

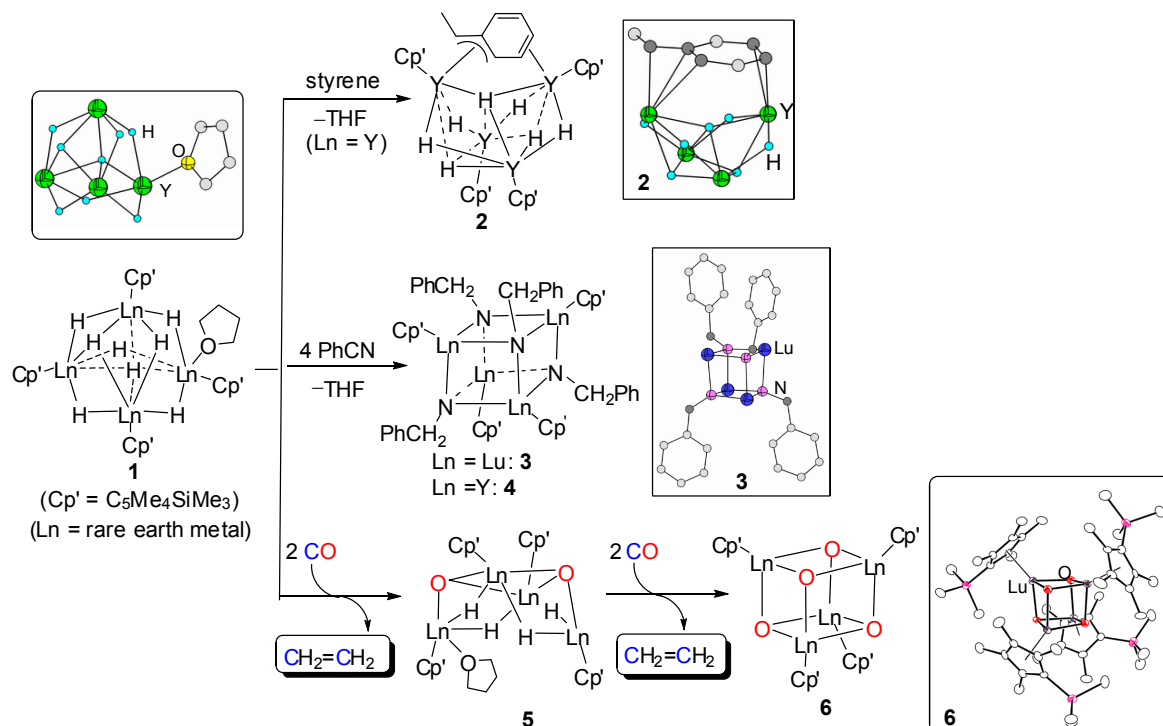
# 分子性希土類ヒドリドクラスター

(理研) 侯 召民

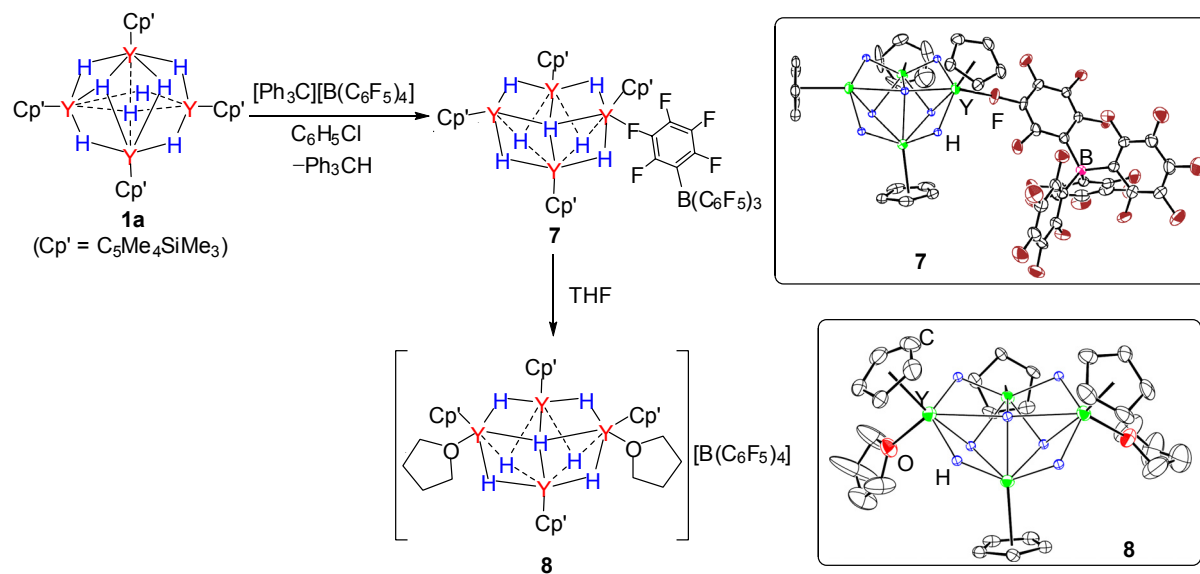
金属—水素結合を有するヒドリド錯体は、極めて多彩でかつ高い反応性を示し、現代無機化学、現代有機化学、均一系触媒などの分野において極めて重要な役割を果たしており、有機金属化学において最も重要な化合物の一つである。一方、複数の金属中心をもつクラスター錯体は、単核錯体にはみられない特異な協同効果の発現が可能であり、様々な分野で注目されている。特異な電子構造とイオンサイズをもつ希土類金属のヒドリド錯体については、これまで二つのシクロペンタジエニル基を配位子とするいわゆるメタロセンタイプの錯体を中心に盛んに研究が行われてきたが、このタイプの錯体は、固体状態では二核構造を取りうるものの、配位性の溶媒（例えば、テトラヒドロフラン THF）に溶かすと、ほとんど単核錯体に解離する。一方、希土類トリヒドリド  $MH_3$  や水素吸蔵合金（例えば、 $LaNi_5Hx$ ）などの無限構造をもつ希土類ヒドリド化合物が以前から知られているが、これらの無機ヒドリド化合物は有機溶媒にまったく不溶であり、またその構造や触媒活性を含む機能の制御、さらに構造と機能の関係の解明などにおいて困難な場合が多い。これまで、明確な有限構造をもち有機溶媒にも可溶ないわゆる分子性希土類ヒドリドクラスター錯体はほとんど知られていなかった。最近、我々は  $C_5Me_4SiMe_3$  のような嵩高い補助配位子を用いることにより、有機溶媒に可溶でかつ溶液中でも安定なクラスター骨格を保持できる一連の多核希土類金属ポリヒドリド錯体の合成と構造解析に初めて成功した<sup>[1-7]</sup>。本講演では、これらの新規ヒドリドクラスター錯体の炭素—炭素、炭素—窒素、炭素—酸素不飽和結合に対する反応挙動を中心に紹介する。

例えば、4核イットリウムオクタヒドリド錯体 **1** をスチレンと反応させたところ、クラスター骨格を保持したまま、対応するスチレン挿入生成物が架橋したヘプタヒドリド錯体 **2** が得られた (Scheme 1)<sup>[2]</sup>。またニトリル化合物との反応では、C-N 三重結合が一気に単結合に還元され、対応する cubane 型希土類イミド錯体 **3** を与えた<sup>[2,4]</sup>。さらに、一酸化炭素との反応では、非常に緩和な条件にて C-O 三重結合の切断と C-C 二重結合の形成が起こり、エチレンの選択的生成とともに、対応するオキソクラスター **5** と **6** を与えた (Scheme 1)<sup>[6]</sup>。これらいずれの反応性も、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の特有の性質に起因するものと思われる。一方、 $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$  のようなボレート化合物と反応させることにより、対応するカチオン性ヒドリドクラスターの合成と構造解析にも成功した (Scheme 2)<sup>[7]</sup>。

### Scheme 1. Reactions with unsaturated C-C, C-O and C-N bonds



### Scheme 2. Synthesis of cationic hydride clusters



### [参考文献]

1. Tardif, O.; Nishiura, M.; Hou, Z., *Organometallics* **2003**, *22*, 1171.
2. Cui, D.; Tardif, O.; Hou, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1312.
3. Tardif, O.; Hashizume, D.; Hou, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8080.
4. Cui, D.; Nishiura, M.; Hou, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 959.
5. Luo, Y.; Baldamus, J.; Tardif, O.; Hou, Z. *Organometallics* **2005**, *24*, 4362.
6. Shima T.; Hou, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8124.
7. Li, X.; Baldamus, J.; Nishiura, M.; Tardif, O.; Hou, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* in press.