. Z. Hou, "Rare Earth Metal Hydride Clusters Composed of "LMH₂" Units. Synthesis, Structure, and Novel Reactivity", 25th Rare Earth Research Conference (RERC08), Alabama, USA, June (2008). (Invited lecture)
13. Z. Hou, "Design and Synthesis of Organo Rare Earth Catalysts for the Synthesis of Novel Polymer Materials", 2nd Symposium on Applied Chemistry, Changchun, China, Sept. (2008). (Invited lecture)
14. Z. Hou, "Regio- and Stereospecific Control of Olefin Polymerization by Well-Defined Rare-Earth Metal Catalysts", 2008 Japan-USA Seminar on Polymer Synthesis, Awaji, Japan, Dec. (2008). (Invited lecture)

[図書] (計 7 件)

1. 西浦正芳, 侯召民, "希土類触媒による高分子重合", 希土類の材料技術ハンドブック, エヌ・ティー・エス, 東京, pp.467-475 (2008).
2. 侯召民, 鈴木俊彰, "精密重合を可能とする Sc, Y 系錯体", マテリアルインテグレーション, **21**, pp. 34-42 (2008).
3. 島隆則, 侯召民, "希土類ヒドリドクラス

- ターを基盤とする多金属触媒"、学術月報、61、 pp. 24-29 (2008).
4. 滝本真徳、侯召民、"希土類の特徴を生かした新規精密重合触媒の開発"、ファインケミカル、36、 pp. 17-23, (2007).
 5. 今野陽介、侯召民、"有機希土類錯体化学の新展開"、化学工業、58、 pp. 799-804 (2007).
 6. 鈴木俊彰、侯召民、"オレフィン精密重合触媒の新展開：希土類金属高性能重合触媒の開発"、高分子、56、 pp. 915-920 (2007).
 7. 侯召民、滝本真徳、"希土類錯体触媒を利用した新しいポリマー材料の合成"、未来材料、7、 pp. 24-31 (2007).

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 9 件)

1. 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
発明者：侯召民、李曉芳、郁楠
権利者：(独) 理化学研究所
種類：通常出願
番号：特願 2006-280074
出願年月日：2006/10/13
国内外の別：国内
2. 名称：ポリスチレン系樹脂組成物
発明者：侯召民、石原伸英
権利者：(独) 理化学研究所 (50%)、出光興産 (株) (50%)
種類：通常出願
番号：特願 2007-011277
出願年月日：2007/1/22
国内外の別：国内
3. 名称：スチレン系共重合体延伸成形品
発明者：侯召民、石原伸英
権利者：(独) 理化学研究所 (50%)、出光興産 (株) (50%)
種類：通常出願
番号：特願 2007-011278
出願年月日：2007/1/22
国内外の別：国内
4. 名称：複素環配位子を含む金属錯体、及びそれを含む重合触媒組成物
発明者：西浦正芳、増子智洋、侯召民
権利者：(独) 理化学研究所
種類：通常出願
番号：特願 2007-060121
出願年月日：2007/03/09
国内外の別：国内
5. 名称：イソプレン系化合物の重合用の重合触媒組成物
発明者：張立新、侯召民
権利者：(独) 理化学研究所
種類：通常出願
番号：特願 2007-060656
出願年月日：2007/03/09
国内外の別：国内

6. 名称：化合物およびその使用方法、有機 EL 素子ならびにその製造方法および使用方法

発明者：侯召民、劉宇
権利者：(独) 理化学研究所
種類：優先権出願 (外国)
番号：PCT/12/224847
出願年月日：2006/11/28
国内外の別：国外

7. 名称：イソプレン系化合物の重合用の重合触媒組成物

発明者：侯召民、張立新
権利者：(独) 理化学研究所
種類：優先権出願 (外国)
番号：PCT/12/282148
出願年月日：2007/2/5
国内外の別：国外

8. 名称：イソプレン系重合体環化物およびその製造方法

発明者：侯召民、西井圭、角替靖男
権利者：(独) 理化学研究所、日本ゼオン
種類：国内優先
番号：特願 2008-225152
出願年月日：2008/9/2
国内外の別：国内

9. 名称：重合体およびそれを用いた光学材料

発明者：西浦正芳、侯召民、藤堂昭、木津巧一
権利者：(独) 理化学研究所、三井化学 (株)
種類：通常出願
番号：特願 2009-083795
出願年月日：2009/3/30
国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ

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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

侯 召民 (Hou Zhaomin)

独立行政法人理化学研究所・侯有機金属化学研究室・主任研究員

研究者番号：10261158