

審査の結果の要旨

氏 名 梶 谷 英 伸

遷移金属クラスター骨格は、遷移金属が架橋配位子あるいは金属間相互作用によって集積化した構造を有しており、隣接する金属原子による協同効果によって単核錯体とは異なった反応性を示すことが期待される。また、金属クラスターは工業的に利用されている不均一系固体触媒の活性点の均一系モデルとして捉えることが出来るため、その反応機構や素反応解析に利用できると考えられている。このクラスター骨格を構築する上で遷移金属と親和性の高い硫黄原子が注目されており、実際に金属タンパクや金属酵素の活性部位には硫黄架橋遷移金属クラスターが存在している。その中でも窒素固定酵素ニトロゲナーゼは空気中の極めて反応性の乏しい窒素分子を常温常圧の温和な条件下でプロトンと電子からアンモニアへと還元している。しかしながら、ニトロゲナーゼの窒素還元機構は明らかとされておらず、いかなる金属の硫黄架橋クラスターについても窒素分子が配位した状態を単離した例は知られていない。本論文では硫黄架橋遷移金属三核クラスターに焦点をあて、合成したクラスターと各種ニトロゲナーゼ基質との反応について、そしてさらにクラスター上への窒素分子の配位を目指した研究の結果をまとめたものであり5章より構成されている。

第1章では、遷移金属スルフィドクラスターに関連する金属酵素、固体触媒、また、合成されたクラスターの利用について概観を述べている。ニトロゲナーゼを強い還元触媒であると見なし、還元反応に対して後周期遷移金属が有利であると考えられることからテンプレートとしてイリジウム錯体に着目している。加えて、触媒の機能モデル構築という観点からクラスターとしては最もシンプルな構造を有する三核クラスターを骨格として選択している。

第2章では、イリジウム二核テンプレート錯体に取り込むルテニウムフラグメントの補助配位子を、わずかに変化させるだけで、クラスターの構造と反応性が変化することを明らかにしている。補助配位子の立体障害の大小によってクラスターの反応点が異なり、本研究ではこれまで困難であるとされていた三重架橋硫黄配位子と金属との結合にアルキン分子が挿入する反応を見出し、金属-三重架橋硫黄配位子結合の活性化に成功している。また、クラ

スター骨格を保持したままアルキン部位がクラスター上を移動するという動的挙動を明らかとし、固体触媒表面上の基質の挙動との関連から興味深い。

第3章では、第2章で用いたイリジウム二核テンプレート錯体に対して更にイリジウムフラグメントを取り込ませることによって合成したイリジウム三核クラスターを用いて、アルキンの触媒的環化三量化反応を達成している。この反応では選択的に1, 3, 5-置換ベンゼンを与えており、通常単核錯体を用いた場合に1, 2, 4-置換体が主生成物として得られることとは対照的な結果となっている。これはクラスター上の複核サイトで反応が進行することによって、その特徴を生かした生成物の立体制御が可能となっていることを示している。

第4章では、窒素固定酵素ニトロゲナーゼの機能モデルとしての硫黄架橋クラスターという観点からクラスター上に窒素分子を配位させる試みを検討しており、目的のクラスターまで誘導することには成功していないが、クラスター内に取り込まれたモリブデン上の多様な反応性を明らかとしている。モリブデン上に一酸化炭素が配位したクラスターではジホスフィンを有する単核モリブデン窒素錯体と同程度の逆供与能が中心金属にあることを示し、また、水素分子として脱離させ、空の配位座の生成が期待できるヒドリドクラスターの合成にも成功している。

第5章では、第2章から第4章までの研究について総括し、今後の研究の展望を述べている。

以上のように本論文では、優れた金属間架橋能を示す三重架橋硫黄配位子を有する三核クラスターを合成し、三核反応場における窒素固定関連基質との反応性について検討することで、窒素分子そのものの配位活性化には成功しなかったものの、三重結合を有する基質のクラスター上での変換および活性化を達成している。そしてそれらの反応において、複数の反応点を同時に用いることでクラスターに特有の基質の反応性が見出されており、三核クラスター骨格の有用性が明らかとなった。これらの成果は、今後の有機金属化学および有機合成化学、また、生物無機化学の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。