

遷移金属カルコゲニドクラスター上での特異な反応性の開発

著者	梶谷 英伸
雑誌名	東京大学21世紀COEプログラム 化学を基盤とするヒューマンマテリアル創成 リサーチアシスタント
巻	平成17年度報告書
発行年	2006
URL	http://hdl.handle.net/2261/3939

平成18年 1月 31日

氏名 梶谷英伸



21世紀COEプログラム

拠点：大学院工学系研究科
応用化学専攻、化学システム工学専攻、
化学生命工学専攻、マテリアル工学専攻

“化学を基盤とするヒューマンマテリアル創成”

平成17年度リサーチ・アシスタント報告書

ふりがな 氏名	かじたにひでのぶ 梶谷英伸	生年月日
所属機関名	東京大学生産技術研究所溝部研究室	
所在地	東京都目黒区駒場4-6-1 生産技術研究所 Fe-605	
申請時点での 学年	博士課程2年	
研究題目	遷移金属カルコゲニドクラスター上での特異な反応性の開発	
指導教員の所属・氏名	工学系研究科化学生命工学専攻・溝部裕司	

I 研究の成果 (1000字程度)

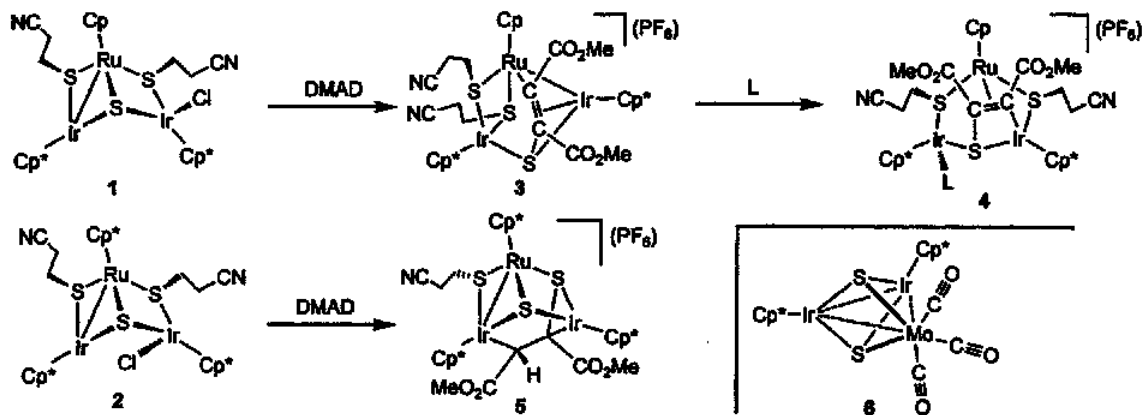
(図表も含めて分かりやすく記入のこと)

硫黄原子で架橋された遷移金属多核骨格は生体内金属酵素や工業的に利用されている金属硫化物触媒によく見られる構造である。これらの金属多核骨格がどのように有機分子と相互作用しているかということは興味を持たれる研究課題ではあるが、実際に酵素や不均一系触媒のメカニズムの詳細が明らかにされていないわけではない。そこで我々はスルフィド配位子を有する多核金属クラスターに着目し、これらのクラスターと有機分子、とりわけ窒素およびその関連基質との相互作用について調べてきた。

まず、スルフィド、チオラート架橋三核クラスター $[(Cp^*Ir)_2(ML)Cl(\mu_3-S)(\mu-SR)_2]$ (1, $ML = CpRu$; 2, $ML = Cp^*Ru$; $Cp = \eta^5-C_5H_5$, $Cp^* = \eta^5-C_5Me_5$, $R = CH_2CH_2CN$) を合成し、活性アルキンとの反応を試みたところ KPF_6 存在下での $GC \equiv CG$ ($DMAD$, $G = COOMe$) との反応では $DMAD$ が $Ru-S$ 結合に挿入して $[(Cp^*Ir)_2(CpRu)(\mu_3-SCG=CG)(\mu-SR)_2][PF_6]$ (3) が生成し、更にこのクラスター 3 は CO , イソシアニド存在下でアルケンチオラート部分の骨格変換を伴ってメタラチアシクロブテン環を有する $[(Cp^*Ir)_2(CpRu)(L)(\mu_3-SCG=CG)(\mu-SR)_2][PF_6]$ (4, $L = CO$, $XyNC$; $Xy = 2,6-Me_2C_6H_3$) を与えた。この反応は、クラスター上での動的な基質変換のメカニズムについて知見を与えると考えられる。これに対して、2 と $DMAD$ との反応では一方のチオラート部位がスルフィドに変換された後に、 $DMAD$ と相互作用したと考えられるクラスター $[(Cp^*Ir)_2(Cp^*Ru)(\mu_3-S)(\mu_3-SCGCHG)(\mu-SR)] [PF_6]$ (5) が得られた。以上のことから、クラスター骨格の違いによる反応基質との相互作用の相違を示すことが出来たと考えている。

また、窒素固定酵素ニトロゲナーゼとの関連から、前周期-後周期混合金属スルフィドクラスターの合成についても検討を加え、 $[Cp^*Ir(\mu-SH)Cl]_2$ を NEt_3 で処理して得られる中間体 $[Cp^*Ir(\mu-S)]_2$ と $Mo(\eta^6-C_7H_8)(CO)_3$ との反応からビススルフィドキャップ三核クラスター $[(Cp^*Ir)_2\{Mo(CO)_3\}(\mu_3-S)_2]$ (6) の合成に成功している。これまでに合成された類似の三核クラスターは 7 族金属より前周期のものを含むものは存在していないので 6 は新規な ELHB (Early Late Hetero Bimetallic) クラスターと言える。

このように、スルフィド架橋三核クラスターを合成し、クラスターと小分子との反応性を検討してきた。6 の反応性はこれからの検討課題ではあるが、様々な基質との反応性を明らかにしていきたいと考えている。



II (1) 学術雑誌等に発表した論文A (掲載を決定されたものを含む。)

共著の場合、申請者の役割を記載すること。

(著者、題名、掲載誌名、年月、巻号、頁を記入)

Kajitani, H.; Tanabe, Y.; Kuwata, S.; Iwasaki, M.; Ishii, Y.

A Cyanamido-Bridged Diiridium Complex: A Reactive Building Block for Polynuclear Cyanamido Complexes.

Organometallics 2005, 24, 2251–2254.

実験およびデータ解析、論文草稿作成

Kajitani, H.; Seino, H.; Mizobe, Y.

Synthesis of a Sulfido- and Thiolato-Bridged Trinuclear Bimetallic Cluster $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}\}_2\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}\}\text{Cl}(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_2]$ and Its Reactions with CO, Isocyanide, and Alkyne.

Organometallics 2005, 24, 6260–6267.

実験およびデータ解析、論文草稿作成

氏 名 梶谷英伸

Ⅱ (2) 学会において申請者が口頭発表もしくはポスター発表した論文
(共同研究者 (全員の氏名)、題名、発表した学会名、場所、年月を記載)

なし