

氏名・(本籍)	ゆう き まさ ひろ 結 城 雅 弘
学位の種類	博 士 (理 学)
学位記番号	理 第 1 1 6 0 号
学位授与年月日	平 成 1 2 年 4 月 19 日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
研究科, 専攻	平成11年9月30日 東北大学大学院理学研究科 (博士課程後期3年の課程) 化学専攻退学
学位論文題目	Structures and reactivities of transition metal-sulfur clusters derived from diruthenium-sulfur complexes (ルテニウム-硫黄二核錯体から誘導される遷移金属-硫黄クラスターの構造と反応性)
論文審査委員	(主査) 教 授 荻 野 博 教 授 長 瀬 賢 三, 寺 前 紀 夫

論 文 目 次

第一章 緒言

第二章 $[\text{Cp}^*_2\text{Ru}_2\text{S}_4]$ と $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{NCMe})_3]$ との反応による
 $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})\}_2(\text{WS}_4)\{\text{W}(\text{CO})_4\}]$ の合成と構造

第三章 $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})\}_2(\text{WS}_4)\{\text{W}(\text{CO})_4\}]$ の生成機構

第四章 $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})\}_2(\text{WS}_4)]$ と白金錯体との反応によるクラスターの構築

第五章 結語

論 文 内 容 要 旨

第一章 緒言

遷移金属-硫黄クラスターは金属酵素活性中心や水素化脱硫触媒のモデル化合物として注目されてきた。遷移金属-硫黄二核錯体はクラスター合成の良い前駆体として知られているが、鉄およびルテニウム類縁体を用いた研究例はほとんどない。本研究では、ルテニウム-硫黄二核錯体 $[\text{Cp}^*_2\text{Ru}_2\text{S}_4]$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)とタングステンアセトニトリル錯体 $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{NCMe})_3]$ との反応により、 $\text{Ru}_2\text{W}_2\text{S}_4$ 骨格をもつ四核クラスターを合成し、その構造を決定した。また、この反応を詳しく検討することにより、中間体である Ru_2WS_4 骨格をもつ三核クラスターの単離に成功し、四核クラスターの生成機構を明らかにした。この機

構にもとづけば三核クラスターはより高次のクラスターを構築する前駆体として利用しうると考え、白金錯体との反応によるRu-W-Ptという異なった三種類の金属をもつクラスターの合成を検討した。

第二章 [Cp*₂Ru₂S₄]と[W(CO)₃(NCMe)₃]との反応による[[Cp*₂Ru(CO)]₂(WS₄){W(CO)₄}]の合成と構造

[Cp*₂Ru₂S₄]と二当量の[W(CO)₃(NCMe)₃]とを50℃で40分間反応させ、生成物をシリカゲルフラッシュクロマトグラフィーにより単離したところ、Cp*₂Ru₂W₂S₄(CO)₆という同一の組成を持ち互いに異性体の関係にある四核クラスター**1a**および**2a**と三核クラスター[[Cp*₂Ru(CO)]₂{W(μ₃-S)(μ-S)₂(=S)}] (**3a**)が得られた(式1)。分光学的なデータや元素分析から、四核クラスターの構造としては、キューバン型構造(図1)も有力な候補と考えられたが、X線構造解析の結果、いずれもまったく予想外の構造であることが分かった。**1a**(図2)、**2a**(図3)および**3a**(図4)はいずれも中心にタングステン原子と4つの硫黄原子からなるテトラチオタングステート[WS₄]²⁻部分を持ち、これが他の金属フラグメントをつなぐ架橋配位子として働いていることがわかった。また、**2a**と**3a**の構造を比較すると、**2a**は**3a**がW(CO)₄フラグメントを取り込んだ構造と見ることができる。このことから、**3a**が**2a**を与える中間体ではないかと予想される。このことについて第三章で詳しく検討した。

第三章 [[Cp*₂Ru(CO)]₂(WS₄){W(CO)₄}]の生成機構

2aと**3a**との構造の比較から、**3a**は**2a**を与える中間体ではないかと予想される。同様に**1a**も対応する三核クラスターが中間体として存在するのではないかと予想される。[Cp*₂Ru₂S₄]と1当量の[W(CO)₃(NCMe)₃]とを50℃で50分間反応させたところ、対応する三核クラスター[[Cp*₂Ru(CO)]₂{W(μ-S)₄}] (**4a**)を得ることに成功した(式2)。

次に、三核クラスターが四核クラスターを与える中間体であるか調べるために、**3a**および**4a**と[W(CO)₃(NCMe)₃]との反応を検討した。**3a**と[W(CO)₃(NCMe)₃]を50℃で30分間反応させた後、室温で一酸化炭素を10分間吹き込んだところ、対応する四核クラスター**2a**が47%の収率で得られた。このとき少量の異性体**1a**も生成した(式3)。一方、**4a**と[W(CO)₃(NCMe)₃]との反応では、**1a**が87%の高収率で得られた(式4)。これらのことから、三核クラスター**3a**および**4a**が四核クラスターを与える中間体であると考えられる。**3a**との反応では対応する四核クラスター**2a**のほかに異性体**1a**も生成していることから、式3の条件下で**3a**から**4a**または**2a**から**1a**への熱異性化を伴って反応が進行している可能性が考えられたが、50℃、40分間という反応条件では**3a**から**4a**への異性化も**2a**から**1a**への異性化もまったく観測されなかった。したがって、これらの異性化を経由せず**3a**から**1a**が直接生成する別な経路が存在すると考えられるが、その詳細は不明である。

次に、ルテニウム-硫黄二核錯体[Cp*₂Ru₂S₄]から三核クラスター**3a**および**4a**が生成する過程について検討するために、交差実験を行った。[Cp*₂Ru₂S₄]および[Cp'₂Ru₂S₄] (Cp' = η⁵-C₅Me₄Et)と[W(CO)₃(NCMe)₃]とをモル比1:1:4で反応させたところ**1a**、**2a**、**1b**および**2b**が得られ、交差生成物は得られなかった(式5)。このことから、ルテニウム-硫黄二核錯体は単核錯体に分解することなく反応が進行していることが分かった。

以上のことから、この反応の妥当な反応機構をスキームに示す。[Cp*₂Ru₂S₄]が1分子の[W(CO)₃(NCMe)₃]と反応し、三核クラスター**3a**および**4a**を与える。**3a**がもう一分子の[W(CO)₃(NCMe)₃]と反応すると**1a**および**2a**を与え、**4a**がもう一分子の[W(CO)₃(NCMe)₃]と反応すると**1a**を与える。

第四章 [[Cp*₂Ru(CO)]₂(WS₄)]と白金錯体との反応によるクラスターの構築

第三章で述べた三核クラスターがタングステンフラグメントを取り込むという反応(式3および式4)に着目すると、他の金属フラグメントをクラスター骨格に導入することが可能ではないかと考え、白金錯

体との反応によるクラスターの合成を検討した。

$[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})\}_2\{\text{W}(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S})_2(=\text{S})\}]$ (**3a**)と $[\text{PtMe}_2(\text{cod})]$ (cod = 1,5-シクロオクタジエン)とをトルエン中80℃で30分間加熱したところ、**3a**が PtMe_2 フラグメントを1つ取り込んだクラスター $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})\}_2\{\text{W}(\mu_3\text{-S})_3(=\text{S})\}(\text{PtMe}_2)]$ (**5a**)が78%の収率で得られた(式6)。元素分析値および各種スペクトルは**5a**の組成および構造を支持している。一方、 $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})\}_2\{\text{W}(\mu\text{-S})_3\}]$ (**4a**)と2当量の $[\text{PtMe}_2(\text{cod})]$ とをトルエン中80℃で18時間加熱したところ、 PtMe_2 フラグメントをそれぞれ1つおよび2つ取り込んだクラスター $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})\}_2\{\text{W}(\mu_3\text{-S})_2(\mu\text{-S})_2\}(\text{PtMe}_2)]$ (**6a**)および $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})\}_2\{\text{W}(\mu_3\text{-S})_4\}(\text{PtMe}_2)]$ (**7a**)が得られた(式7)。**6a**の Cp^* 類縁体**6b**(図5)および**7a**(図6)についてはX線結晶構造解析を行いその構造の決定に成功した。両者の構造を比較するためにRu-W-Ru軸から見たNewman投影図を図7に示す。**6b**では PtMe_2 フラグメントは立体的にかさ高い Cp^* 配位子との立体反発を避けるように、2つのカルボニル配位子の間に位置している。一方**7a**では2つの PtMe_2 フラグメントはどちらも Cp^* 配位子とカルボニル配位子との間に位置しており2つのカルボニル配位子の間の位置は使われていない。もし**A**のように一方の PtMe_2 フラグメントがこの位置を占めると、2つ目の PtMe_2 フラグメントが2つの Cp^* 配位子の間に入ることになり、大きな立体反発が生じる。この立体反発を避けるためと考えられる。

次に単離した**6a**と $[\text{PtMe}_2(\text{cod})]$ とをベンゼン- d_6 中80℃で11時間加熱したところ**7a**が60%の収率で得られた(式8)。このことから、**6a**は**7a**が生成する中間体であると考えられる。上に述べたように**6a**と**7a**では PtMe_2 フラグメントの位置が異なることから**6a**から**7a**への変換の過程で、1つ目の PtMe_2 フラグメントが移動し Cp^* 配位子との立体反発を緩和させていることがわかる。

次に三核クラスター**3a**および**4a**と $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)]$ との反応について検討した。**3a**と $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)]$ をベンゼン- d_6 中、室温で5分間反応させると、赤褐色の溶液が得られた(式9)。この溶液の ^1H NMRおよび ^{31}P NMRスペクトルの観測から、この生成物は**3a**が $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ フラグメントを取り込んだクラスター $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})\}_2\{\text{W}(\mu_3\text{-S})_3(=\text{S})\}\{\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\}]$ であることが示唆されたが、不安定で単離同定には至らなかった。

一方、**4a**と2当量の白金-エチレン錯体とを室温で5分間反応させたところ、 $\text{Cp}^*_2\text{Ru}_2\text{Pt}_2\text{WS}_4(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ という組成をもつクラスター**8a**が73%の収率で得られた(式10)。この組成から、**4a**が PtPPh_3 フラグメントを2つ取り込んだ構造(図8)が有力な候補と考えられたが、 Cp^* 類縁体**8b**のX線結晶構造解析により全く予想外の構造であることがわかった(図9)。**8b**は他のクラスターと同様に Ru_2WS_4 骨格を持っている。2つの白金原子は Ru_2 と結合しており、それぞれの白金上には PPh_3 配位子を持っている。2つの白金間をカルボニル配位子が架橋しており、白金間距離は2.6830(9) Åと単結合距離の範囲内にあることがわかった。

第五章 結語

本研究をまとめ、得られた知見について総括した。

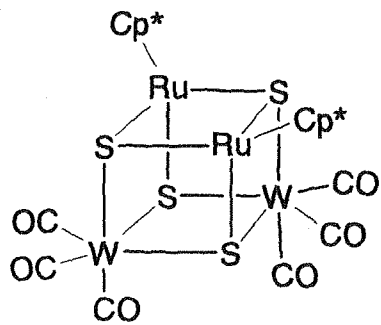
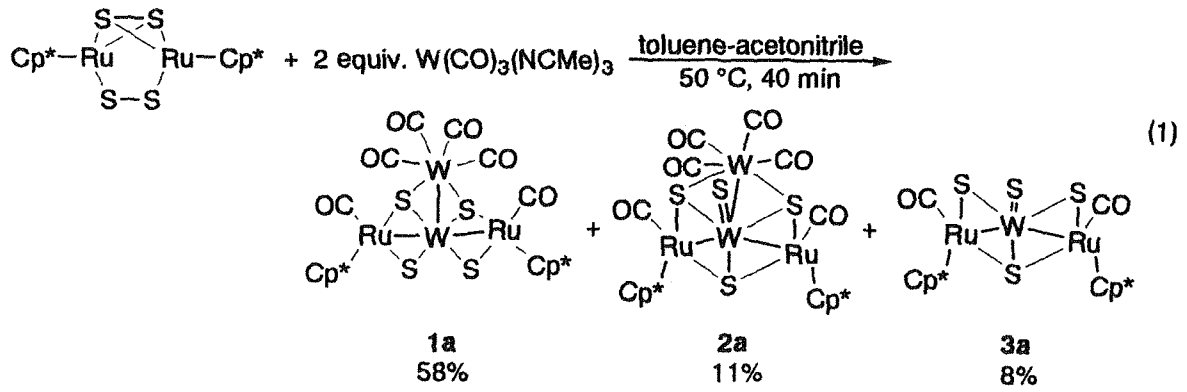


図1. 予想された1aの構造

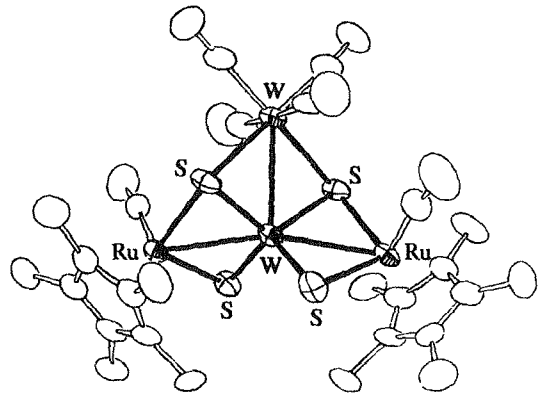


図2. 1aの分子図

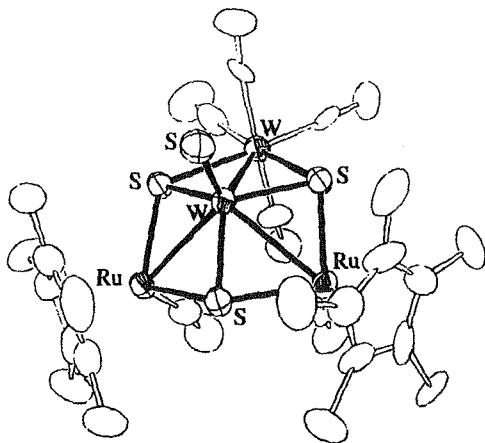


図3. 2aの分子図

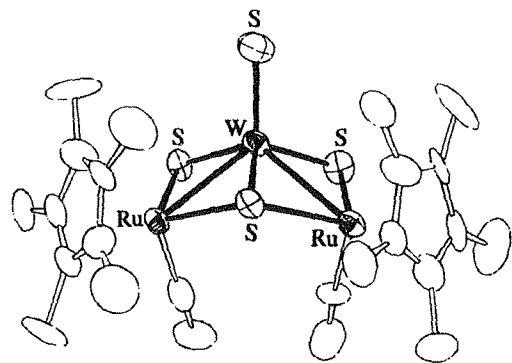
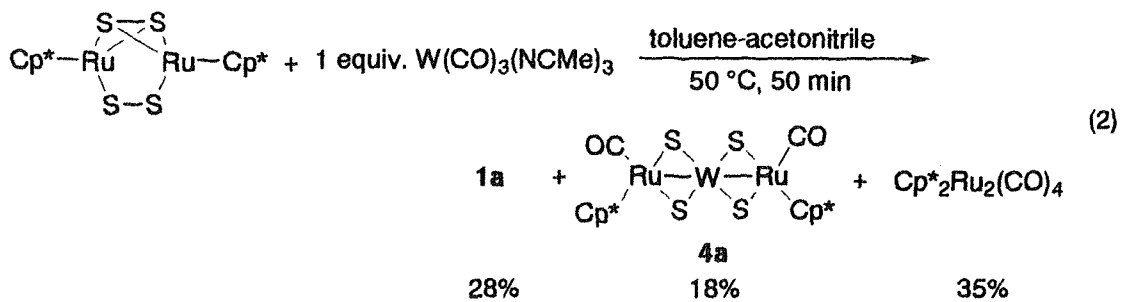
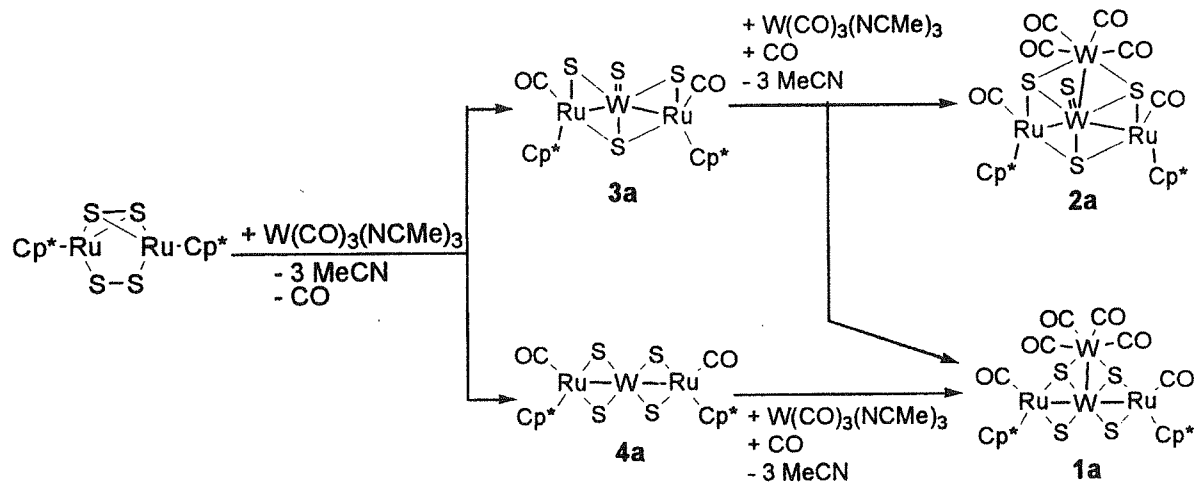
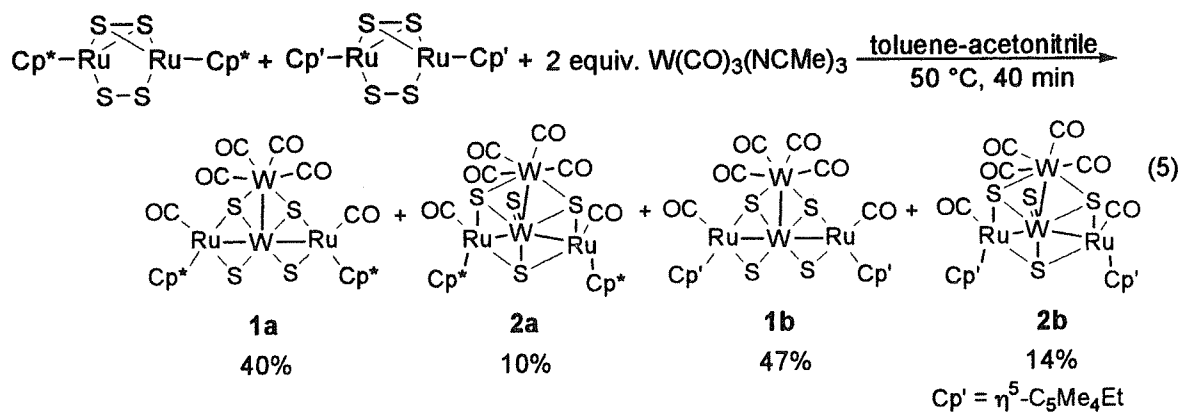
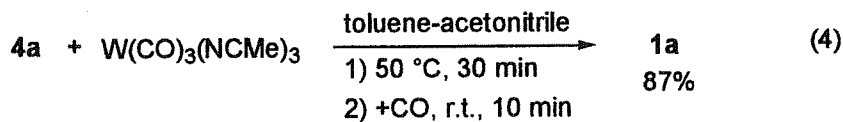
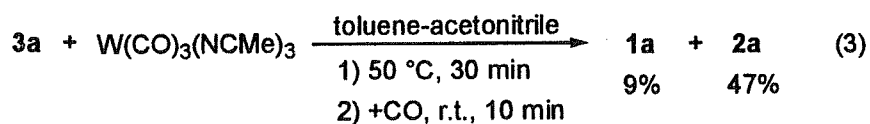
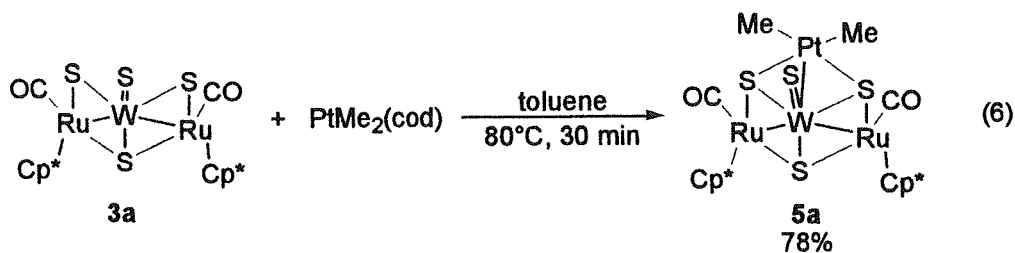


図4. 3aの分子図





スキーム



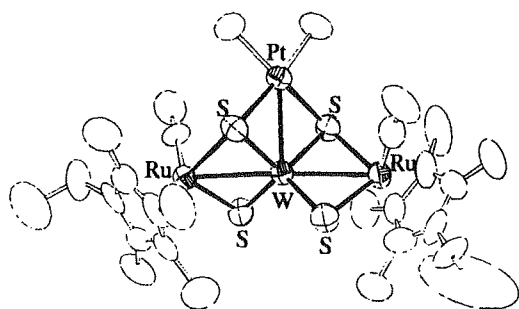
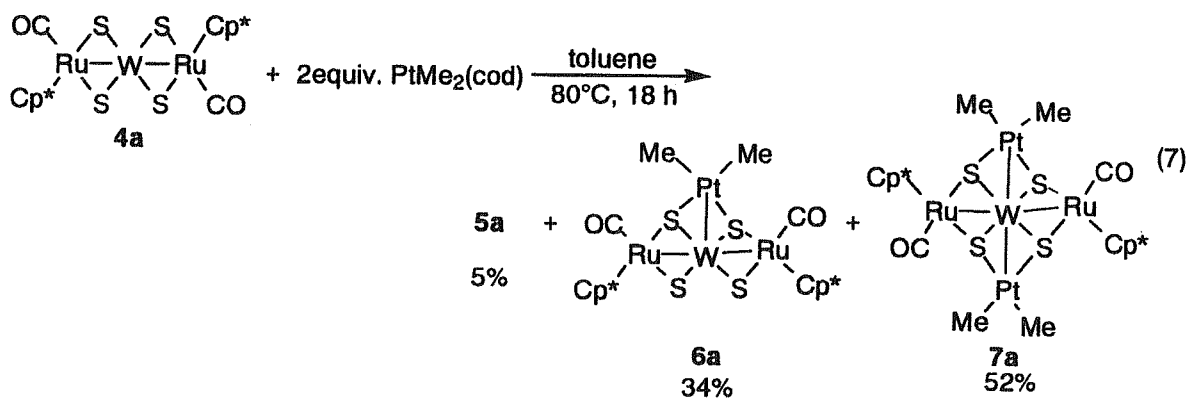


図5. 6bの分子図

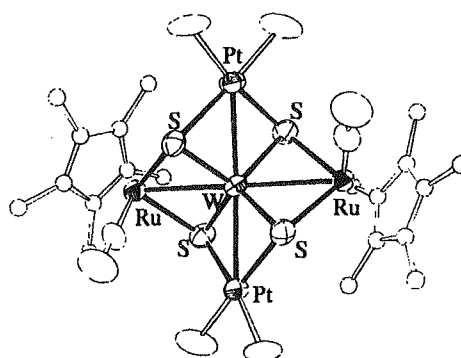


図6. 7aの分子図

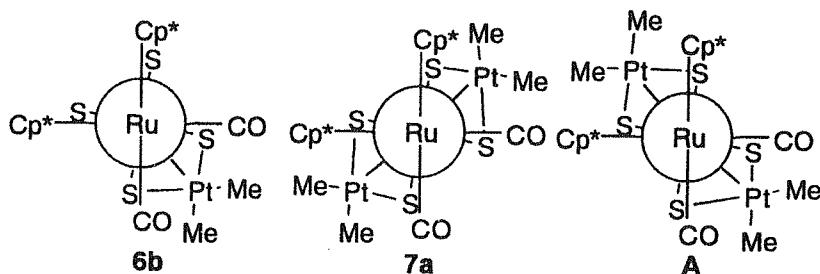
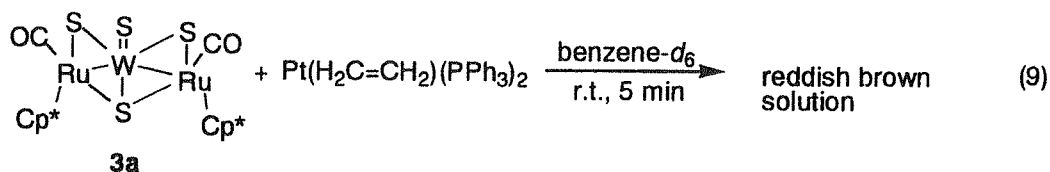
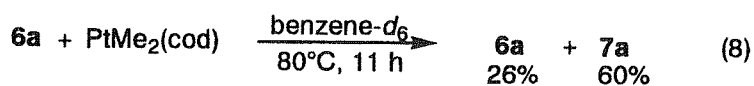


図7. 6bおよび7aのNewmann投影図



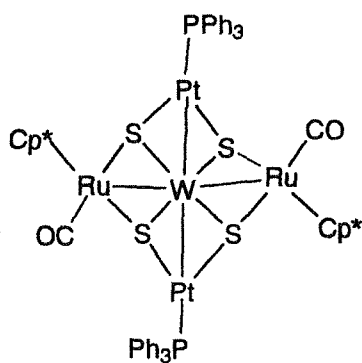
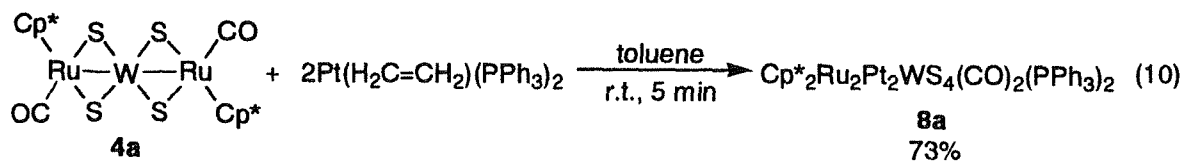


図8. 予想された**8b**の構造

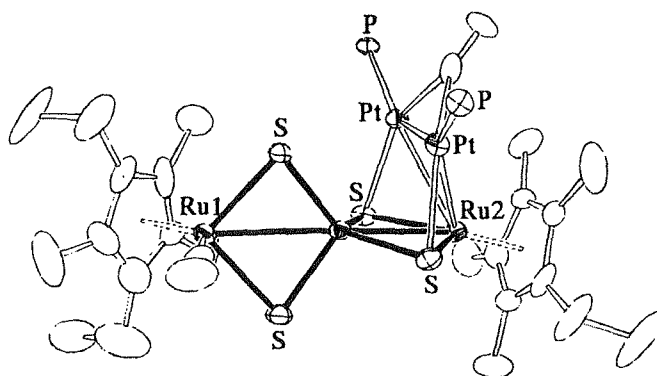


図9. **8b**の分子図(リン上のフェニル基は省略)

論文審査の結果の要旨

本論文は、ルテニウム-硫黄二核錯体を前駆体として用いた異核金属-硫黄クラスターの系統的合成方法の確立とそのクラスターの性質の解明を目指して、著者が行った研究について記述したものである。本研究の主な成果を以下に列記する。

1. 金属-硫黄クラスターは金属酵素活性中心や水素化脱硫触媒のモデル化合物として注目されている。しかしながら、現在においても、金属-硫黄クラスターの系統的合成方法は確立されていない。本論文では、金属-硫黄クラスター合成の前駆体として $[\text{Cp}^*\text{Ru}_2\text{S}_4]$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$)を用いて、 $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$ と反応させることにより、三核クラスター $[\text{Cp}^*\text{Ru}_2\text{WS}_4(\text{CO})_2]$ と四核クラスター $[\text{Cp}^*\text{Ru}_2\text{W}_2\text{S}_4(\text{CO})_6]$ が生成することを見出している。三核および四核クラスターはいずれも中心にタングステン原子と4つの硫黄原子からなる $[\text{WS}_4]^{2-}$ 部分を持ち、これが他の金属フラグメントをつなぐ架橋配位子として働いていることがわかった。四核クラスターは、ルテニウムおよびタングステン上のカルボニルおよびスルフィド配位子が失われず、金属間で配位子の再分配により生成していること、また、三核クラスターの生成を経て生成していることを明らかにした。この結果は遷移金属-硫黄クラスターの性質を理解する上で、重要な知見である。

2. 三核クラスターである $[\text{Cp}^*\text{Ru}_2\text{WS}_4(\text{CO})_2]$ は、 $[\text{WS}_4]^{2-}$ 部位におけるスルフィド配位子の配位により、他の金属フラグメントを取り込んで、より高次の金属-硫黄クラスター合成の前駆体となる可能性がある。本論文では、この錯体と $[\text{PtMe}_2(\text{cod})]$ ($\text{cod} = 1,5\text{-シクロオクタジエン}$)および $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)]$ とを反応させることにより、白金フラグメントを1個あるいは2個段階的に取り込んだ4核クラスター $\text{Ru}_2\text{WS}_4\text{Pt}$ および5核クラスター $\text{Ru}_2\text{WS}_4\text{Pt}_2$ を合成することに成功している。これらの知見は $[\text{WS}_4]^{2-}$ が、最大4つの金属を結びつける架橋配位子として作用することを示すものであり、今後の金属-硫黄クラスター設計において指針となるものである。

本論文は著者が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有していることを示している。したがって、結城雅弘提出の論文は、博士(理学)の学位論文として合格と認める。