

## 硫黄架橋遷移金属三核クラスターの合成と反応性に関する研究

著者	梶谷 英伸
発行年	2006
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2261/7731">http://hdl.handle.net/2261/7731</a>

平成 19 年 2 月 2 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18年度リサーチ・アシスタント報告書

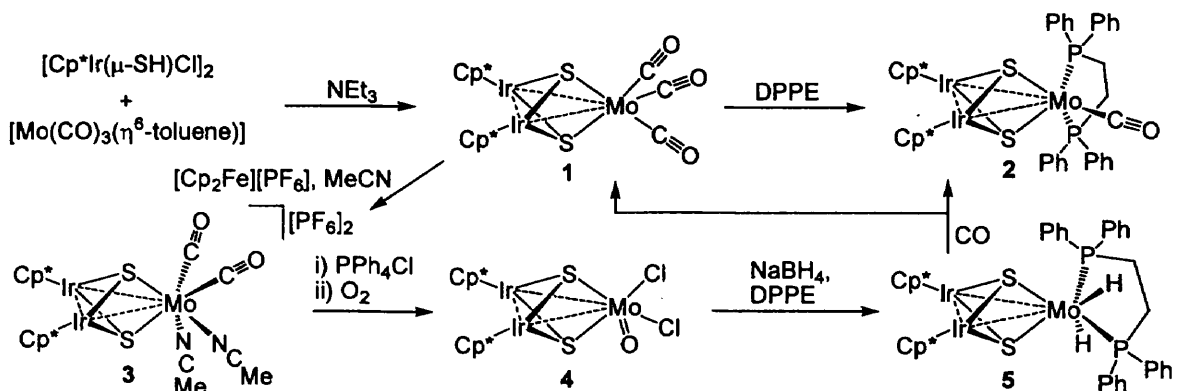
ふりがな 氏名	かじたにひでのぶ 梶谷英伸	生年月日
所属機関名	東京大学生産技術研究所溝部研究室	
所在地	東京都目黒区駒場4-6-1 生産技術研究所 Fe-605	
申請時点での 学年	博士課程3年	
研究題目	硫黄架橋遷移金属三核クラスターの合成と反応性に関する研究	
指導教員の所属・氏名	工学系研究科化学生命工学専攻・溝部裕司	

## 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)

窒素固定酵素ニトロゲナーゼは常温常圧で空気中の窒素分子をアンモニアへと変換しており、その活性中心には金属-硫黄のクラスター骨格が存在している。ニトロゲナーゼの活性中心の構造モデル、機能モデルの構築としてこれまでに様々な遷移金属スルフィドクラスターが合成されてきたが、実際に合成されたクラスターが窒素分子を取り込んだ状態を単離した例は皆無である。当研究室ではジホスフィン配位子を有する Mo(0) 窒素錯体の合成と反応性を検討してきた経緯から、今回新たに Mo(0) を含む Ir<sub>2</sub>Mo スルフィドクラスターの合成を検討することとした。[Cp\*Ir(SH)Cl]<sub>2</sub> (Cp\* = η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>) と Mo(η<sup>6</sup>-toluene)(CO)<sub>3</sub> とを NEt<sub>3</sub> 存在下で反応させることで新規スルフィドクラスター [(Cp\*Ir)<sub>2</sub>{Mo(CO)<sub>3</sub>}(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>] (1) を合成した。1 は CO 配位子の IR 吸収を 1798-1911 cm<sup>-1</sup> に示すことから、クラスター内に取り込まれた Mo 中心が電子豊富になっていることを示している。

1 を DPPE (= Ph<sub>2</sub>PC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>) 存在下、トルエン中で加熱すると二分子の CO 配位子が DPPE に置換された [(Cp\*Ir)<sub>2</sub>{Mo(CO)(dppe)}(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>] (2) が得られた。2 は IR 吸収を 1733 cm<sup>-1</sup> に示し、これは末端配位した CO としては極めて低波数であることから、クラスターから強く逆供与を受けて活性化されていることを示唆している。次に、1 の三核コア構造を保ったまま CO 配位子を全て脱離させる方法を検討したところ、段階的に酸化することでこれが可能であることが明らかとなった。すなわち、1 を [Cp<sub>2</sub>Fe](PF<sub>6</sub>) で 2 電子酸化すると一分子の CO を脱離して [(Cp\*Ir)<sub>2</sub>{Mo(CO)<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>}(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (3) が生成し、更に 3 を塩化物イオン存在下で酸素酸化することにより、残りの CO 配位子も脱離して [(Cp\*Ir)<sub>2</sub>(MoOCl<sub>2</sub>)(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>] (4) に変換された。4 は DPPE 存在下で NaBH<sub>4</sub> を用いて還元するとジヒドリドクラスター [(Cp\*Ir)<sub>2</sub>{MoH<sub>2</sub>(dppe)}(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>] (5) へと誘導され、5 は CO との反応により 1 及び 2 が再生する。このことから 5 のヒドリド配位子は水素分子として脱離させることが可能であると考えられる。今のところ水素分子を脱離させて窒素クラスターへと誘導させる試みには成功していないが、他の経路の検討により窒素分子が配位したスルフィドクラスターを合成する予定である。



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)

Saito, A.; Seino, H.; Kajitani, H.; Takagi, F.; Yashiro, A.; Ohnishi, T.; Mizobe, Y.

Synthesis of Sulfido- and Thiolato-Bridged Ir<sub>3</sub> Cluster and Its Reactions with Alkyne and Isocyanide including Highly Regioselective Cyclotrimerization of Methyl Propiolate.

Journal of Organometallic Chemistry **2006**, *691*, 5758–5764.

実験及びデータ解析

Takahata, K.; Iwadate, N.; Kajitani, H.; Tanabe, Y.; Ishii, Y.

Syntheses and Properties of NCN-Bridged Tri- and Tetranuclear Complexes of Cobalt and Rhodium

Journal of Organometallic Chemistry **2007**, *692*, 208–216.

実験指導

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)

梶谷英伸、清野秀岳、溝部裕司

スルフィド架橋 Ir<sub>2</sub>Mo 三核クラスターの合成と反応性 (口頭発表)

第 56 回錯体化学討論会

広島大学 2006 年 9 月 16 日