

## 論文の内容の要旨

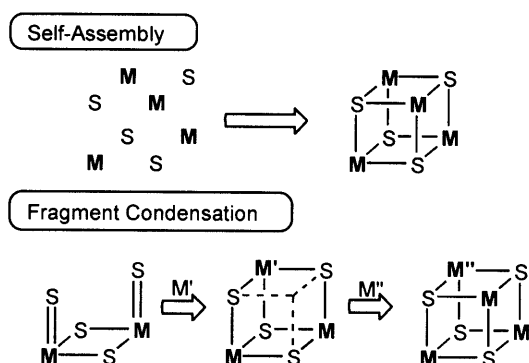
### 論文題目 Syntheses and Reactions of Mixed Metal-Sulfur Clusters Containing Noble Metals

(貴金属を含む混合金属-硫黄クラスターの合成と反応)

氏名 五十田 智丈

複数の金属中心を有する有機金属クラスター上では、基質の配位形式が多様であり、また複数の基質を同時に活性化できることや、複数の金属を用いた電子の受け渡しが可能なことなどから、単核の錯体とは異なる基質の特異な活性化や、高い反応性を示すことが期待される。それらの中で、複数の金属原子を架橋能の高い硫黄配位子で結んだ金属-硫黄クラスターは、生体内酵素や水素化脱硫触媒との関連においても興味深い化合物である。

現在までに、金属源と硫黄源を適当な条件で反応させることにより、熱力学的に安定な、もしくは速度論的に有利な生成物を得るという自律凝集法 (self-assembly) によって、種々の硫黄クラスターが合成されてきたが、この方法によっては望みの組成・構造を有するクラスターが得られるとは限らない。従って、小さな金属-硫黄フラグメントを段階的に組み合わせることにより、合理的に望みの硫黄クラスターを合成する手法 (fragment condensation) の開発は、興味深い研究課題であると言えよう。

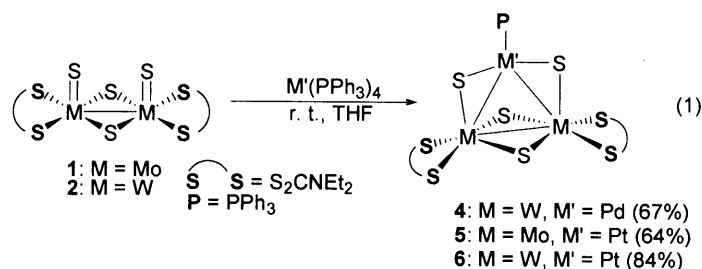


貴金属は、それを中心に有する単核錯体において高い触媒活性を実現することが知られているが、硫黄によって被毒されてその触媒能が阻害されることがあるため、硫黄を含む貴金属化合物の反応性に関する研究は比較的遅れていた。しかしながら、近年、幾つかの報告がなされるようになり、単核錯体触媒には見られない高い触媒活性を示すという報告例もある。以上のことを念頭に置き、本研究においては、貴金属を有する新規な混合金属-硫黄クラスターを段階的に合成し、さらには得られたクラスターと各種基質との反応性を検討することを目的とした。

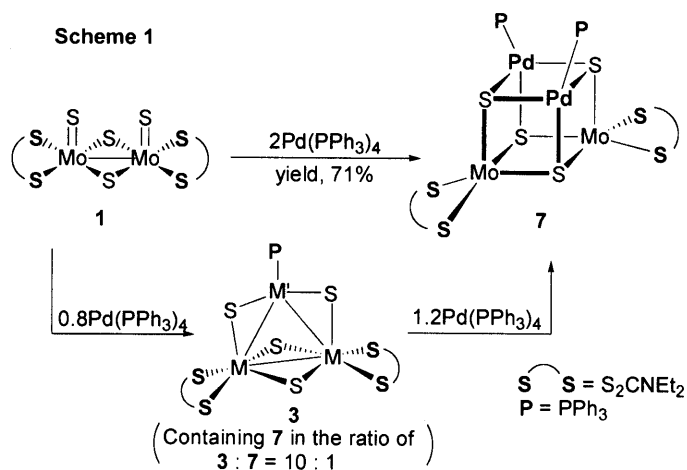
### 貴金属を含む混合金属-硫黄クラスターの合成

$M_2S_4$  中心骨格を有するスルフィド架橋二核錯体は、混合金属-スルフィドクラスターの良い前駆体と成り得ることが知られているが、本研究においては、Mo 及び W の二核錯体  $[M_2S_2(\mu_2-S)_2(S_2CNEt_2)_2]$  (**1**: M = Mo; **2**: M = W) と各種貴金属錯体との反応について検討した。

最初に、二核錯体 **1** 及び **2** に対する 10 族貴金属錯体の取り込みとして、まず **1** 及び **2** と 1 当量の  $[M'(PPh_3)_4]$  ( $M' = Pd, Pt$ ) との反応を試みたところ、三角形の中心金属骨格が四つの  $\mu_2-S$  配位子により保持された特異な構造を有する混合金属三核クラスター  $[M'(PPh_3)(\mu_2-S)_2\{M(S_2CNEt_2)\}_2(\mu_2-S)_2]$  (**4-6**) をそれぞれ合成することに成功した (eq 1)。

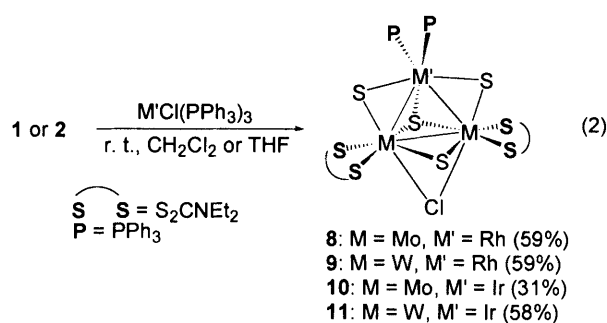


一方、錯体 **1** と [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] との反応においては、三核クラスター [Pd(PPh<sub>3</sub>)(μ<sub>2</sub>-S)<sub>2</sub>{Mo(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-S)<sub>2</sub>} (**3**) が、少量の四核キューバン型クラスター [{Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Mo(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>4</sub>] (**7**) との混合物としてしか得られなかったが、この混合物に対してさらに [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] を加えることにより **3** を全て **7** へと変換できた。また **1** と 2 当量の [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] との反応によって **7** を直接合成することにも成功した (Scheme 1)。

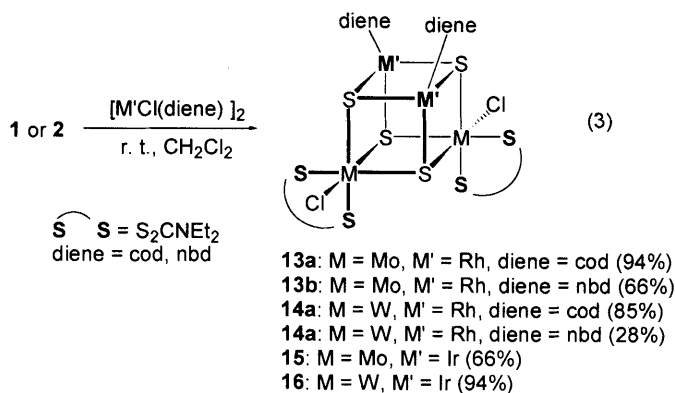


二核錯体から三核クラスターを経由して四核キューバン型クラスターが段階的に合成されている例はほとんど無い。上記の実験結果は、**3** のみならず得られた一連の三核クラスターがさらなるクラスター合成の良い前駆体になる可能性があることを示していると考えている。また、6 族二核錯体と取り込んだ 10 族貴金属錯体の組み合わせを変えることにより、優先的に生成するクラスターの核数を制御できる点が興味深い。なお、クラスター **3-6** の構造は **6** の X 線構造解析により、および **7** の構造はその予備的な X 線構造解析によりそれぞれ決定した。

続いて、錯体 **1** 及び **2** に対する 9 族貴金属錯体の取り込みとして、まず **1** 及び **2** と 1 当量の  $[M'Cl(PPh_3)_3]$  ( $M' = Rh, Ir$ ) とを反応させたところ、 $M'_2S_4$  三核クラスター  $[M'(PPh_3)_2(\mu_3-S)(\mu_2-S)_3\{M(S_2CNEt_2)\}_2(\mu_2-Cl)]$  (**8-11**) をそれぞれ得ることができた (eq 2)。興味深いことに、**3-6** の  $M'_2(\mu_2-S)_4$  中心骨格とは異なり、**8-11** は  $M'_2(\mu_3-S)(\mu_2-S)_3$  の中心骨格を有していることが **11** の X 線構造解析により判明した。



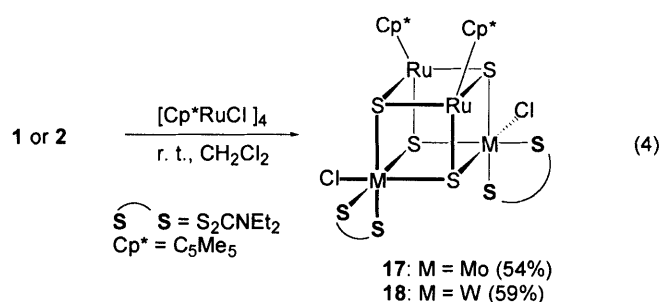
一方、**1** 及び **2** と 1 当量の  $[M'Cl(diene)]_2$  ( $M' = Rh, Ir$ ; diene = cod: cyclooctadiene, nbd: norbornadiene) とを反応させたところ、こちらの反応では、 $M_2S_4$  骨格に貴金属を二つ取り込んだ四核キュバン型クラスター  $[M'(diene)]_2\{MCl(S_2CNEt_2)\}_2(\mu_3-S)_4$  (**13-16**) がそれぞれ生成してきた (eq 3)。これらの構造の詳細は **13** の X 線構造解析により明らかにした。



このように、Rh(I) もしくは Ir(I) という、同じ原子価の金属源を反応させても、導入する貴金属錯体の配位子を変えることによって生成してくるクラスターの核

数を制御できる点は、非常に興味深いといえる。

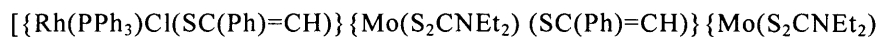
また、8 族貴金属錯体の取り込み反応として、錯体 **1** 及び **2** と 0.5 当量の  $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$  ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ) とから、 $\text{Ru}_2\text{M}_2\text{S}_4$  キュバン型クラスター  $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}\}_2\{\text{MCl}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)\}_2(\mu_3\text{-S})_4]$  (**16**:  $\text{M} = \text{Mo}$ , 54%; **17**:  $\text{M} = \text{W}$ , 59%) をそれぞれ得ることに成功し (eq 4), これらの構造の詳細を **17** の X 線構造解析によって明らかにした



#### RhMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 三核クラスターに対する末端アルキン類の取り込み反応

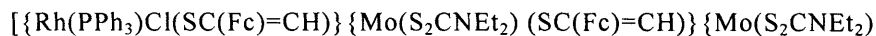
上記の反応で得られた一連の三核及び四核クラスターと各種基質との反応を試みたところ、 $\text{RhMo}_2\text{S}_4$  三核クラスター **8** に対する末端アルキン類の取り込み反応を見出した。

クラスター **8** に過剰量の  $\text{PhC}\equiv\text{CH}$  (10 equiv) を加えたところ、3 分子の  $\text{PhC}\equiv\text{CH}$  分子が **8** の  $\text{RhMo}_2\text{S}_4$  骨格に対して取り込まれた

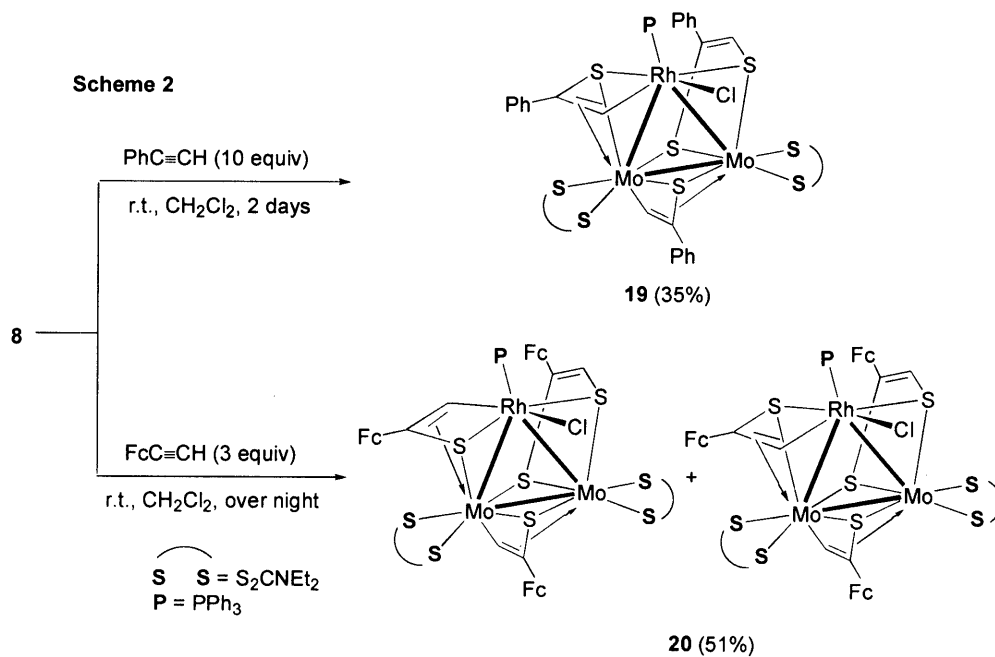


$(\text{SC}(\text{Ph})=\text{CHS})\}]$  (**19**) が得られた。また **8** に対して 3 等量の  $\text{FcC}\equiv\text{CH}$  ( $\text{Fc} =$

ferrocenyl,  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)$ ) を加えたところ、**19** と類似のクラスター



$(\text{SC}(\text{Fc})=\text{CHS})\}]$  (**20**)が、取り込まれたアルキンの配向が異なる二種類の異性体の混合物として得られた (Scheme 2)。クラスター **19**, **20** の構造は X 線構造解析によって決定した。



取り込まれた三つのアルキン分子の内、二つのアルキン分子は Rh-S 及び Mo-S 単結合に対して付加することによりそれぞれ四員環を形成し、もう一つのアルキン分子は 2 つの架橋スルフィド配位子に付加して架橋ジチオレン配位子を形成している。金属-硫黄の結合に対してアルキン分子が付加して四員環を形成する例は報告が少なく、また三核クラスターとアルキン類との反応によって炭素-硫黄結合が生成した例はまれである。なお、本反応は一つのクラスター分子に対して複数のアルキン分子が異なる配位形式を取るよう付加している点が非常に興味深い。