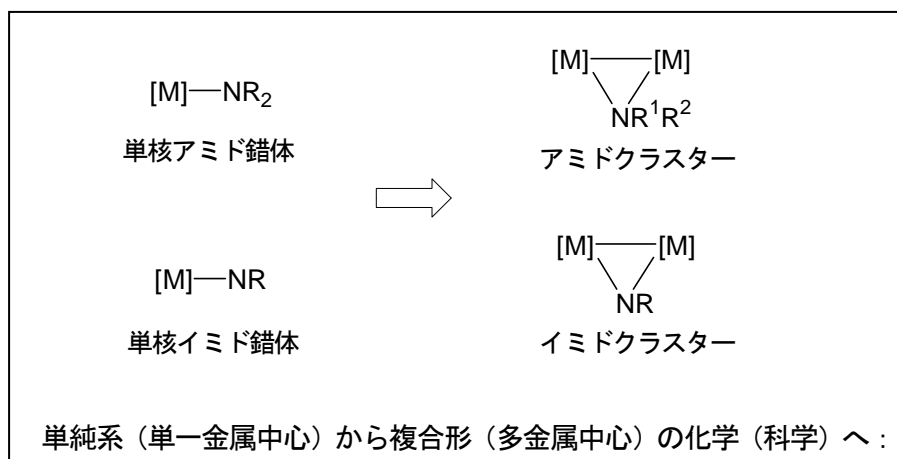


ディビジョン番号	5
ディビジョン名	錯体化学・有機金属化学

大項目	2. 有機金属化学
中項目	2-2. 有機金属クラスター
小項目	2-2-5. 低原子価貴金属アミドおよびイミドクラスターの化学

概要（200字以内）

単核錯体系を中心に注目され始めている低原子価貴金属アミドおよびイミドクラスターの化学を、同種および異種金属中心を有する多点反応場であるクラスター系へと展開することを志向して、これらクラスター分子の合理的構築手法の確立と、低原子価貴金属アミドおよびイミドクラスターに特徴的な新しい（触媒的）分子変換反応の開拓にむけた研究が展開されていくものと考えられる。



現状と最前線

ハードな塩基であるアミド、イミド配位子を有する遷移金属錯体化学は、ハードな酸である高原子価の前周期金属（主として $d^0 \sim d^4$ 系）を中心に展開されてきた。一方で、ソフトな酸である低原子価の後周期金属とこれらの配位子との結合は親和性が低いと考えられてきたが、近年、比較的低原子価の後周期遷移金属中心を有する単核錯体が、不飽和炭素-炭素結合とのメタラサイクル形成、金属中心からの還元脱離による C-N 結合生成、イミドのグループトランスファー、H-H 結合や C-H 結合の活性化などの様々な化学変換反応において重要な役割を演じていることが明らかになるにつれ注目を集めている。これらの反応性は、低原子価後周期金属中心の高い電子密度を反映して、金属-配位窒素原子間の π 結合形成が弱められ、アミドあるいはイミド配位子の化学反応性が高められた結果と理解することができる。急速に進展を見せ始めた低原子価金属アミドおよびイミド錯体の化学

をさらに強かに推し進める上での鍵となるアプローチとして、単独の金属中心のみを有する単核錯体系から、同一分子内の隣接した位置に複数の同種または異種金属中心を有する多核錯体（クラスター）系、特に種々の分子変換反応において優れた触媒活性を有する低原子価貴金属クラスター系への展開が考えられ、ルテニウム、ロジウム、イリジウムなどを中心にアミドおよびイミドクラスターの合成と反応性の開拓に関する研究が進展し始めた。様々サイズや金属組成を有する低原子価貴金属アミドおよびイミドクラスターの合成手法の確立と、それらに特徴的な新規な（触媒的）化学変換反応の開拓にむけた取り組みが今後ますます盛んになっていくものと考えられる。

文献：

Oro, L. A. et al. In *Metal Clusters in Chemistry*, Vol 1, Braunstein, P.; Oro, L. A.; Raithby, P. R. Eds. Wiley-VCH, 1999. Vol 1, P381.

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

- (1) 同種金属中心からなる低原子価貴金属アミドおよびイミドクラスターの合理的構築手法の開発
- (2) 異種金属中心からなる低原子価貴金属アミドおよびイミドクラスターの合理的構築手法の開発

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

- (1) 低原子価貴金属アミドおよびイミドクラスターに特徴的な（触媒的）化学変換反応の開拓

キーワード

貴金属・クラスター・アミド・イミド・

(執筆者：松坂 裕之)