



2020年度助成 研究終了報告書

※ゴシック文字で記入下さい。

研究テーマ	鉄族金属クラスター触媒の開発とエネルギー変換
研究の結果	<p>自然界における炭素固定(CO₂還元)反応の1つは、酵素 CO デヒドロゲナーゼが触媒する CO 生成反応である。この反応が Fe や Ni を含む金属-硫黄クラスター錯体により触媒されることに着想を得て、研究代表者等は活性中心に関連深い金属-硫黄クラスター錯体を触媒とする炭素固定反応を開発してきた(<i>ACIE</i> 2016, <i>55</i>, 15633 他)。触媒反応過程に関する知見がほとんど得られていなかったことから、CO₂ から炭化水素へ変換する過程の中間生成物である CO の配位挙動を調査した。</p> <p>既報(<i>Inorg. Chem.</i> 2019, <i>58</i>, 5230)に倣って不完全キューバン型[Mo₃S₄]クラスター錯体[Cp^{XL}₃Mo₃S₄] (1; Cp^{XL} = C₅Me₄SiEt₃)へ金属を導入し、新規化合物を含む一連のキューバン型クラスター錯体[Cp^{XL}₃Mo₃S₄MCl] (M = Fe, Co, Ni)を得た。続いて CO 雰囲気下で脱塩を利用した Cl 配位子の置換反応を行ったところ、Co、Ni を有するカチオン性 CO 錯体[Cp^{XL}₃Mo₃S₄M(CO)]⁺ (M = Co (2^{Co}), Ni (2^{Ni})) は得られたが、Fe では同様の CO 錯体は生成しなかった。一方、1 に対して金属カルボニル錯体を UV 照射下で反応させたところ、電荷中性の CO 錯体 [Cp^{XL}₃Mo₃S₄M(CO)] (M = Fe (3^{Fe}), Co (3^{Co}), Ni (3^{Ni})) が生成した。IR 測定により得られた CO 振動波数、3^M の還元電位、および M-C 結合長を Table 1 に示す。</p> <p>金属の酸化数が同じ CO 錯体では、ν_{CO} が Fe < Co < Ni の順で小さくなり、特に Fe を用いた場合に CO が活性化される傾向が見られた。従って d 電子数(Ni > Co > Fe)よりも、d 軌道準位あるいは d 軌道の広がり(Fe > Co > Ni)が、CO の π^* 軌道との逆供与相互作用に寄与することが示唆される。</p> <p>以上の通り、キューバン型[Mo₃S₄M]錯体の反応点 M と CO の相互作用を、金属元素や酸化状態を変化させつつ系統的に確認した。</p>
研究発表 (実績)	<p>本財団支援を受けた研究発表実績を以下に列記する。</p> <p>(1) "Cationic Ru-Se Complexes for Cooperative Si-H Bond Activation", Marvin Oberling, Elisabeth Irran, Yasuhiro Ohki, Hendrik F. T. Klare, Martin Oestreich, <i>Organometallics</i> 2020, <i>39</i>, 4747-4753.</p> <p>(2) "Transition Metal Catalyzed Cross-coupling and Nitrogen Reduction Reactions: Lessons from Computational Studies", W. M. C. Sameera, Youhei Takeda, Yasuhiro Ohki <i>Adv. Organomet. Chem.</i> 2022, <i>78</i>, 35-78.</p> <p>(3) "CO Binding onto Heterometals of [Mo₃S₄M] (M = Fe, Co, Ni) Cubes", Kazuki Tanifuji, Yuta Sakai, Yuto Matsuoka, Mizuki Tada, W. M. C. Sameera, Yasuhiro Ohki <i>Bull. Chem. Soc. Jpn.</i> 2022, <i>95</i>, 1190-1195.</p> <p>(4) "Nitrogen Reduction by the Fe Sites of Synthetic [Mo₃S₄Fe] Cubes", Yasuhiro Ohki, Kenichiro Munakata, Yuto Matsuoka, Ryota Hara, Mami Kachi, Keisuke Uchida, Mizuki Tada, Roger E. Cramer, W. M. C. Sameera, Tsutomu Takayama, Yoichi Sakai, Shogo Kuriyama, Yoshiaki Nishibayashi, Kazuki Tanifuji <i>Nature</i> 2022, <i>607</i>, 86-90.</p> <p>(5) "Metal-Sulfur Clusters with Relevance to Organometallic Chemistry for Small Molecule Activation and Transformation", Kazuki Tanifuji, Yasuhiro Ohki, Hidetake Seino <i>J. Synth. Org. Chem. Jpn.</i> 2022, in press.</p> <p>(6) "Activation of Unsaturated Small Molecules by Bio-relevant Multinuclear Metal-Sulfur Clusters", Kazuki Tanifuji, Shun Ohta, Yasuhiro Ohki, Hidetake Seino <i>Coord. Chem. Rev.</i> 2022, in press.</p>

Table 1. Comparison of physical and structural properties of CO-bound clusters **2**^M and **3**^M.

M	ν_{CO} (cm ⁻¹)		$E_{1/2}$ (V)	M-C _{CO} (Å)	
	2 ^M	3 ^M	[Mo ₃ S ₄ M] ^{3+/2+}	2 ^M	3 ^M
Fe	---	1875	-1.72	---	1.762(9)
Co	1993	1926	-2.30	1.834(4)	1.759(2)
Ni	2020	1973	-2.48	1.805(4)	1.7627