

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16年度報告書
発行年	2005
URL	http://hdl.handle.net/2261/3984

平成17年3月 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”

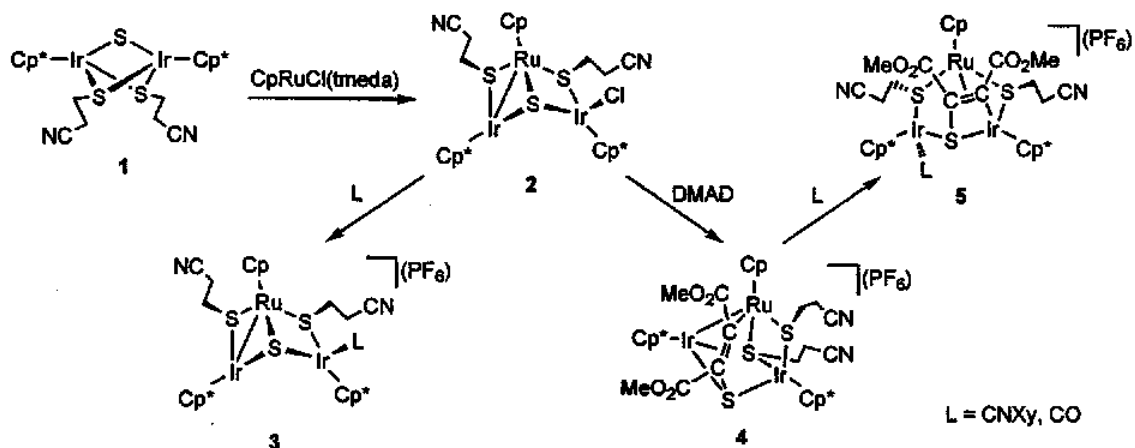
平成16年度リサーチ・アシスタント報告書

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	工学系研究科化学生命工学専攻溝部研究室	
所在地	東京都目黒区駒場4-6-1 東京大学生産技術研究所 Fe-605	
申請時点での 学年	博士課程1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	
指導教官の所属・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)

複数の金属が近傍に位置する多核クラスターは隣接する金属中心の協同効果によって、従来の単核錯体にはない特異な基質の活性化が可能であると考えられている。また、分子状クラスターを触媒とする均一系反応は、高収率、高選択的な反応が期待され、不均一系触媒では解明することが困難である反応メカニズムについても知見を与えるものである。このような観点から当研究室では、クラスターを構築する上で硫黄の高い金属間架橋能に着目し、これまでに様々な遷移金属硫黄架橋多核クラスターを合成してきた。実際に硫黄が架橋したクラスターは水素化脱硫のモデル、若しくは生体内金属酵素としてよく知られている。しかしながら、硫黄クラスターを利用した触媒反応は必ずしも飛躍的な成功を遂げているわけではなく、代表的なものとしてアルキンの二量化や環化反応が知られているのみである。そこで本研究では硫黄を含むカルコゲニドクラスターを利用した特異な基質の活性化を目的とした。

スルフィド-チオラート架橋二核錯体 $[(Cp^*Ir)_2(\mu-S)(\mu-SR)_2]$ (1; $Cp^* = \eta^5-C_5Me_5$, $R = CH_2CH_2CN$) と $CpRuCl(tmeda)$ ($Cp = \eta^5-C_5H_5$, $tmeda = Me_2NCH_2CH_2NMe_2$) とを反応させることで三核クラスター $[(Cp^*Ir)(CpRu)Cl(\mu_3-S)(\mu-SR)_2]$ (2) を得た。クラスター 2 の塩素原子は $CNXy$ ($Xy = 2,6\text{-dimethylphenyl}$), CO と交換反応を起こし、 $[(Cp^*Ir)(CpRu)(L)(\mu_3-S)(\mu-SR)_2](PF_6)$ (3, $L = CNXy, CO$) を与える。また、2 と電子不足な内部アルキン dimethylacetylene dicarboxylate (DMAD) との反応からはアルキンが $Ru-(\mu_3-S)$ 結合に挿入したクラスター $[(Cp^*Ir)(CpRu)(\mu_3-S(MeOCO)C=CCO_2Me)(\mu-SR)_2](PF_6)$ (4) が得られた。次に 4 は金属間結合を有しており、更に基質を取り込むことが期待されることから、 $CNXy, CO$ との反応を行った。反応は高温条件下で進行し、 $[(Cp^*Ir)(CpRu)(L)(\mu_3-S(MeOCO)C=CCO_2Me)(\mu-SR)_2](PF_6)$ (5, $L = CNXy, CO$) が生成した。これら一連のクラスターは X 線解析によってその構造の詳細を決定し、また、これらの反応性は得られたスルフィドクラスターを利用した触媒反応へと展開する上での重要な知見を与えるものと考えられる。



氏 名 梶谷英伸

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)

なし

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)

- ・日本化学会第 85 春季年会 (予定) 神奈川大学 2005 年 3 月 26 日～3 月 29 日
梶谷英伸、清野秀岳、溝部裕司
スルフィド-チオラート架橋 Ir_2Ru クラスターの合成と反応性