

金属硫黄クラスターによる二酸化炭素の活性化  
**Activation of Carbon Dioxide by Metal-Sulfur Cluster**

久 司 美 登  
**Yoshinori KUSHI**

博士 (理 学)  
**Doctor of Philosophy**

総合研究大学院大学  
数物科学研究科  
構造分子科学専攻  
**Department of Structural Molecular Science  
School of Mathematical and Physical Science  
The Graduate University for Advanced Studies**

1995

# 目次

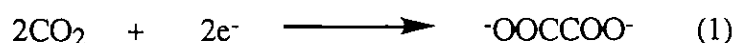
要旨	1
略号	3
第1章 序論	4
1) CO <sub>2</sub> 固定の位置づけ	
2) CO <sub>2</sub> の活性化	
3) 金属錯体触媒によるCO <sub>2</sub> の活性化	
4) COあるいはHCOO <sup>-</sup> 生成を伴わないCO <sub>2</sub> 還元	
第2章 [Fe <sub>6</sub> Mo <sub>2</sub> (μ <sub>3</sub> -S) <sub>8</sub> (SPh) <sub>9</sub> ] <sup>3-</sup> の還元体とCO <sub>2</sub> との相互作用	10
2-1 緒言	11
2-2 実験	13
1) 電気化学的測定	
a) サイクリックボルタモグラム	
b) 定電位電解	
c) 電解IRスペクトルセル	
2) [Fe <sub>6</sub> Mo <sub>2</sub> (μ <sub>3</sub> -S) <sub>8</sub> (SPh) <sub>9</sub> ] <sup>5-</sup> の合成	
3) CO <sub>2</sub> 還元生成物の定性、および定量分析	
2-3 結果と考察	17
1) サイクリックボルタモグラム	
2) CO <sub>2</sub> 気流下での(Bu <sub>4</sub> N) <sub>3</sub> [Fe <sub>6</sub> Mo <sub>2</sub> (μ <sub>3</sub> -S) <sub>8</sub> (SPh) <sub>9</sub> ]の定電位電解	
3) シュウ酸の定性、および定量分析	
4) [Fe <sub>6</sub> Mo <sub>2</sub> (μ <sub>3</sub> -S) <sub>8</sub> (SPh) <sub>9</sub> ] <sup>5-</sup> のCO <sub>2</sub> 付加体とH <sub>2</sub> Oの反応	
5) [Fe <sub>6</sub> Mo <sub>2</sub> (μ <sub>3</sub> -S) <sub>8</sub> (SPh) <sub>9</sub> ] <sup>5-</sup> のCO <sub>2</sub> 付加体の単離	
6) 電解IRスペクトル	
2-4 第2章のまとめ	23
第3章 [(CoCp') <sub>3</sub> (μ <sub>3</sub> -S) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> を触媒とする電気化学的CO <sub>2</sub> 還元における選択的シュウ酸生成	24
3-1 緒言	25
1) M <sub>3</sub> S <sub>2</sub> 型クラスターによるCO <sub>2</sub> の活性化	

2)	金属クラスターの反応	
3)	$M_3S_2$ クラスターの電子状態と構造の関係	
3-2	実験	27
1)	電気化学的測定	
2)	$[(CoCp')_3(\mu_3-S)_2]^+$ の合成	
3)	UVスペクトルの測定	
4)	シュウ酸の同定	
3-3	結果と考察	31
1)	サイクリックボルタモグラム	
2)	定電位電解	
3)	$[(CoCp')_3(\mu_3-S)_2]^0$ と $CO_2$ の反応	
4)	電解IRスペクトル	
5)	均一系触媒による初めての選択的シュウ酸生成	
5)-1	工業的製法	
5)-2	初めてのシュウ酸生成	
6)	メチルビオロゲン(MV+)を電子供与源とする シュウ酸生成サイクル	
3-4	第3章のまとめ	37
第4章	$[(RhCp^*)_3(\mu_3-S)_2]^{2+}$ の還元体と $CO_2$ の1 : 2付加体形成	38
4-1	緒言	39
4-2	実験	39
1)	電気化学的測定	
2)	シュウ酸の同定	
3)	$^{13}CO_2$ の発生	
4)	活性化 $CO_2$ におけるOCO角の角度の計算	
4-3	結果と考察	41
1)	サイクリックボルタモグラム	
2)	定電位電解	
3)	電解IRによる反応機構の推定	
3)-1	$[(RhCp^*)_3(\mu_3-S)_2]^0$ と $CO_2$ の1 : 2付加体形成	
3)-2	電子密度の異なる2分子の $CO_2$	
4)	多核錯体、クラスター錯体による $CO_2$ 活性化	
4-4	第4章のまとめ	52
第5章	$[(IrCp^*)_2(IrCp^*CH_2CN)(\mu_3-S)_2]^+$ を活性種とする 電気化学的 $CO_2$ 還元におけるシュウ酸生成機構	54

5-1	緒言	55
5-2	実験	55
	1) 電気化学的測定	
	2) シュウ酸の同定	
	3) $[(\text{IrCp}^*)_2(\text{IrCp}^*\text{CH}_2\text{CN})(\mu_3\text{-S})_2]^+$ の合成	
	4) X線結晶構造解析	
5-3	結果と考察	56
5-3-1	$[(\text{IrCp}^*)_3(\mu_3\text{-S})_2]^{2+}$ の反応	56
	1) サイクリックボルタモグラム	
	2) 定電位電解	
	3) 電解IRスペクトル	
	4) $[(\text{IrCp}^*)_3(\mu_3\text{-S})_2]^0$ と $\text{CO}_2$ の量論反応	
5-3-2	$[(\text{IrCp}^*)_2(\text{IrCp}^*\text{CH}_2\text{CN})(\mu_3\text{-S})_2]^+$ の反応	63
	1) X線結晶構造解析	
	2) FAB-Mass スペクトル	
	3) サイクリックボルタモグラム	
	4) 定電位電解	
	5) 電解IRスペクトル	
	5)-1 定電位電解前	
	5)-2 -1.55 Vでの定電位電解IR	
	5)-3 $[(\text{RhCp}^*)_3(\mu_3\text{-S})_2]^{2+}$ の電解IRとの比較	
	6) $[(\text{IrCp}^*)_2(\text{IrCp}^*\text{CH}_2\text{CN})(\mu_3\text{-S})_2]^+$ と $\text{CO}_2$ の反応	
5-4	第5章のまとめ	86
第6章	総括	88
	参考文献	90
	謝辞	94
	発表報文リスト	95

## Abstract

A large number of metal complexes are shown to be active for CO and/or HCOO<sup>-</sup> formation in photo- and electrochemical CO<sub>2</sub> reductions. Carbon dioxide is believed to be activated on metal centers. Metal-η<sup>1</sup>-CO<sub>2</sub> complexes ([M-CO<sub>2</sub>]<sup>n+</sup>) formed by electrophilic attack of CO<sub>2</sub> on low valent metal are subject to protonation to form [M-C(O)OH]<sup>(n+1)+</sup> and [M-CO]<sup>(n+2)+</sup> as precursors to HCOO<sup>-</sup> and CO in protic media. In addition, metal-η<sup>1</sup>-CO<sub>2</sub> complexes are also likely to undergo an oxide transfer reaction by another CO<sub>2</sub> to give [M-CO]<sup>2+</sup> and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> under aprotic conditions. Smooth conversion from CO<sub>2</sub> to CO on metal complexes, on the other hand, would strongly interfere with oxalate formation (eq 1) in CO<sub>2</sub> reduction. Moreover, oxalate formation through a coupling



reaction of CO<sub>2</sub><sup>-</sup> is thermodynamically unfavorable process due to the quite negative standard redox potential of  $E^\circ(\text{CO}_2/\text{CO}_2^-)$  at -2.21 V (vs. SCE). In fact, the reaction products in CO<sub>2</sub> reduction catalyzed by metal complexes have been limited to CO and HCOO<sup>-</sup> so far. The purpose of the present work is to take the initiative in CO<sub>2</sub> activation without accompanying CO and HCOO<sup>-</sup> formation. This study describes the selective oxalate formation for the first time in the electrochemical CO<sub>2</sub> reduction catalyzed by metal-sulfur clusters.

Recently, catalytic α-keto acids formation has been reported by our research group in a reaction of CO<sub>2</sub> activated on sulfur of [Fe<sub>6</sub>Mo<sub>2</sub>S<sub>8</sub>(SEt)<sub>9</sub>]<sup>5-</sup> with thioesters. In the Chapter 2, interaction of CO<sub>2</sub> with the reduced FeMoS clusters: [Fe<sub>6</sub>Mo<sub>2</sub>S<sub>8</sub>(SR)<sub>9</sub>]<sup>5-</sup> (R = Et and Ph) was examined to elucidate the reaction mechanism. An IR cell with KBr windows equipped with a gold mesh for a working electrode, a platinum wire for a counter electrode, and an Ag|AgCl reference electrode was newly designed for the purpose of the detection of the CO<sub>2</sub> adducts with the reduced FeMoS clusters under electrolysis conditions. Controlled potential electrolysis of (Bu<sub>4</sub>N)<sub>3</sub>[Fe<sub>6</sub>Mo<sub>2</sub>S<sub>8</sub>(SPh)<sub>9</sub>] in CO<sub>2</sub>-saturated CD<sub>3</sub>CN at -1.50 V resulted in an appearance of a strong band at 1678 and 1641 cm<sup>-1</sup> assignable to ν(CO<sub>2</sub>) bands bonded to [Fe<sub>6</sub>Mo<sub>2</sub>S<sub>8</sub>(SPh)<sub>9</sub>]<sup>5-</sup>, and both bands completely disappeared upon reoxidation at -0.80 V. Moreover, it turned out that oxalate is catalytically produced in the controlled potential electrolysis of (Bu<sub>4</sub>N)<sub>3</sub>[Fe<sub>6</sub>Mo<sub>2</sub>S<sub>8</sub>(SPh)<sub>9</sub>] at -1.50 V in CH<sub>3</sub>CN under CO<sub>2</sub> atmosphere (eq 1).

In addition to [Fe<sub>6</sub>Mo<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>8</sub>(SR)<sub>9</sub>]<sup>3-</sup> (R= Et and Ph), electrochemical CO<sub>2</sub> reduction catalyzed by M<sub>3</sub>S<sub>2</sub> clusters: [(CoCp')<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> and [(MCp\*)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (M= Rh and Ir) was also conducted in CH<sub>3</sub>CN. Two electron reduced forms of those three M<sub>3</sub>S<sub>2</sub> clusters smoothly catalyzed

selective oxalate formation (eq 1) without accompanying CO and HCOO<sup>-</sup> generation in electrochemical CO<sub>2</sub> reduction.

In the Chapter 3, the catalytic behavior of [(CoCp')<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> toward CO<sub>2</sub> reduction was described; [(CoCp')<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> generated electrochemically at -1.50 V has no ability to catalyze the reaction of eq 1 and decomposes during the electrolysis. On the other hand, [(CoCp')<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>]<sup>0</sup> produced at -0.70 V smoothly catalyzes the oxalate formation (eq 1) with a current efficiency of 80% under CO<sub>2</sub> atmosphere. The oxalate formation at -0.70 V by [(CoCp')<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>]<sup>0</sup> is particularly noteworthy from the standard redox potential of H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (-0.475 V vs. NHE) in H<sub>2</sub>O (pH = 0, 25°C).

In the Chapter 4, a direct evidence for the interaction of CO<sub>2</sub> with [(RhCp\*)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>]<sup>0</sup> was obtained. The controlled potential electrolysis of [(RhCp\*)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> in CO<sub>2</sub>-saturated CD<sub>3</sub>CN at -1.50 V caused an appearance of three new bands at 1680, 1633 and 1605 cm<sup>-1</sup> in the IR spectra. The 1680 and 1605 cm<sup>-1</sup> bands completely disappeared upon the reoxidation of the solution at 0 V, and the 1633 cm<sup>-1</sup> band assignable to oxalate remained after the reoxidation. The emergence of two ν(CO<sub>2</sub>) bands of the active species implies that oxalate is formed by a coupling reaction of two CO<sub>2</sub> molecules on [(RhCp\*)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>]<sup>0</sup>.

In the Chapter 5, the active species and the mechanism for oxalate formation was discussed. Red crystals with an empirical formula of [(IrCp\*)<sub>3</sub>S<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>CN)]<sup>+</sup> was successfully isolated as the active species for oxalate formation in electrochemical CO<sub>2</sub> reduction catalyzed by [(IrCp\*)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> at -1.50 V. The X-ray structural analysis of the red crystals revealed that a linear CH<sub>2</sub>CN moiety is linked to one of the Cp\* ligands of [(IrCp\*)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> with terminal carbon and the resulting Cp\*CH<sub>2</sub>CN coordinates to Ir with an η<sup>4</sup>-mode. The change in one of the Cp\* ligands to Cp\*CH<sub>2</sub>CN in [(IrCp\*)<sub>2</sub>(IrCp\*CH<sub>2</sub>CN)(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> results in elongation of some of the Ir-S and Ir-Ir bonds. The vacant space thus formed is expected to enable electrophilic attack of two CO<sub>2</sub> molecules to Ir and S atoms of the cluster.

The first smooth conversion of CO<sub>2</sub> to <sup>-</sup>O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup> in homogeneous reactions may, therefore, be reasonably explained by a coupling reaction of two CO<sub>2</sub> molecules trapped on metal and sulfur of metal-sulfur clusters.

## 略 号

SCE	Saturated Calomel Electrode
NHE	Normal Hydrogen Electrode
CV	Cyclic Voltammogram(s)
C	coulomb: Units of electricity

## 第1章

### 序 論



1) CO<sub>2</sub>固定の位置付け

二酸化炭素は有機物の最終酸化生成物であり、その化学的安定性ゆえに反応基質として利用することが難しく、放置されてきた。しかし、近い将来直面するエネルギー危機や近年は温室効果による気温の上昇といった深刻な社会的問題に対応するため、二酸化炭素を炭素資源として利用し有用な化成品や燃料へ変換する化学的システムの開発に最近関心が集まっている<sup>1)2)</sup>。特に、炭素-炭素結合の生成を伴う増炭反応(CO<sub>2</sub>固定)は単純なC<sub>1</sub>化合物を得る狭義のCO<sub>2</sub>還元より応用が広く学問的ならびに実用的にも重要視されている。実際、生命活動を支える生体系によるCO<sub>2</sub>固定反応は炭素-炭素結合の生成を伴う高度な多電子還元反応であり、現在の人工的なCO<sub>2</sub>還元反応とは大きな隔たりがある。このことから、二酸化炭素の活性化に引き続く還元反応を分子論的に追及し、炭素-炭素結合生成を伴うCO<sub>2</sub>固定反応について、生物学的な視点をも含めた活性化機構の解明と新規な反応系の開発を多角的に進めてゆく必要がある<sup>3)</sup>。

2) CO<sub>2</sub>の活性化

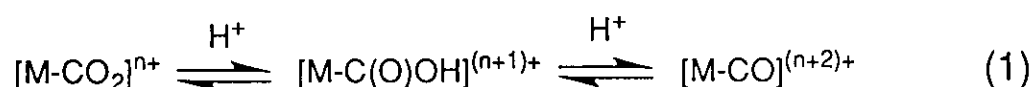
CO<sub>2</sub>のイオン化ポテンシャルは13.79eV<sup>4)</sup>と大きいとため電子供与試剤としては弱い。一方、電子親和力は3.6~3.8eV<sup>5)</sup>であることから、CO<sub>2</sub>は電子受容試剤(ルイス酸)として作用しやすいと考えられる。CO<sub>2</sub>のアニオンラジカル(CO<sub>2</sub><sup>-</sup>)は、分子軌道計算によれば、OCO角=135.3°の折れ曲がった構造をとっている。さらに、HOMOに存在する不対電子の84%はC原子上に局在する<sup>6)</sup>ことから、CO<sub>2</sub><sup>-</sup>はC原子上で求核的に作用すると期待される。このことは一電子還元すればCO<sub>2</sub>は求核試剤として利用可能であることを示している。したがって、従来「CO<sub>2</sub>の活性化」は一電子還元によりアニオンラジカルを生成することであると考えられていた。そのためこれまで「CO<sub>2</sub>の活性化」を意図して化学的、電気化学的、光化学的な還元が活発に行われてきた。しかし、無水条件下ではCO<sub>2</sub>からCO<sub>2</sub><sup>-</sup>への直接還元には-2.1V(vs. SCE)より負の電位に相当する大きなエネルギーが必要<sup>7)</sup>であることから、

「CO<sub>2</sub>の活性化」はエネルギー的に大きな問題を抱えている。

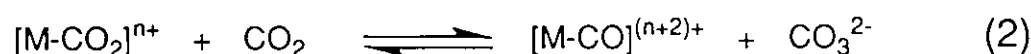
### 3) 金属錯体触媒によるCO<sub>2</sub>活性化

CO<sub>2</sub>は電極や固体触媒へ吸着することでより低いエネルギーで活性化が可能となるために、様々な電極材料や固体触媒を用いた電気化学的、光化学的CO<sub>2</sub>還元プロセスが検討されている<sup>1)8)</sup>。電極上や固体触媒表面でのCO<sub>2</sub>還元反応の本質は、金属錯体とCO<sub>2</sub>との相互作用、それに引き続いたCO<sub>2</sub>還元反応の機構を詳細に研究することにより、分子レベルで理解することが可能と思われる。そのため、本研究のような金属錯体触媒を用いた、より温和な条件下でのCO<sub>2</sub>活性化の研究は、化学のみならず生物学的にも、CO<sub>2</sub>固定反応の理解に対し貴重な情報を提供しうると考えられる。

現在までに多くの金属錯体が、電気化学的あるいは光化学的に還元されるとCO<sub>2</sub>還元に対し触媒活性を示し、COやHCOO<sup>-</sup>を生成することが明らかにされている<sup>9)</sup>。それらの反応ではMetal-η<sup>1</sup>-CO<sub>2</sub>錯体が重要な中間体と考えられており<sup>10)</sup>、これまでRh-<sup>11)</sup>, Co-<sup>12)</sup>,そしてRu-η<sup>1</sup>-CO<sub>2</sub>錯体<sup>13)</sup>の分子構造が明らかにされている。低原子価金属イオン上へのCO<sub>2</sub>の求電子的な攻撃により形成される Metal-η<sup>1</sup>-CO<sub>2</sub> 錯体 ([M-CO<sub>2</sub>]<sup>n+</sup>) はプロトン供給可能な反応系内ではプロトン化を受けてHCOO<sup>-</sup>やCO発生の前駆体である[M-C(O)OH]<sup>(n+1)+</sup>や[M-CO]<sup>(n+2)+</sup>を形成する(1式)<sup>14)</sup>。



一方、プロトン源が存在しない反応系では、Metal-η<sup>1</sup>-CO<sub>2</sub> 錯体はフリーのCO<sub>2</sub>への酸素移動反応を起こし[M-CO]<sup>(n+2)+</sup>とCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>を与えることも知られている(2式<sup>15)16)17)</sup>。



その結果、非プロトン溶媒での金属錯体触媒による電気化学的CO<sub>2</sub>還元ではCO<sub>2</sub>

の還元的不均化反応(Reductive Disproportionation)によりCOとCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>が生成する(3式)<sup>18)</sup>。



(1、2式)から予想されるように、金属イオン上ではCO<sub>2</sub>からCOへの変換がスムーズに進行するため、金属錯体触媒によるCO<sub>2</sub>還元では炭素-炭素結合形成によるシュウ酸(4式)



およびC<sub>n</sub>化合物生成は困難であると考えられる。事実、金属錯体触媒を用いた均一系のCO<sub>2</sub>還元での反応生成物はこれまでCOかHCOO<sup>-</sup>に限られている。

#### 4) COあるいはHCOO<sup>-</sup>生成を伴わないCO<sub>2</sub>還元

本研究の目的はCOやHCOO<sup>-</sup>生成を伴わない新しいCO<sub>2</sub>還元反応系を見だし、CO<sub>2</sub>の活性化に対して新たな概念を創出することである。これまでの金属錯体触媒を用いたCO<sub>2</sub>還元反応ではCO<sub>2</sub>は金属上で活性化されると考えられてきた。しかし、CO<sub>2</sub>の求電子性を考慮すると非金属原子上でのCO<sub>2</sub>の活性化も可能と思われ、そのような反応系でのCO<sub>2</sub>還元反応では金属上での反応とは異なった生成物を与えることも期待される。最近、ルイス塩基であるイミダゾリドンアニオンのCO<sub>2</sub>付加体とMetal-η<sup>1</sup>-CO<sub>2</sub>錯体のHOMOはほぼ同等のエネルギー準位を持っていることがSakakiらによって明らかにされた<sup>1)</sup>。したがって、適切なルイス塩基(活性点は非金属)は遷移金属錯体(活性点は遷移金属イオン)同様に、電気化学的および光化学的なCO<sub>2</sub>還元を触媒することが期待される。事実、我々の研究室では、光合成細菌によるCO<sub>2</sub>固定反応モデルとしてのRC(O)SR'へのCO<sub>2</sub>固定によるRC(O)COO<sup>-</sup>生成は、モリブデン-鉄-硫黄(MoFeS)クラスター[Fe<sub>6</sub>Mo<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>8</sub>(SR)<sub>9</sub>]<sup>5-</sup>によっても触媒されることを示し、CO<sub>2</sub>がMoFe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>骨格の硫黄原子上で活性化される機構を

提案した<sup>19)</sup>。硫黄原子は、硫化物固体触媒表面において基質活性化への関与が指摘されており<sup>20)</sup>、CO<sub>2</sub>活性化が期待できる最も有望な非金属原子の一つであると思われる。

そのような硫黄を含む金属硫黄クラスター化合物には、例えば(図1)に示すように、多様なものが知られている。中でも、CO<sub>2</sub>活性化能を有するモリブデン-鉄-硫黄クラスターとの部分構造類似性から、M<sub>3</sub>S骨格には三重架橋硫黄(μ<sub>3</sub>-S)上でのCO<sub>2</sub>活性化が期待できる。この観点からモデル化合物の選定を行ない、CO<sub>2</sub>との相互作用を検討した。

-----

第2章では、光合成細菌と同一のCO<sub>2</sub>固定反応を触媒する[Fe<sub>6</sub>Mo<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>8</sub>(SR)<sub>9</sub>]<sup>5-</sup>とCO<sub>2</sub>との付加体について検討し、活性中間体の考察を行った。続く第3、4、5章では、そのモデル錯体として採用した金属硫黄クラスター(M<sub>3</sub>S<sub>2</sub>クラスター：M=Co,Rh,Ir)を用いて、均一系では初めて、選択的シュウ酸生成を伴うCO<sub>2</sub>還元系を構築し、新たに開発した電解IRセルを用いて活性化機構の解明を試みた。

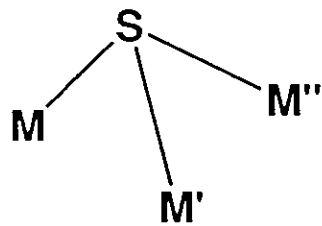
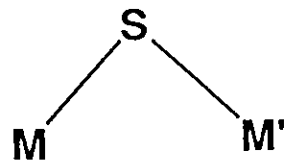
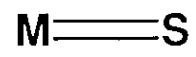
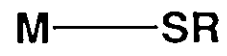


図1 硫黄と金属の結合様式

## 第2章

[Fe<sub>6</sub>Mo<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>8</sub>(SPh)<sub>9</sub>]<sup>3-</sup>の還元体と

CO<sub>2</sub>との相互作用

## 2-1 緒言

金属硫化物表面<sup>21)</sup>および金属硫黄クラスターを含む金属酵素の機能解明の観点から、そのモデル化合物として金属硫黄クラスターは盛んに研究されている<sup>22)23)</sup>。特に、生体内で電子伝達、空中窒素固定酵素として重要な役割を担っているフェレドキシン<sup>24)</sup>や、ニトロゲナーゼ<sup>25)</sup>の活性中心モデルとしての鉄-硫黄クラスター<sup>26)</sup>やモリブデン-鉄-硫黄クラスター<sup>27)</sup>は最も研究が進んでいる金属硫黄クラスターである。さらに水溶液中でのpH測定から、還元型の金属硫黄クラスターの骨格硫黄はその強い塩基性により可逆的なプロトン化を受けることが明らかにされている<sup>28)</sup>。したがって、CO<sub>2</sub>の高い求電子性を考慮すると、低原子価状態の金属だけでなく塩基性の硫黄配位子もCO<sub>2</sub>の活性点となることが示唆される。

架橋硫黄原子上における反応の例は少ないが、(1) CpMo(μ-S)<sub>4</sub>MoCpの架橋硫黄原子上でのオレフィン、アセチレンなどの水添反応<sup>29)</sup>、(2) [Cp\*<sub>3</sub>Ru<sub>3</sub>S<sub>4</sub>]<sup>-</sup>のμ<sub>2</sub>-Sへのルイス酸としてのSO<sub>2</sub>の付加反応とSO<sub>2</sub>付加によるクラスターの安定化<sup>30)</sup>が報告されている。さらに、(3) NiMo合金のH<sub>2</sub>S処理で得られる硫化物の触媒作用に関して、この触媒によるアミルアミン (=n-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>NH<sub>2</sub>)の水添脱アミノ化反応ではMoに配位したアミルアミンのβ-位のプロトンが架橋硫黄により引き抜かれる<sup>31)</sup>と考えられており、表面の架橋硫黄の重要な役割が指摘されている。

最近、我々の研究室では、[Fe<sub>6</sub>Mo<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>8</sub>(SEt)<sub>9</sub>]<sup>3-</sup>を触媒とする電気化学的CO<sub>2</sub>還元反応において、基質として用いたチオエステルRC(O)SEtのカルボニル炭素に、みかけ上、CO<sub>2</sub>が求核的付加した形のα-ケト酸が触媒的に生成すること(5式)を報告した。さらに、[Fe<sub>6</sub>Mo<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>8</sub>(SEt)<sub>9</sub>]<sup>3-</sup>の2電子還元体によって、その骨格硫黄部位で活性化されたCO<sub>2</sub>と、EtS<sup>-</sup>と置換して鉄原子上に結合したRC(O)SEtとの反応でα-ケト酸が生成する機構を提案した(図2)。



[Fe<sub>6</sub>Mo<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>8</sub>(SEt)<sub>9</sub>]<sup>3-</sup>クラスター骨格の硫黄原子のpKaが11<sup>32)</sup>であることから、

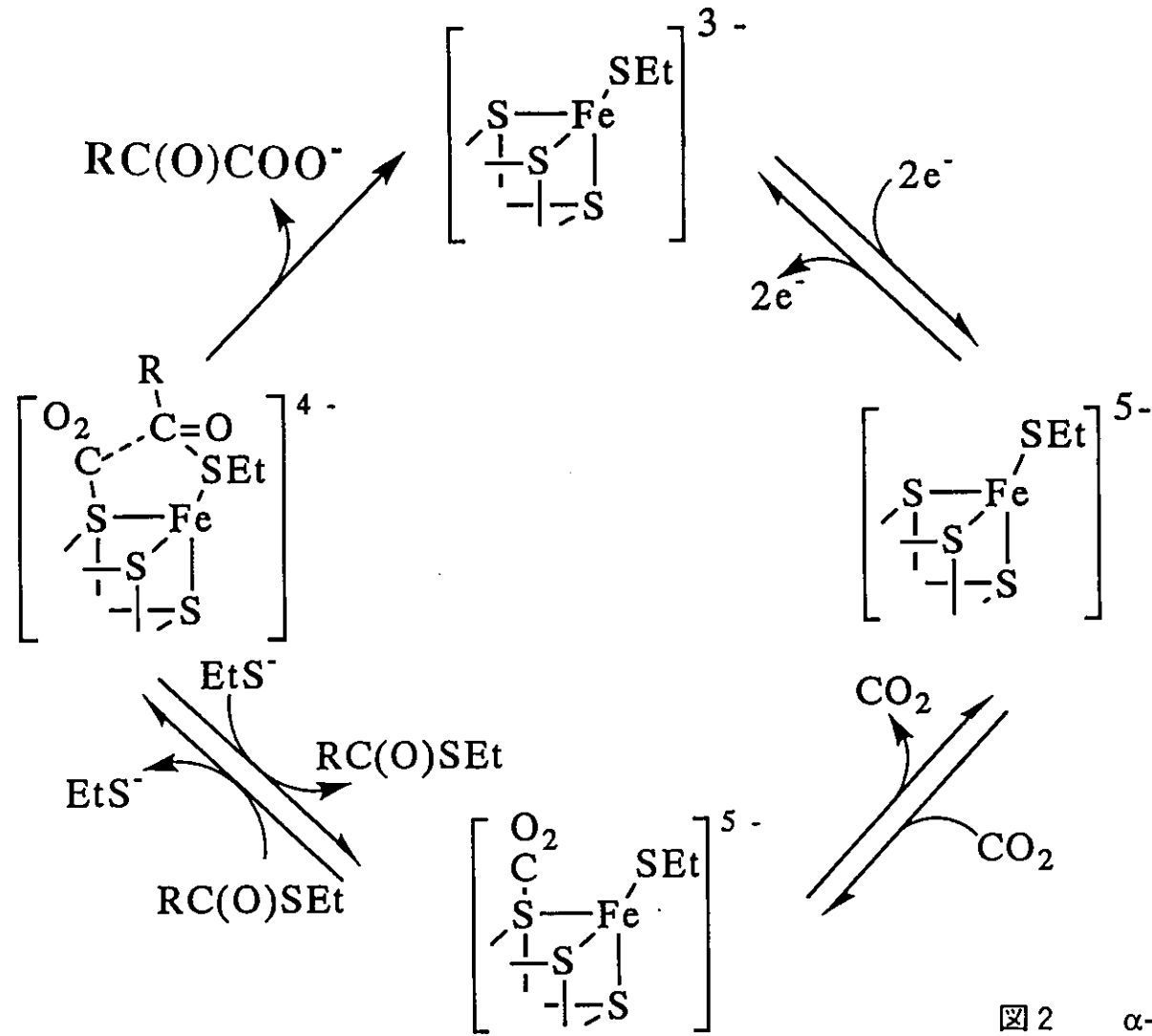


図2  $\alpha$ -ケト酸生成の推定機構



その塩基性硫黄へのCO<sub>2</sub>の求電子攻撃により生成するCO<sub>2</sub>付加体が、 $\alpha$ -ケト酸生成の反応中間体として提案されている(図3)。しかし、まだCO<sub>2</sub>付加体は直接観測されてはいない。そこで第2章では、 $\alpha$ -ケト酸生成の反応機構に関する情報を得るため、[Fe<sub>6</sub>Mo<sub>2</sub>( $\mu_3$ -S)<sub>8</sub>(SEt)<sub>9</sub>]<sup>3-</sup>のかわりに、2電子還元体が比較的扱いやすい[Fe<sub>6</sub>Mo<sub>2</sub>( $\mu_3$ -S)<sub>8</sub>(SPh)<sub>9</sub>]<sup>3-</sup>のCO<sub>2</sub>付加体の検出を、合成的に、あるいは新たに開発した電解溶液IRセルを用いて分光学的に試みた。

## 2-2 実験

すべての反応と操作はSchlenkテクニックを用いてN<sub>2</sub>あるいはCO<sub>2</sub>雰囲気下でおこなった。[Fe<sub>6</sub>Mo<sub>2</sub>( $\mu_3$ -S)<sub>8</sub>(SPh)<sub>9</sub>]<sup>3-</sup>は文献<sup>33)</sup>に従って合成した。CO<sub>2</sub>は活性化銅とモレキュラーシーブ13Xを充填したカラムを通して水や酸素を除いた。CH<sub>3</sub>CN、CD<sub>3</sub>CNは水素化カルシウム上で蒸留した。

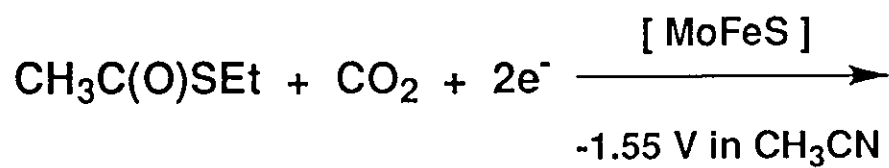
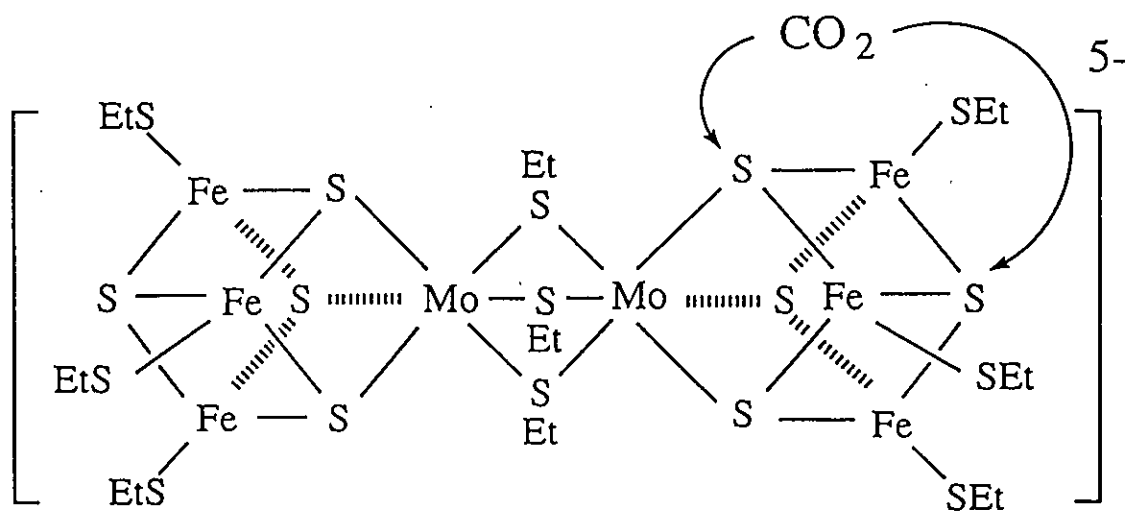
### 1) 電気化学的測定

#### a) サイクリックボルタモグラム

サイクリックボルタモグラム(CV)は、グラッシーカーボンの作用電極、白金線の対電極、そして参照電極を取付けたガス(N<sub>2</sub>又はCO<sub>2</sub>)導入用ノズル付きバイレックスセルに、支持電解質、測定対象化合物を溶解させた溶媒を入れ、Hokuto Denko HR-101Bポテンシオスタット、Hokuto Denko HB-107Aファンクションジェネレータ、Yokokawa Electric Inc. 3077 X-Yレコーダを使用して測定を行った。低温での測定は冷媒槽に測定セルを浸しておこなった。

#### b) 定電位電解

CO<sub>2</sub>還元反応を実施するための定電位電解には、作用電極(グラッシーカーボン板)と参照電極を配置した"作用電極室"と対電極(白金線あるいはマグネシウムリボン)を配置した"対電極室"をNafion膜を介して接続した「H型セル」や、錯体の



N. Komeda, H. Nagao, T. Matsui, G. Adachi, and K. Tanaka  
*J. Am. Chem. Soc.*, 114, 3625 (1992).

図3 硫黄原子上でのCO<sub>2</sub>活性化

Nafion膜への吸着が問題となる場合は、隔膜のない電解セルに作用電極、参照電極と対電極（犠牲電極としてマグネシウムリボン）を配置した「One-Pot型セル」を用いた。参照電極はルギン管を介して作用電極近傍に配置した。作用電極室には消費気体量測定用シリンダーを接続した。作用電極の電位の制御はHokuto Denko HR-101Bポテンシオスタットで行い、消費電気量の計測はクーロンメータでおこなった。

### c) 電解IRスペクトル

電解条件下で赤外吸収スペクトルを測定するための電気化学セル（電解IRセル）<sup>34)35)</sup>は可視紫外吸収スペクトル測定用OTTLEセル(Optically Transparent Thin-Layer Electrode)<sup>36)</sup>を参考にして新しく開発した(図4)。電解IRセルは一組のKBrの窓板に電極を組み込んだパラフィルム製のスペーサーをはさみこむことにより作成した。電極系は3電極方式を採用し金メッシュの作用電極と白金線の対電極とを薄層内に配置し、参照電極はルギン管で薄層から隔離した。また、対電極で生成した化学種が作用電極上の化学的あるいは電気化学的反応に影響を及ぼさないことを確認した。セルの厚さは0.3 mmで全体積は約0.1 mLである。モレキュラーシーブ3Aで脱水した後、凍結脱気したCD<sub>3</sub>CNに錯体（10mM）、支持電解質（0.05 MのLiBF<sub>4</sub>又はMe<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>）を溶かし、定電位電解を行いながら赤外吸収スペクトルを測定した。電解セル内での気泡の発生を抑えるためセルホルダーを冷却剤で連続的に冷却し、赤外線は測定時のみ照射するようにした。赤外線吸収スペクトルはShimadzu FTIR-8100 スペクトロメータを使用して測定を行った。

## 2) [Fe<sub>6</sub>Mo<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>8</sub>(SPh)<sub>9</sub>]<sup>5-</sup>の合成

小型のH型電解セルを用いて(Bu<sub>4</sub>N)<sub>3</sub>[Fe<sub>6</sub>Mo<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>8</sub>(SPh)<sub>9</sub>](0.12 g:0.05 mmol)と支持電解質としてMe<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>(0.5 mmol)とを含むCH<sub>3</sub>CN(5 cm<sup>3</sup>)をN<sub>2</sub>雰囲気下-1.5 Vで2電子還元相当の電気量を通電させることにより[Fe<sub>6</sub>Mo<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>8</sub>(SPh)<sub>9</sub>]<sup>5-</sup>を合成

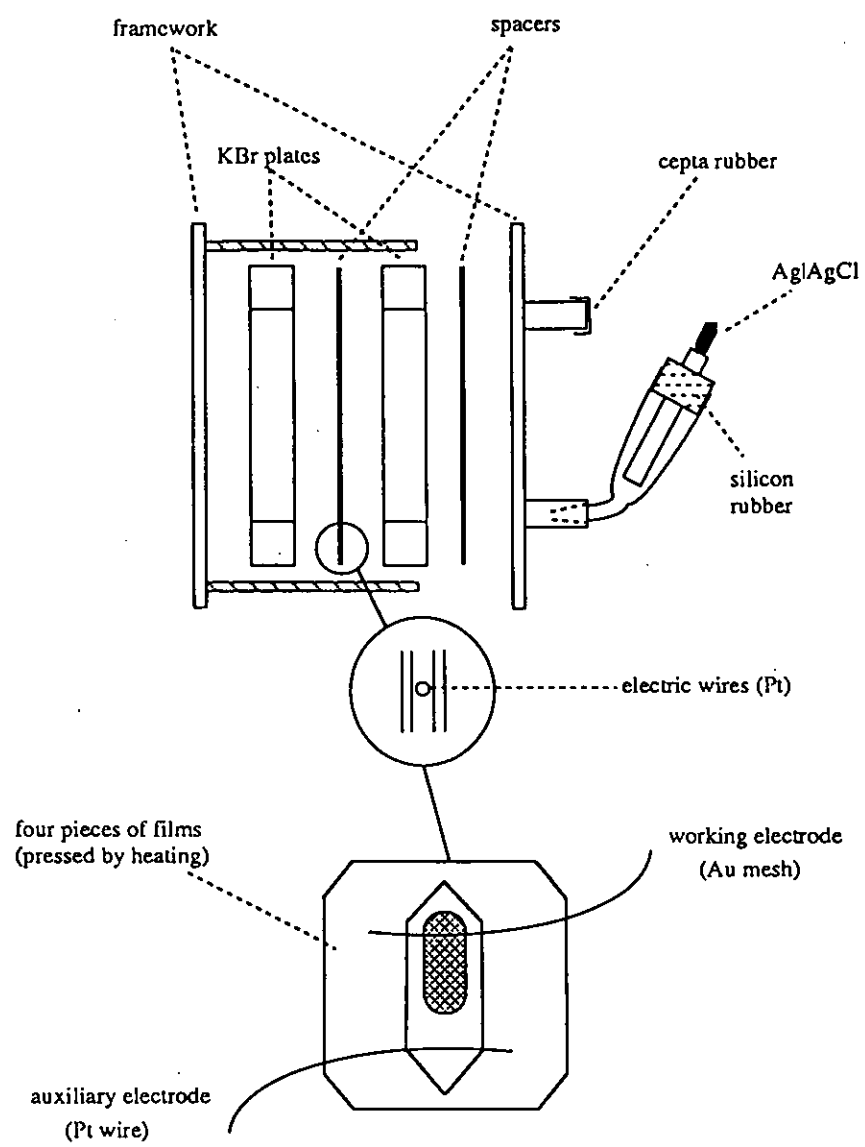


図4 電解IRスペクトルセル

した。生じた濃緑黄色の電解質溶液を $N_2$ 下でシュレンク管に移し、減圧して $CH_3CN$ を除き、残留物から還元体を脱気脱水した $CH_2Cl_2$ で抽出した。還元体の $CH_2Cl_2$ 溶液を $N_2$ 下でシュレンク管に移し、減圧して $CH_2Cl_2$ を除去した。生じた濃緑黄色の固体を $N_2$ 下で保存し、反応に用いた。

### 3) $CO_2$ 還元生成物の定性、および定量分析

電気化学的 $CO_2$ 還元反応によって反応系内に生成した化合物の定性、および定量分析は、次の方法でおこなった。

気相生成物は、一定の電気量消費毎にプレッシャーロックシリンジを用いて電解セルの気相から0.1mLづつサンプリングし、モレキュラーシーブ13Xを充填した2mのカラムを装着した、Shimadzu GC-8Aガスクロマトグラフにより $40^\circ C$ で分析した。

液相生成物におけるカルボン酸の同定は、次の様におこなった。実験後、溶媒を除いた反応混合物に希塩酸を加えてカルボン酸をプロトン化した後、エーテルでカルボン酸を抽出した。 $CH_2N_2$ で処理しメチルエステル化した後、Shimadzu GCMS-QP1000EXで定性分析をおこなった。カルボン酸の定量はShimadzu IP-3A イソタコフォレシスを使用しておこなった。

グラッシーカーボン作用電極上に析出したカルボン酸塩などの固相生成物は、水に溶解させ液相生成物と同様に処理した。一部は、乾燥させ、KBr法によるIRスペクトルの測定をおこなった。

## 2-3 結果と考察

### 1) サイクリックボルタモグラム

$N_2$ 雰囲気下 $CH_3CN$ 中における $(Bu_4N)_3 [Fe_6Mo_2(\mu_3-S)_8(SPh)_9]$ のCVは $[Fe_6Mo_2(\mu_3-S)_8(SPh)_9]^{3-/4-}$ 、 $[Fe_6Mo_2(\mu_3-S)_8(SPh)_9]^{4-/5-}$ に相当する2つの可逆な酸化還元波をそれぞれ $E_{1/2} = -1.12$ と $-0.91$  V (vs. Ag/AgCl) に示す(図5)。溶液に $CO_2$ を吹き込むと $-1.20$  Vより負側の電位で還元電流がわずかに増加したが、

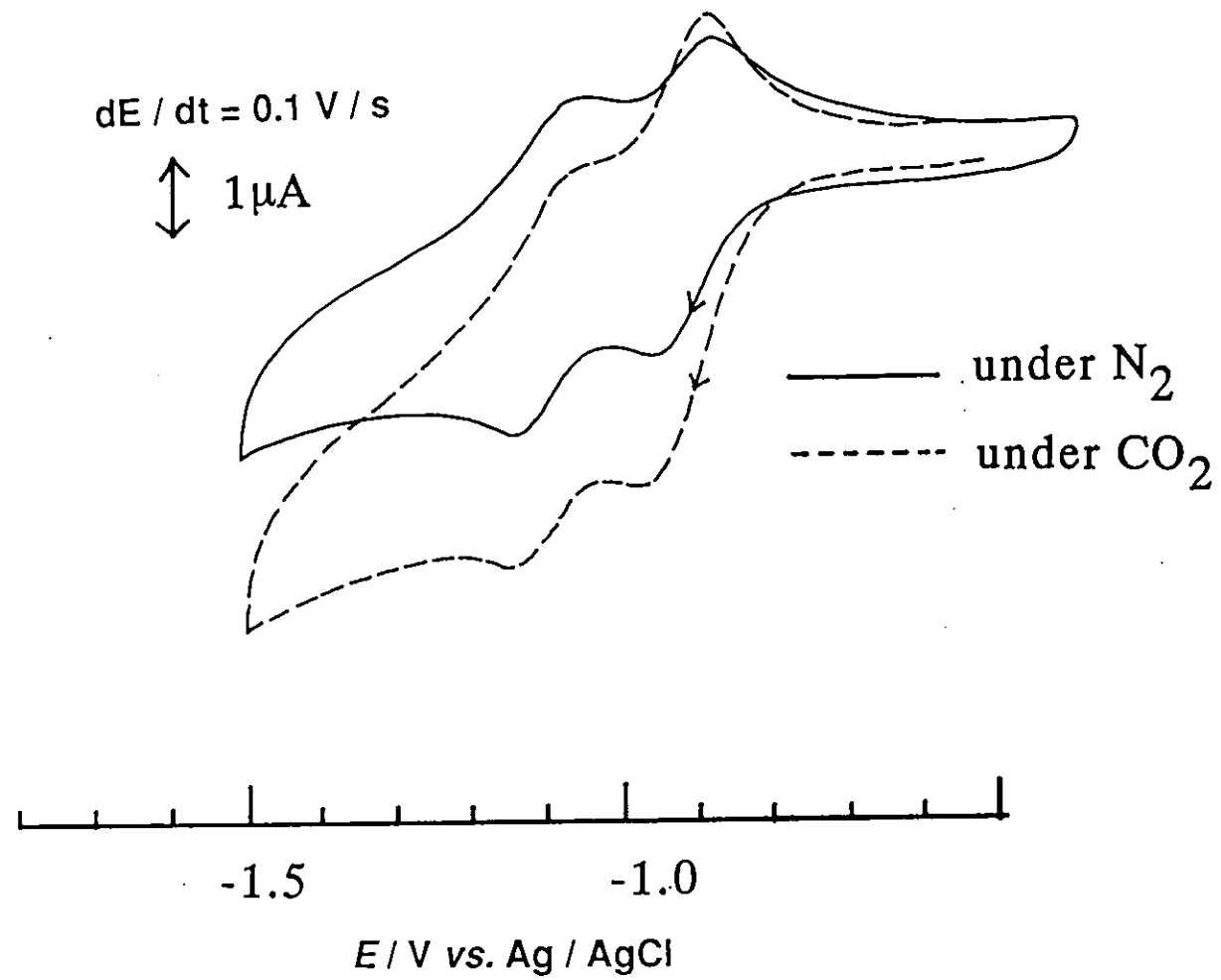


図5  $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Fe}_6\text{Mo}_2\text{S}_8(\text{SPh})_9]$ のサイクリックボルタモグラム

(Bu<sub>4</sub>N)<sub>3</sub>[Fe<sub>6</sub>Mo<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>8</sub>(SEt)<sub>9</sub>]の場合ほどは増加しなかった。

## 2) CO<sub>2</sub>気流下での(Bu<sub>4</sub>N)<sub>3</sub>[Fe<sub>6</sub>Mo<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>8</sub>(SPh)<sub>9</sub>]の定電位電解

CO<sub>2</sub>飽和CH<sub>3</sub>CN中、支持電解質としてMe<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>を用い、グラッシーカーボンを用作用電極として-1.50 Vで(Bu<sub>4</sub>N)<sub>3</sub>[Fe<sub>6</sub>Mo<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>8</sub>(SPh)<sub>9</sub>]の定電位電解を行うと、しばらくして無色透明の微結晶が系内に析出しはじめた。電解終了後これら析出物を濾過して集めCH<sub>3</sub>CNで洗浄して乾燥させた。分析の結果、析出物は(Me<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>であることが判明した。さらに、電解質溶液からはCH<sub>3</sub>CNにわずかに溶解した(Me<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のみが検出された。電解中、気相からはCO生成が全く観測されなかったことからCO<sub>2</sub>の還元的不均化(2、3式)は進行せずに、触媒的にシュウ酸(4式)が生成していることが判明した。シュウ酸生成の電流効率は15%程度であったが、反応は-1.50Vでおこなっていることから、電極による直接的なCO<sub>2</sub>還元反応<sup>37)</sup>ではなく、還元型クラスターによるCO<sub>2</sub>の活性化によりシュウ酸生成が触媒されたものと思われる。

## 3) シュウ酸の定性、および定量分析

Li<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、あるいは(Me<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>として得られたシュウ酸塩を分析した。

IRスペクトル(KBr, cm<sup>-1</sup>)= 500-800(w)、1300-1400(s)、1600-1700(vs)

GC-Mass(m/z)=119 (M+H) (M=(CO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>)

定量分析はイソタコフォレスिसにより検量線を作成しておこなった。

## 4) [Fe<sub>6</sub>Mo<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>8</sub>(SPh)<sub>9</sub>]<sup>5-</sup>のCO<sub>2</sub>付加体とH<sub>2</sub>Oの反応

定電位電解でのシュウ酸生成に対する電極や過電圧の影響を調べるため、[Fe<sub>6</sub>Mo<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>8</sub>(SPh)<sub>9</sub>]<sup>5-</sup>とCO<sub>2</sub>の量論的な反応を検討した。電気化学的に2電子還元した(Bu<sub>4</sub>N)<sub>3</sub>[Fe<sub>6</sub>Mo<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>8</sub>(SPh)<sub>9</sub>] (1.2 × 10<sup>-5</sup>mol) をCO<sub>2</sub>気流下に保持し蒸留水で処理すると、シュウ酸ではなくクラスターとほぼ当量のギ酸 (1.0 × 10<sup>-5</sup>mol) のみ

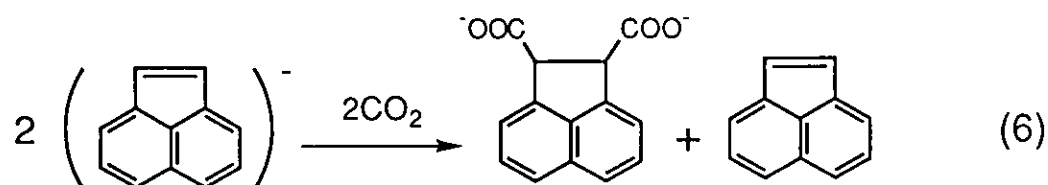
が検出された。

このことからクラスターの2電子還元体はCO<sub>2</sub>と付加体を形成するが、CO<sub>2</sub>は自発的にシュウ酸として脱離しないことがわかった。[Fe<sub>6</sub>Mo<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>8</sub>(SPh)<sub>9</sub>]<sup>5-</sup>のCO<sub>2</sub>付加体によるシュウ酸の生成には一定の過電圧が必要であると思われる。

#### 5) [Fe<sub>6</sub>Mo<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>8</sub>(SPh)<sub>9</sub>]<sup>5-</sup>のCO<sub>2</sub>付加体の単離

CO<sub>2</sub>との相互作用を観測する目的で[Fe<sub>6</sub>Mo<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>8</sub>(SPh)<sub>9</sub>]<sup>3-</sup>の2電子還元体を合成するためには、還元剤を使用して化学的に還元するよりも、Me<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>を支持電解質とする溶液の定電位電解によって電気化学的に合成するほうが次の2点で優れている。

- (1) 任意の電位で還元できる；多段階のレドックス反応を受ける化学種に対しても一電子ずつ酸化あるいは還元することが可能である。
- (2) 還元体の精製が簡単である；還元剤の失活量を見積ることは難しく、通常、当量以上の還元剤が必要である。その結果、系内に残留した還元剤の分離が困難になり、CO<sub>2</sub>を導入すると残留還元剤とCO<sub>2</sub>とが直接反応して反応の解析を困難にする。例えば、よく使用される還元剤であるナトリウムアセナフチリドはCO<sub>2</sub>と反応し相当するカルボン酸を生成する(6式)<sup>38)</sup>。



(Bu<sub>4</sub>N)<sub>5</sub>[Fe<sub>6</sub>Mo<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>8</sub>(SPh)<sub>9</sub>]のCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液は黒黄緑色であるが、CO<sub>2</sub>に触れると速やかに赤茶色に変化した。CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>をCO<sub>2</sub>気流によって蒸発させて赤茶色の粉末を得た。CO<sub>2</sub>気流下にてIR測定用ペレットを作成し、素早くIRの測定を行うと、1684cm<sup>-1</sup>に強い吸収が観測された(図6)。CO<sub>2</sub>が還元型クラスターに結合して、分子内電子移動により還元されるとCO<sub>2</sub>は直線から折れ曲がり1600cm<sup>-1</sup>付近に強い吸



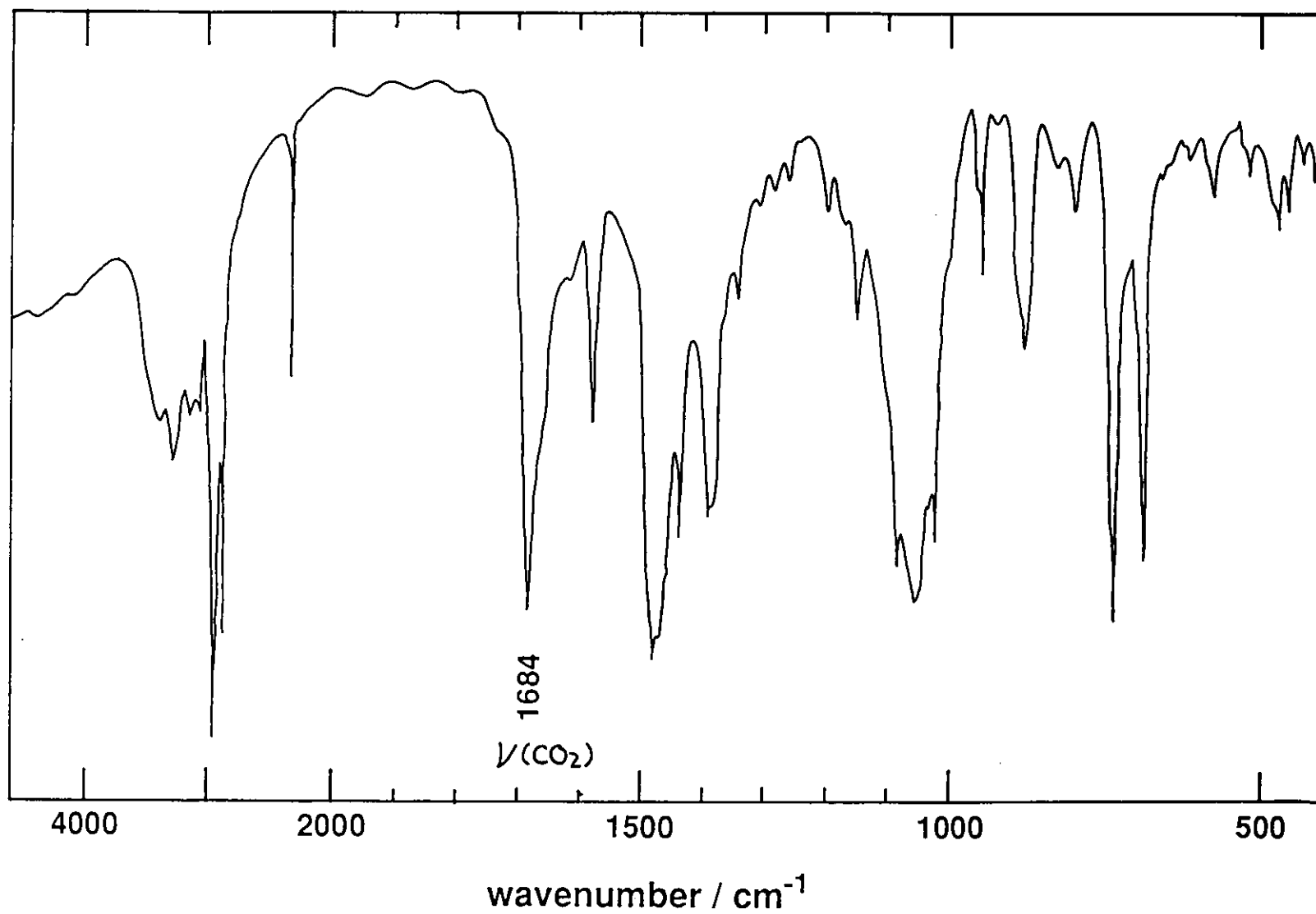


図6 (Bu<sub>4</sub>N)<sub>5</sub>[Fe<sub>6</sub>Mo<sub>2</sub>S<sub>8</sub>(SPh)<sub>9</sub>]のCO<sub>2</sub>付加体のIRスペクトル

収を示す様になることや、また、解離平衡にある配位子SPh<sup>-</sup>のCO<sub>2</sub>付加体や、還元生成物として予想されるHCOO<sup>-</sup>等のカルボニル基の吸収は、より低波数側に現れることから、1684cm<sup>-1</sup>の吸収は[Fe<sub>6</sub>Mo<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>8</sub>(SPh)<sub>9</sub>]<sup>5-</sup>に付加したCO<sub>2</sub>によるν(CO<sub>2</sub>)と帰属される。

#### 6) 電解IRスペクトル

電解IRスペクトルは活性化機構推定のうえで強力な観測手段である。CO<sub>2</sub>飽和CD<sub>3</sub>CN中において-1.50Vで(Bu<sub>4</sub>N)<sub>3</sub>[Fe<sub>6</sub>Mo<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>8</sub>(SPh)<sub>9</sub>]の定電位電解を行ないながら赤外スペクトルを観測すると1678、1641 cm<sup>-1</sup>に活性化されたCO<sub>2</sub>のν(CO<sub>2</sub>)と思われる強い吸収が現れた。これらの吸収は-0.80 Vで再酸化する過程で完全に消滅した。しかし、CD<sub>3</sub>CN中では[Fe<sub>6</sub>Mo<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>8</sub>(SPh)<sub>9</sub>]<sup>5-</sup>からの配位子の解離平衡<sup>39)</sup>が存在し、解離したSPh<sup>-</sup>とCO<sub>2</sub>の付加体も同じ領域に強いν(CO<sub>2</sub>)を示すため、シュウ酸生成に対する[Fe<sub>6</sub>Mo<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>8</sub>(SPh)<sub>9</sub>]<sup>5-</sup>とCO<sub>2</sub>の相互作用<sup>40)</sup>に関しては不明のまま残された。したがって、IRスペクトルによる金属硫黄クラスターとCO<sub>2</sub>との相互作用の観測は、末端配位子の解離を伴わない、より単純な系で検討する必要がある。

## 2-4 第2章のまとめ

$[\text{Fe}_6\text{Mo}_2(\mu_3\text{-S})_8(\text{SPh})_9]^{5-}$ と $\text{CO}_2$ の反応生成物を水で処理するとギ酸が得られることより、 $[\text{Fe}_6\text{Mo}_2(\mu_3\text{-S})_8(\text{SPh})_9]^{5-}$ と $\text{CO}_2$ の付加体の存在は強く示唆されるが、溶液中でのIRスペクトルでは、クラスターより解離した $\text{SPh}^-$ と $\text{CO}_2$ の相互作用に基づく強い $\nu(\text{CO}_2)$ の出現により、 $[\text{Fe}_6\text{Mo}_2(\mu_3\text{-S})_8(\text{SPh})_9]^{5-}$ と $\text{CO}_2$ の付加体形成に基づく $\nu(\text{CO}_2)$ の観測には至らなかった。

### 第3章

[(CoCp')<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>を触媒とする  
電気化学的CO<sub>2</sub>還元における  
選択的シュウ酸生成

## 3-1 緒言

第3、4、5章では、MoFeSクラスター $[\text{Fe}_6\text{Mo}_2(\mu_3\text{-S})_8(\text{SR})_9]^{3-}$  ( $\text{R}=\text{Et}, \text{Ph}$ )のモデル化合物として採用した $\text{M}_3\text{S}_2$ クラスター ( $[(\text{CoCp}')_3(\mu_3\text{-S})_2]^{+41}$ ),  $[(\text{MCp}')_3(\mu_3\text{-S})_2]^{2+}$  ( $\text{M}=\text{Rh}^{42}, \text{Ir}^{43}$ ) ( $\text{Cp}'=\text{C}_5\text{MeH}_4^-, \text{Cp}'=\text{C}_5\text{Me}_5^-$ )) の電気化学的 $\text{CO}_2$ 還元反応について述べる。

これらの3種類の $\text{M}_3\text{S}_2$ クラスター ( $\text{M}=\text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$ ) は電気化学的 $\text{CO}_2$ 還元反応において $\text{CO}$ やギ酸の生成を伴わない選択的シュウ酸生成反応(4式)をスムーズに触媒することが明らかとなった。したがって $\text{M}_3\text{S}_2$ 骨格は $\text{CO}_2$ の還元的不均化反応(3式)を伴うことなくシュウ酸生成に適切な反応サイトを提供すると考えられる。

1)  $\text{M}_3\text{S}_2$ 型クラスターによる $\text{CO}_2$ の活性化

「MoFeSクラスターでの $\text{CO}_2$ 活性化」は、金属イオンにRedox Siteとして電子の受けとりを担当させ、三つの金属にまたがる三重架橋硫黄原子の高い塩基性を利用して硫黄原子上で $\text{CO}_2$ の活性化を行うことを目指したシステムである。この観点から、硫黄原子上での $\text{CO}_2$ 活性化が可能と思われるMoFeSクラスターのモデル化合物として必要な条件は次のように考えられる。

- (1) 三重架橋硫黄原子を含み安定な2電子還元体が存在すること。
- (2) 2章で指摘したMoFeSクラスターの不利な点を改善するため、
  - (a) 2電子還元体からの配位子の解離平衡がないこと。
  - (b) 還元状態でのクラスター骨格の電子密度を上げるため、金属イオンの数を少なくすること。
  - (c) 還元型クラスターの安定化や金属と $\text{CO}_2$ との $\eta^2\text{-CO}_2$ 型の付加体形成を防ぐために $\text{Cp}^*$ などのかさ高い配位子で金属をブロックすること。

これらの条件を満たすモデル化合物として $(\text{MCp})_3\text{S}_2$ 型クラスター<sup>44)45)</sup>をとりあげ、その $\text{CO}_2$ 活性化能を検討した。

## 2) 金属クラスターの反応

現在の金属クラスター錯体に関する研究は新規クラスターの合成が中心で、電子数と構造の関係を説明する経験則を見いだすことに努力が払われている段階である。構成原子数の少ないクラスターについてのそのような経験則に、18電子則に基づくWade則<sup>46)</sup>がある。金属多中心を有するクラスター錯体に特有な反応パターンとして骨格電子不足クラスターに対する求核反応、金属-金属結合切断を伴う基質の付加、多中心付加、異なる金属に配位した配位子どうしの反応、電子または配位子の付加によるクラスター骨格の変換などがある<sup>47)</sup>。応用例はまだ少ないが、これらの反応性を利用したC-H結合活性化、C-C結合生成などが報告されている<sup>48)</sup>。

電気化学的触媒開発の立場からは、特に、クラスター価電子数の増減にともなう骨格多面体構造の可逆な変化が、触媒的な基質活性化サイトの構築に適していると思われる。また、多段階のレドックス反応が単核錯体に比べて容易であることも電気化学的触媒として有利である。しかし、複数の反応中心（異核、同核、金属、非金属）を持つクラスター上でのCO<sub>2</sub>活性化反応はほとんど例がなく、炭素-炭素結合生成の可能性の点からも興味を持たれる。

## 3) M<sub>3</sub>S<sub>2</sub>クラスターの電子状態と構造の関係

M<sub>3</sub>S<sub>2</sub>クラスターによる電気化学的CO<sub>2</sub>還元の研究機構を考察するためには、このクラスターの電気化学的な性質を知る必要がある<sup>49)</sup>。18電子則によると、三核クラスター骨格は価電子数が48電子の状態が安定で、2電子還元された50電子状態では一つの金属-金属結合の切れたV字型クラスターとして存在することが予測される<sup>50)</sup>。

代表的なCoの三核クラスター錯体については[(CoCp')<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>の他にも三重架橋配位子がO,NR,CO,CRの類似クラスター<sup>51)52)53)54)55)56)</sup>が多数合成され、電子状態と構造の関係<sup>57)58)</sup>が系統的によく検討されており、18電子則からの予測の正しさが示されている。しかし、酸化還元反応が多電子過程でなかったり可逆でない場

合<sup>59)</sup>が多く、電気化学的な触媒反応の検討に適しているものは少ない。

本研究で扱う3種類の48電子 $M_3S_2$ クラスターは、後述のように、いずれも1電子ずつ2電子あるいは3電子の還元が可能であり、それらの酸化還元反応は可逆である。これらのクラスターの価数と価電子数との関係を(表1)に示す。特に、 $[(CoCp')_3(\mu_3-S)_2]^{2+}$  ( $[Co']^{2+}$ ) については、Dahlらによってその1電子、2電子還元体である $[Co']^+$  (49電子)、 $[Co']^0$  (50電子) とともにすべてX線結晶構造解析が実施されており、全電子数と $M_3S_2$ 骨格構造の関係が明らかにされている(図7)<sup>41)</sup>。この結果は $N_2$ 下で得られたものであるが、電気化学的 $CO_2$ 還元反応における $M_3S_2$ クラスターの反応機構を考察する上で重要な情報を提供していると考えられる。

単核錯体同様、金属クラスターの反応においても活性中心は金属イオンであると考えられがちであるが、 $(MCp)_3S_2$ 型クラスターでは金属がかさ高いCpあるいはCp\*配位子で保護されており、硫黄原子による $CO_2$ の活性化も期待される。

第3章では、 $[(CoCp')_3(\mu_3-S)_2]^+$  を触媒とする電気化学的 $CO_2$ 還元反応について述べる。

### 3-2 実験

すべての反応と操作はSchlenkテクニックを用いて $N_2$ あるいは $CO_2$ 雰囲気下でおこなった。 $[(CoCp)_3(\mu_3-S)_2]^{2+}$ や $[(CoCp')_3(\mu_3-S)_2]^{2+}$ は文献<sup>41)</sup>に従って合成した。メチルビオロゲン ( $MV^{2+}$ : 1,1'-ジメチル-4,4'-ジピリジニウム) の二塩化物は東京化成工業より購入し再結晶して使用した。 $CO_2$ は活性化銅とモレキュラーシーブ13Xを充填したカラムを通して水と酸素を除いた。 $CH_3CN$ は水素化カルシウム上で蒸留した。

#### 1) 電気化学的測定

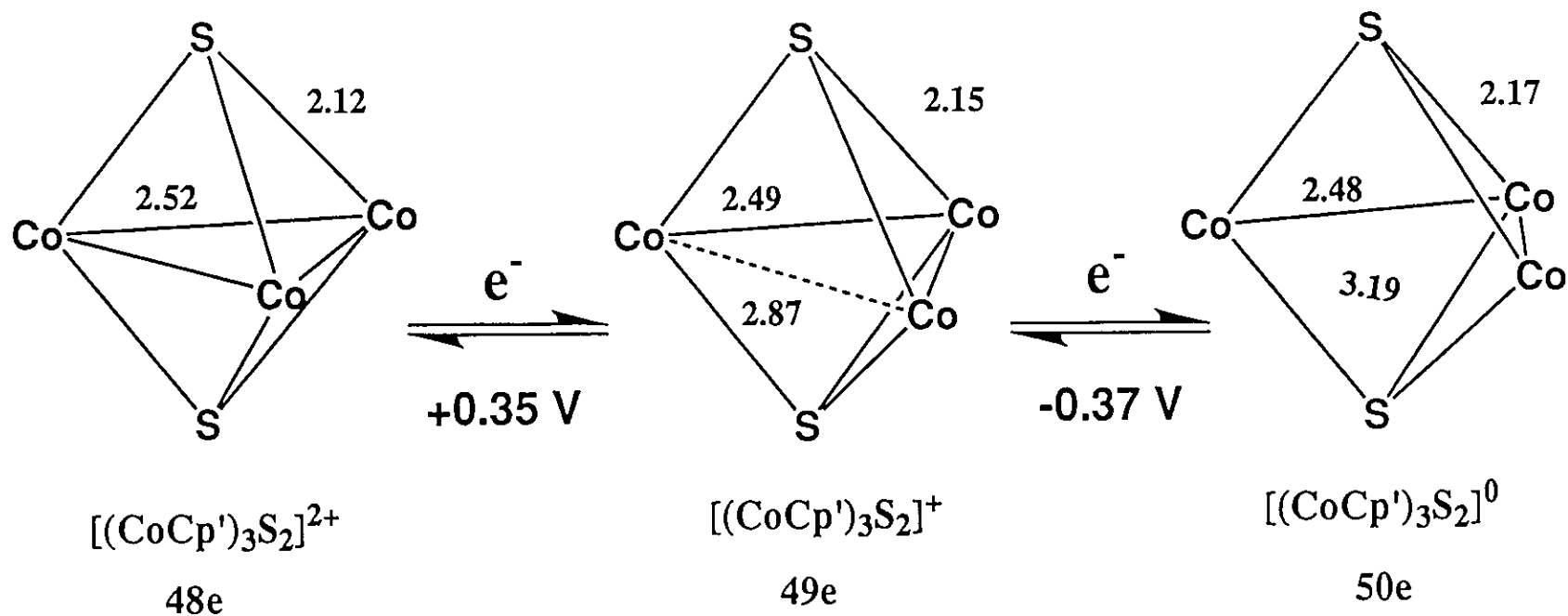
- a) サイクリックボルタモグラム 2-2参照
- b) 定電位電解 2-2参照

	全価電子数			
	48	49	50	51
$[(CoCp')_3(\mu_3-S)_2]^n$	$n = +2$	$n = +1$	$n = 0$	$n = -1$
$[(RhCp^*)_3(\mu_3-S)_2]^n$	$n = +2$	$n = +1$	$n = 0$	
$[(IrCp^*)_3(\mu_3-S)_2]^n$	$n = +2$	$n = +1$	$n = 0$	

表1  $M_3S_2$ クラスターにおける $M_3S_2$ 骨格価電子数の変化



- 1) Multistep Redox Reaction
- 2) Multiple Reaction Centers
- 3) Reversible Structural Changes

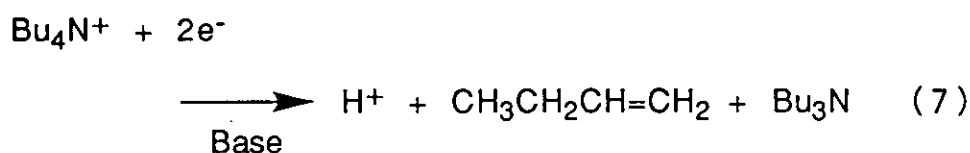


L. F. Dahl, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 7398 (1991).

図7  $[(CoCp')_3S_2]^n$  ( $n=2+, +, 0$ )の $Co_3S_2$ 骨格構造比較(Å)

## ○支持電解質について

非プロトン溶媒中における $[(MCp)_3(\mu_3-S)_2]^{2+}$ による電気化学的 $CO_2$ 還元においては、 $Bu_4N^+$ など長鎖アルキル4級アンモニウム塩を支持電解質として使用すると、 $Bu_4N^+$ は、Hofmann脱離(7式)によりプロトン源として機能することが明らかとなった<sup>60)</sup>。従って、本実験においては電解質として $Me_4NBF_4$ 、あるいは $LiBF_4$ を用いた。



## c) 電解IRスペクトル 2-2参照

2)  $[(CoCp')_3(\mu_3-S)_2]^+$ の合成

$CoCp'(CO)_2$ を $CS_2$ 中で48時間リフラックスした後、反応混合物を口過、濃縮した。口液を $N_2$ 雰囲気下のアルミナカラムクロマトグラフィーにかけ、hexane-THF混合溶媒にて展開、溶出させ、純粋な $[(CoCp')_3(\mu_3-S)_2]^0$ を得た。空気中での取り扱いを容易にするため、電気化学的に1電子酸化し、空気酸化に対して安定な $[(CoCp')_3(\mu_3-S)_2]^+$ として保存した。収率20%

$[(CoCp)_3(\mu_3-S)_2]^+$ も同様の方法で合成した。

## 3) UVスペクトルの測定

可視-紫外吸収スペクトルはHewlett-Packard 8452Aスペクトロメータを使用して行った。

## 4) シュウ酸の同定 2-2、2-3参照

## 3-3 結果と考察

第3章では  $[(\text{CoCp}')_3(\mu_3\text{-S})_2]^{2+}$  の  $\text{CO}_2$  還元触媒能について検討した。-1.50Vでの定電位電解により調製した51電子状態の  $[(\text{CoCp}')_3(\mu_3\text{-S})_2]^+$  は  $\text{CO}_2$  還元触媒能をもたず  $\text{CH}_3\text{CN}$  溶液中で容易に分解するのに対して、-0.70 Vでの定電位電解で調製した50電子状態の  $[(\text{CoCp}')_3(\mu_3\text{-S})_2]^0$  は  $\text{CO}_2$  雰囲気下、電流効率80%でシュウ酸生成をスムーズに触媒した。この結果は  $[(\text{CoCp}')_3(\mu_3\text{-S})_2]^{2+}$  による電気化学的  $\text{CO}_2$  還元反応では50電子状態におけるクラスターの反応性、あるいは構造が触媒的  $\text{CO}_2$  還元反応において重要であることを示している。

## 1) サイクリックボルタモグラム

$\text{N}_2$  雰囲気下  $\text{CH}_3\text{CN}$  中における  $[(\text{CoCp}')_3(\mu_3\text{-S})_2] \text{BF}_4$  の CV では、 $[(\text{CoCp}')_3(\mu_3\text{-S})_2]^{2+/+}/^{0/-}$  に相当する連続した3つの酸化還元波をそれぞれ  $E_{1/2} = +0.35, -0.37, \text{と} -1.36 \text{ V (vs. Ag/AgCl)}$  に示す(図8)。また、 $\text{CO}_2$  雰囲気下のCVにおいても、 $\text{N}_2$  下とほぼ同様の酸化還元挙動を示すことから、CVからは  $[(\text{CoCp}')_3(\mu_3\text{-S})_2]^0$  と  $\text{CO}_2$  の明確な相互作用は観測されなかった。

## 2) 定電位電解

$[(\text{CoCp}')_3(\mu_3\text{-S})_2]\text{BF}_4$  (0.50 mmol) と支持電解質  $\text{LiBF}_4$  (50 mmol) を含む  $\text{CO}_2$  飽和  $\text{CH}_3\text{CN}$  溶液 (20  $\text{cm}^3$ ) 中で -0.70 V の定電位電解を行うと、電流効率80%で選択的に  $\text{Li}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$  の白色沈殿が得られた。電解中、気相に  $\text{CO}$  はまったく検出されなかった。40C 通電後、電解液を 0V で再酸化すると  $[(\text{CoCp}')_3(\mu_3\text{-S})_2]^+$  の吸収スペクトルに基づく  $\lambda_{\text{max}} = 432 \text{ nm}$  の吸収帯が再生した。注目すべきことに、同一の溶媒中で  $[(\text{CoCp}')_3(\mu_3\text{-S})_2]\text{BF}_4$  による -1.50 V での電気化学的  $\text{CO}_2$  還元を行ったところ、反応の初期段階に微量のシュウ酸が観測されるのみですぐに錯体は分解し触媒能を失った。以上の結果より、51電子状態よりも50電子状態の  $[(\text{CoCp}')_3(\mu_3\text{-S})_2]^0$  がシュウ酸生成に対し活性であることが判明した。同様に  $\text{CH}_3\text{CN}$  中、

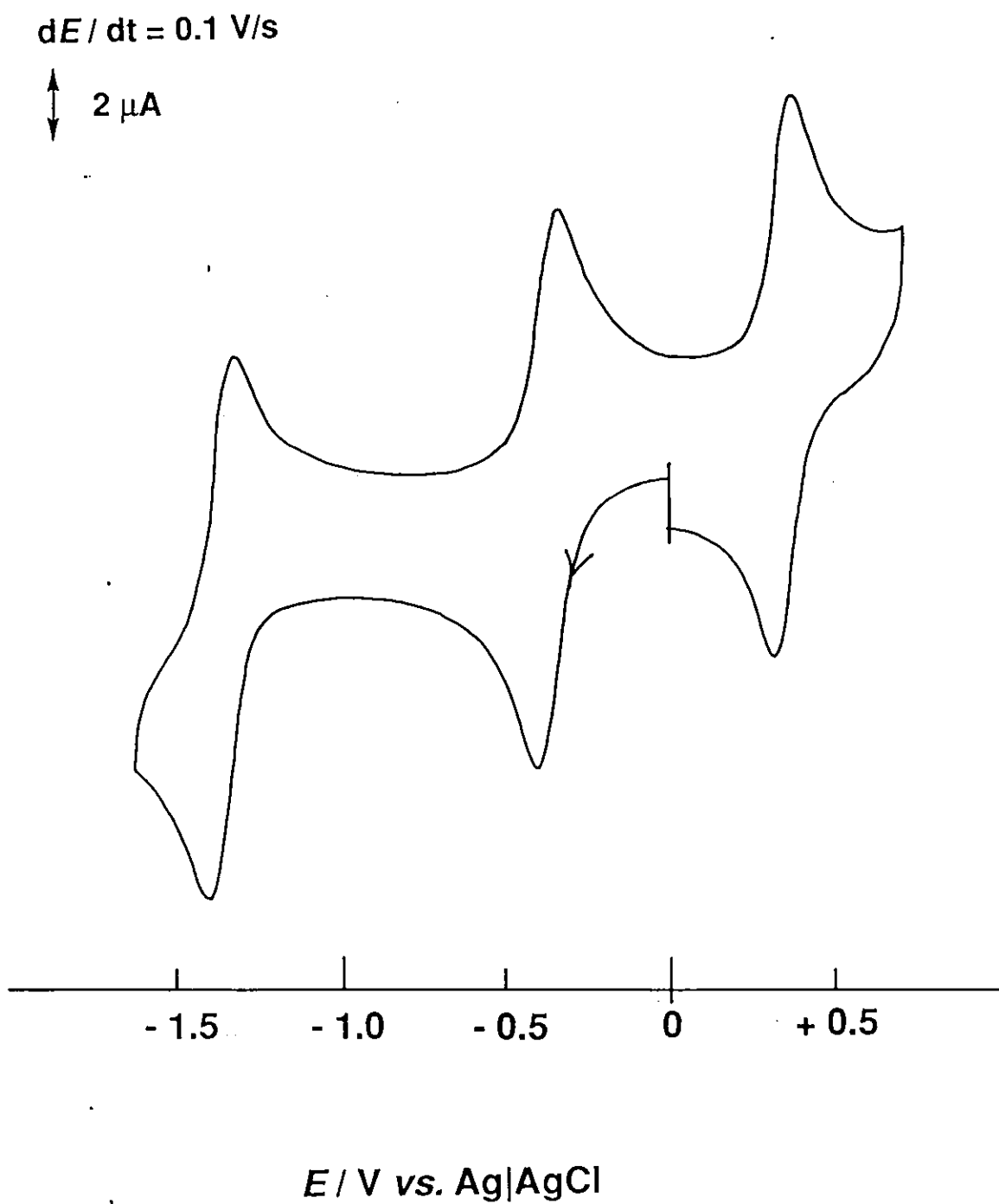
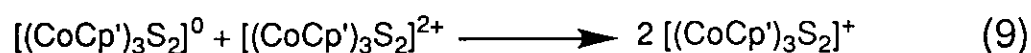
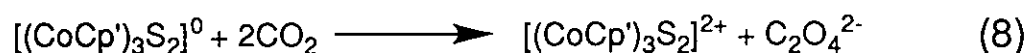


図8  $[(\text{CoCp})_3(\mu_3\text{-S})_2]^+$ のサイクリックボルタモグラム

$[(\text{CoCp})_3(\mu_3\text{-S})_2]\text{BF}_4^{53}$  ( $\text{Cp}=\text{C}_5\text{H}_5^-$ )を用いた $-0.70\text{ V}$ での電気化学的 $\text{CO}_2$ 還元反応においても電流効率80%で選択的にシュウ酸が生成したが、その生成速度は $[(\text{CoCp}')_3(\mu_3\text{-S})_2]\text{BF}_4$ の場合に比べて約60%に減少した。

### 3) $[(\text{CoCp}')_3(\mu_3\text{-S})_2]^0$ と $\text{CO}_2$ の反応

電気化学的に調整した2電子還元体と $\text{CO}_2$ の相互作用をUVスペクトルで検討した(図9)。反応はゆっくりと進行し、スペクトル(A)からスペクトル(B)に変化した。クラスターに対して40%の収率でシュウ酸が生成した。一方、反応混合物は49電子のクラスター生成を示すことから(8式)及び(9式)の反応が同時に起こっているものと思われる。



### 4) 電解IRスペクトル

電解IRスペクトルの測定において、 $[(\text{CoCp}')_3(\mu_3\text{-S})_2]^0$ と $\text{CO}_2$ の相互作用に基づく新たな吸収帯が観測されなかったことから、活性種の寿命は極めて短時間であることが推論される。

### 5) 均一系触媒による初めての選択的シュウ酸生成

#### 5)-1 工業的製法

シュウ酸は医薬、染料などの原料として利用されているが、シュウ酸そのものよりもエステルとしての利用価値が高く、工業的にはエステルとして合成されている<sup>61)</sup>。PdCl<sub>2</sub>-Cu触媒をもちいてアルコールの存在下にCOを酸化カップリングしてシュウ酸エステルを合成する方法(10式)が1970年にUnion Oil社によって開発され、工業化されている。Pd(COOR)<sub>2</sub>の生成とその還元脱離による機構が提案されており、このシュウ酸エステルを加水分解することによって99.5%以上の純度でシュウ酸を得

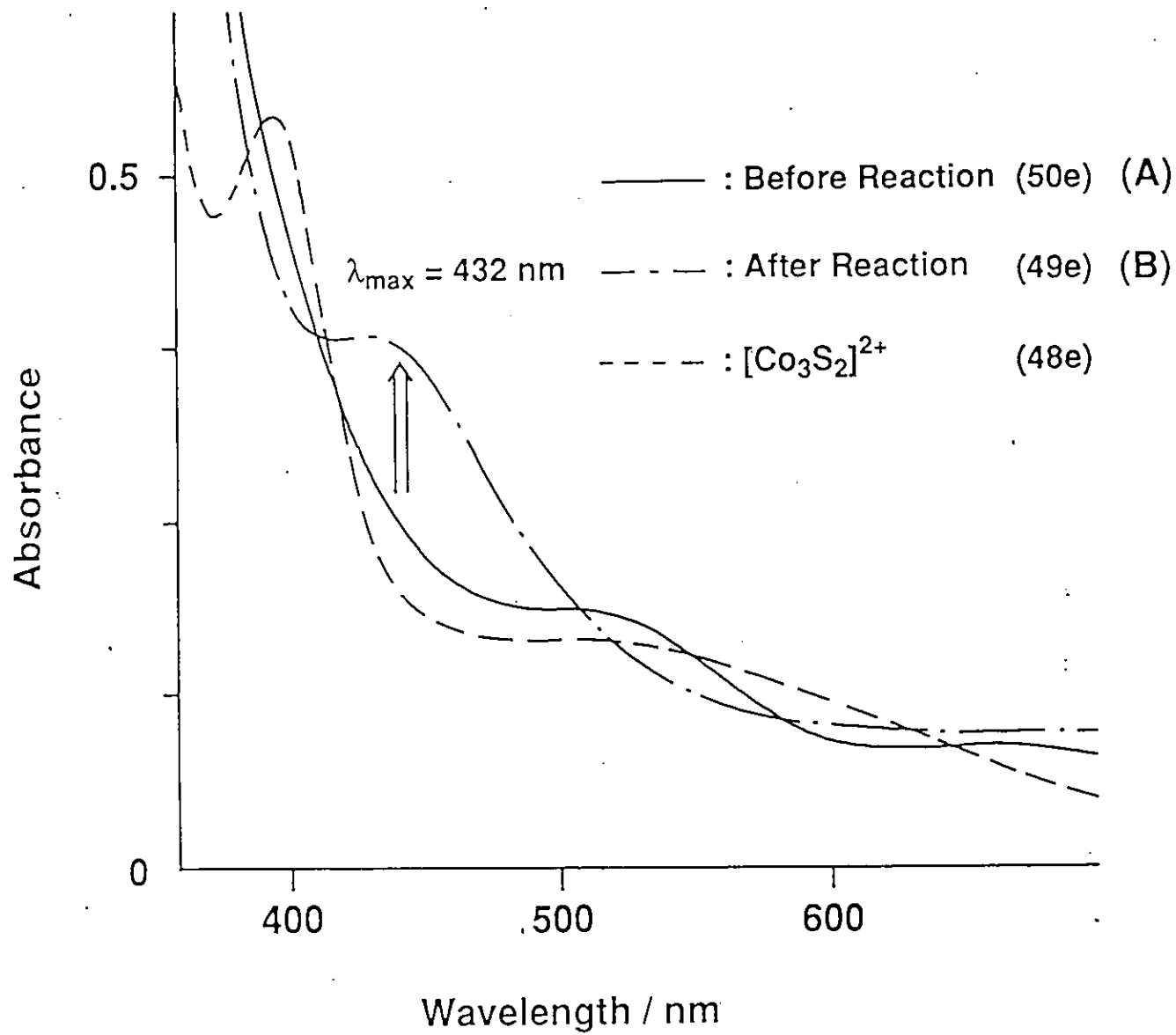
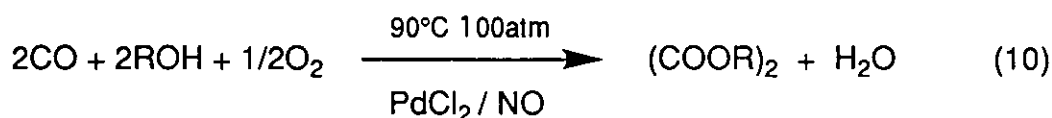


図9  $[(\text{CoCp}')_3(\mu_3\text{-S})_2]^+$ の $\text{CO}_2$ 下でのUVスペクトル

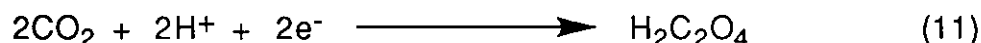
ることができるとされている。



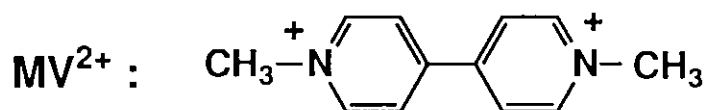
### 5)-2 初めてのシュウ酸生成

一方、これまでに金属錯体を触媒とする電気化学的CO<sub>2</sub>還元反応におけるシュウ酸生成の報告はほとんどない。パラジウムあるいは銀のオクタエチルポルフィリン錯体が、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>中、-1.50 V (vs. Ag wire)での電気化学的CO<sub>2</sub>還元反応においてシュウ酸生成に対して活性である<sup>62)</sup>ことが述べられているが、その選択性や電流効率などについては明らかにされず、詳細は不明である。

したがって、本研究の成果は均一系金属錯体触媒による初めての選択的シュウ酸生成反応である。さらに、(11式)に示すように水中(pH = 0, 25度)でのH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の標準酸化還元電位が-0.475 V(vs. NHE)であること<sup>63)</sup>を考慮すると、Redoxを考慮した触媒分子設計の立場からは、-0.70 Vで調製した[(CoCp')<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>]<sup>0</sup>によるシュウ酸生成反応は熱力学的にも注目に値する。



### 6) メチルビオロゲン(MV+)を電子供与源とするシュウ酸生成サイクル



[(CoCp')<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>の2電子還元体は-0.37 Vという極めて正側の電位で生成する。MV<sup>2+/+</sup>の酸化還元電位は-0.39 Vであることから、[(CoCp')<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>を MV<sup>+</sup>で2電子還元することができると考えられる。そこで、電気化学的な電子供給法に換えて、MV<sup>+</sup>を電子源とする触媒的シュウ酸生成サイクルの検討を行った。クラスター

の10倍量( $1.0 \times 10^{-4}$  mol)のMV<sup>+</sup>のCH<sub>3</sub>CN溶液を電気化学的に調整し、 $[(\text{CoCp}')_3(\mu_3\text{-S})_2]^+(5.0 \times 10^{-6}$  mol)を加えてCO<sub>2</sub>雰囲気下で24時間攪拌した。反応後、(8式)に従ってクラスターの1.6倍量のシュウ酸が生成したことが判明した。以上の事実から、本研究におけるシュウ酸生成は、電極吸着種によるのではなく、溶液中の $[(\text{CoCp}')_3(\mu_3\text{-S})_2]^0$ による均一系触媒反応であることが確かめられた。



## 3-4 第3章のまとめ

本章では $\text{Co}_3\text{S}_2$ 骨格をもつ金属硫黄クラスターが電気化学的 $\text{CO}_2$ 還元反応において $\text{CO}_2$ の還元的不均化反応(3式)を伴わず選択的シュウ酸生成(4式)触媒として有効であることを明らかにした。しかし、電解IRスペクトルの測定からは、 $[(\text{CoCp}')_3(\mu_3\text{-S})_2]^0$ と $\text{CO}_2$ の相互作用に基づく新たな吸収帯が観測されないことから、活性種の寿命は極めて短時間であることが推論される。

## 第4章

[(RhCp\*)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>の還元体と  
CO<sub>2</sub>との1 : 2付加体形成<sup>64)</sup>

## 4-1 緒言

第4章では、 $[(\text{RhCp}^*)_3(\mu_3\text{-S})_2]^0$ と $\text{CO}_2$ の相互作用に関する直接的な証拠が得られたことについて述べる。

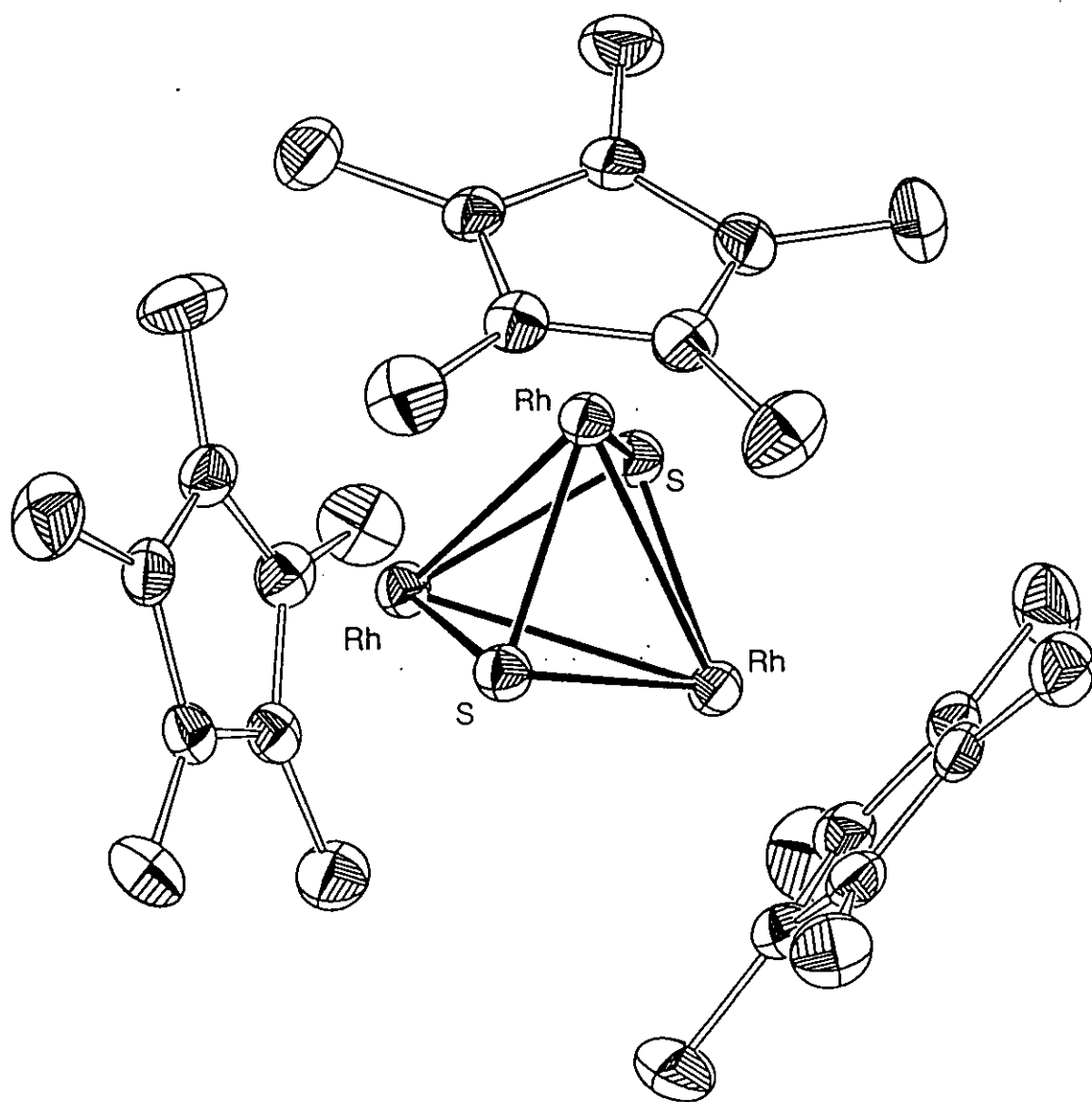
前章では $[(\text{CoCp}')_3(\mu_3\text{-S})_2]^0$ と $\text{CO}_2$ の相互作用を電解IRで観測することができなかった。一方、 $[(\text{CoCp}')_3(\mu_3\text{-S})_2]^{2+}$ の同族クラスター、ロジウム三核錯体 $[(\text{RhCp}^*)_3(\mu_3\text{-S})_2]^{2+}$ は $\text{Rh}_3\text{S}_2$ 骨格<sup>42)</sup>(図10)が $\text{Co}_3\text{S}_2$ 骨格に比べて金属-金属距離で12%も大きく、 $\text{CO}_2$ との相互作用の程度が $[(\text{CoCp}')_3(\mu_3\text{-S})_2]^{2+}$ の場合とは異なることが予想される。 $\text{CO}_2$ 飽和 $\text{CH}_3\text{CN}$ 中、 $[(\text{RhCp}^*)_3(\mu_3\text{-S})_2]^{2+}$ を触媒として-1.50 V (vs. Ag/AgCl)で、 $\text{LiBF}_4$ の存在下、定電位電解すると選択的にシュウ酸が生成した。電解IRセルを使用したシュウ酸生成の活性種のIRスペクトルにおいて、二つの $\nu(\text{CO}_2)$ 吸収帯が観測されたことから、 $[(\text{RhCp}^*)_3(\mu_3\text{-S})_2]^0$ 上で少なくとも2分子の $\text{CO}_2$ が活性化を受けていることが示唆された。それらのカップリング反応によりシュウ酸が生成するものと推測される。

## 4-2 実験

すべての反応と操作はSchlenkテクニックを用いて $\text{N}_2$ あるいは $\text{CO}_2$ 雰囲気下でおこなった。 $\text{CO}_2$ は活性化銅とモレキュラーシーブ13Xを充填したカラムを通して水と酸素を除いた。 $\text{CH}_3\text{CN}$ と $\text{CD}_3\text{CN}$ は水素化カルシウム上で蒸留した。反応には、文献<sup>42)</sup>に従って合成した $[(\text{RhCp}^*)_3(\mu_3\text{-S})_2]^{2+}$ を使用した。 $\text{Ba}^{13}\text{CO}_3$ は日本酸素株式会社より購入した。

## 1) 電気化学的測定

- a) サイクリックボルタモグラム 2-2参照
- b) 定電位電解 2-2参照
- c) 電解IRスペクトル 2-2参照



T. Nishioka and K. Isobe, *Chem. Lett.*, 1994, 1661.

図 10  $[(\text{RhCp}^*)_3(\mu_3\text{-S})_2]^{2+}$  の結晶構造

2) シュウ酸の同定 2-2、2-3参照

3)  $^{13}\text{CO}_2$ の発生

$^{13}\text{CO}_2$ は次式にしたがって発生させ、Cold TrapにてDry Iceとして捕集した。



4) 活性化 $\text{CO}_2$ におけるOCO角の角度の計算

IRスペクトルの測定において、 $^{13}\text{CO}_2$ を用いた同位体実験を次の2つの目的で行った。

(1)  $\text{CO}_2$ 由来のピークの同定。

(2)  $\text{CO}_2$ 分子への電子の移動度の目安となるOCO角の角度の算出。

金属上で活性化された $\text{CO}_2$ のOCO角の角度と、金属から $\text{CO}_2$ への電子移動の程度は一定の相関関係があると考えられる。実験で求められた逆対称伸縮振動 $\nu_3(\text{CO}_2)$ の波数より「3原子分子 $\text{XY}_2$ のなす角度( $2\alpha/^\circ$ )と逆対称伸縮振動( $\nu_3/\text{cm}^{-1}$ )の関係式」(13式)<sup>65)</sup>を用いてOCO角の角度を見積もった。ここで  $M_x$  は原子Xの原子量を、Affix  $i$  は同位体であることを表す。OCO角の角度の相違は $\text{CO}_2$ 骨格上の電子密度の差を反映していると予想されることから、OCO角の角度の異なる2つの $\text{CO}_2$ 分子はクラスター上での活性化の程度が異なると考えられる。

$$\left( \frac{\nu_3^i}{\nu_3} \right)^2 = \frac{M_x}{M_x^i} \left( \frac{M_x^i + 2 M_y \sin^2 \alpha}{M_x + 2 M_y \sin^2 \alpha} \right) \quad (13)$$

#### 4-3 結果と考察

1) サイクリックボルタモグラム

$\text{N}_2$  雰囲気下  $\text{CH}_3\text{CN}$  中における  $[(\text{RhCp}^*)_3(\mu_3\text{-S})_2](\text{BPh}_4)_2$  の CV は

$[(\text{RhCp}^*)_3(\mu_3\text{-S})_2]^{2+/+}$ 、 $[(\text{RhCp}^*)_3(\mu_3\text{-S})_2]^{+/0}$ に相当する2つの可逆な酸化還元波をそれぞれ $E_{1/2} = -0.52$ 、 $-0.91$  V (vs. Ag/AgCl) に示す(図1 1)。この溶液に $\text{CO}_2$ を吹き込むと、CVにおいて $-1.20$  Vより負側の電位で還元電流がわずかに増加したが、 $20^\circ\text{C}$ では錯体のCVに $\text{N}_2$ 下と $\text{CO}_2$ 下で本質的な差は観測できなかった。そこで、 $-5^\circ\text{C}$ での $\text{N}_2$ および $\text{CO}_2$ 雰囲気下、電極電位 $-1.50$  Vを3分間保持し作用電極近傍の $[(\text{RhCp}^*)_3(\mu_3\text{-S})_2]^{2+}$ を $[(\text{RhCp}^*)_3(\mu_3\text{-S})_2]^{0/}$ に還元、蓄積した後、そこから正側に掃引速度 $0.1$  V/sでCVを測定した(図1 2)。 $\text{N}_2$ 下では新たな酸化還元波は観測されないが、 $\text{CO}_2$ 気流下では $-0.87$  Vの $[(\text{RhCp}^*)_3(\mu_3\text{-S})_2]^{0/+}$ 酸化還元対の酸化ピーク電流の減少にともなって、新しい酸化波が $-0.73$  Vに出現した。したがって、 $-0.73$  Vの酸化波は $[(\text{RhCp}^*)_3(\mu_3\text{-S})_2]^{2+}$ の2電子還元体と $\text{CO}_2$ との付加体のものと推論される。

## 2) 定電位電解

$\text{CO}_2$ 雰囲気下、 $[(\text{RhCp}^*)_3(\mu_3\text{-S})_2](\text{BPh}_4)_2$  ( $15 \mu\text{mol}$ ) と $\text{LiBF}_4$  ( $1.5 \text{ mmol}$ ) を含む $\text{CH}_3\text{CN}$ 溶液( $15 \text{ cm}^3$ )の $-1.50$  Vでの定電位電解をグラッシーカーボン板( $1.0 \times 1.5 \text{ cm}^2$ )を作用電極として行くと電流効率60%で選択的に $\text{Li}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ の白色沈殿が得られた。電解中、気相に $\text{CO}$ はまったく検出されなかった。60C通電後、電解液を空気中で再酸化すると $\text{CH}_3\text{CN}$ 中の $[(\text{RhCp}^*)_3(\mu_3\text{-S})_2]^{2+}$ による $\lambda_{\text{max}} = 402 \text{ nm}$ の吸収帯がほとんど再生した(図1 3)。したがって $[(\text{RhCp}^*)_3(\mu_3\text{-S})_2]^{2+}$ は、(式4)に示す電気化学的 $\text{CO}_2$ 還元反応中に分解反応を起こすことなく安定に触媒として機能することが示された。

$E^\circ(\text{CO}_2 / \text{CO}_2^-) = -2.21 \text{ V}^7)$ から予想されるように、 $\text{CH}_3\text{CN}$ 中、 $-1.50$  Vでは電極から $\text{CO}_2$ 、および $[(\text{RhCp}^*)_3(\mu_3\text{-S})_2]^{0/}$ から $\text{CO}_2$ への外圏型の電子移動は熱力学的に不利であると考えられる。したがって(式4)のシュウ酸生成は $\text{CO}_2$ と $[(\text{RhCp}^*)_3(\mu_3\text{-S})_2]^{0/}$ の付加体を經由する反応で進行していると結論される。

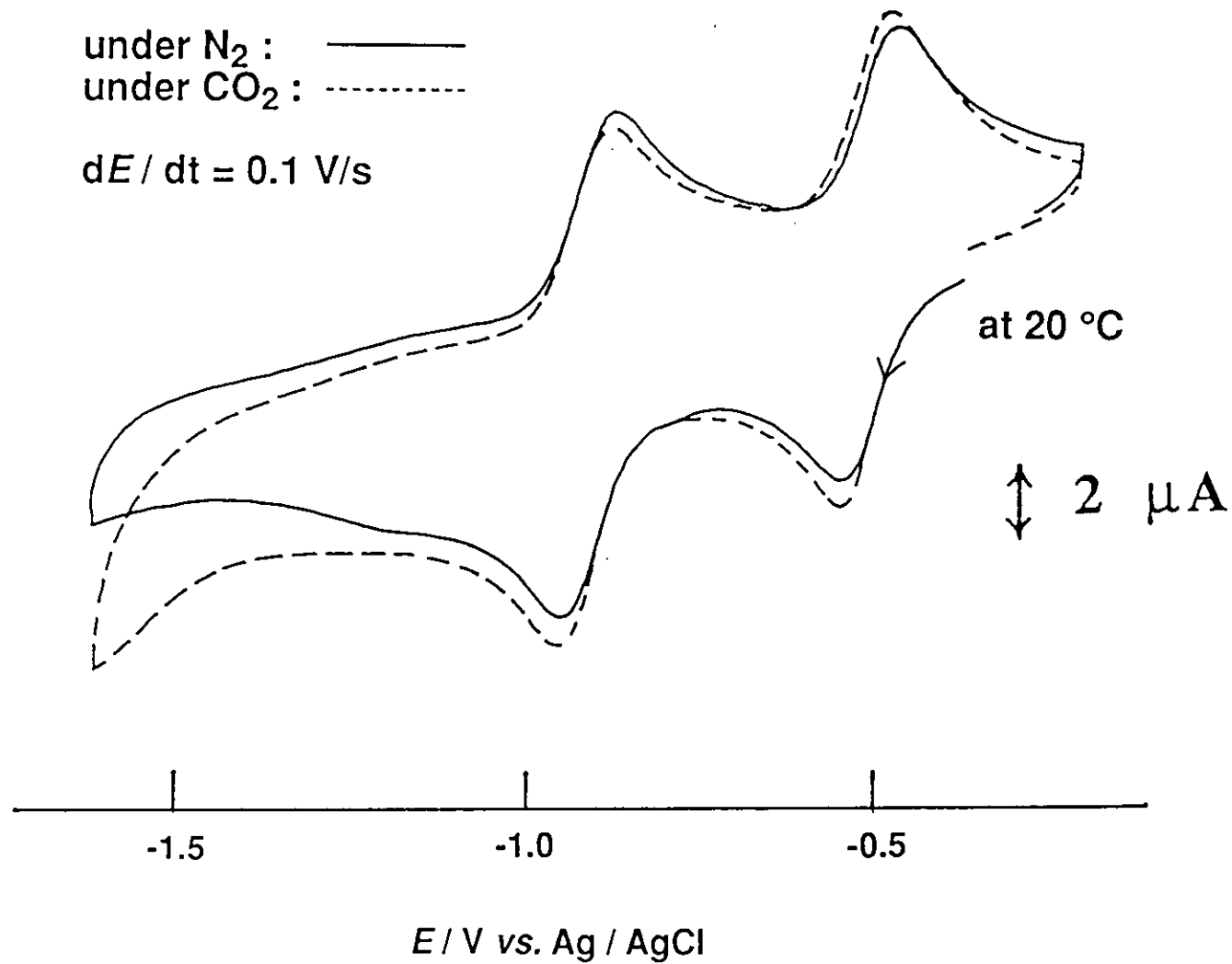


図 1 1  $[(\text{RhCp}^*)_3(\mu_3\text{-S})_2]^{2+}$  のサイクリックボルタモグラム

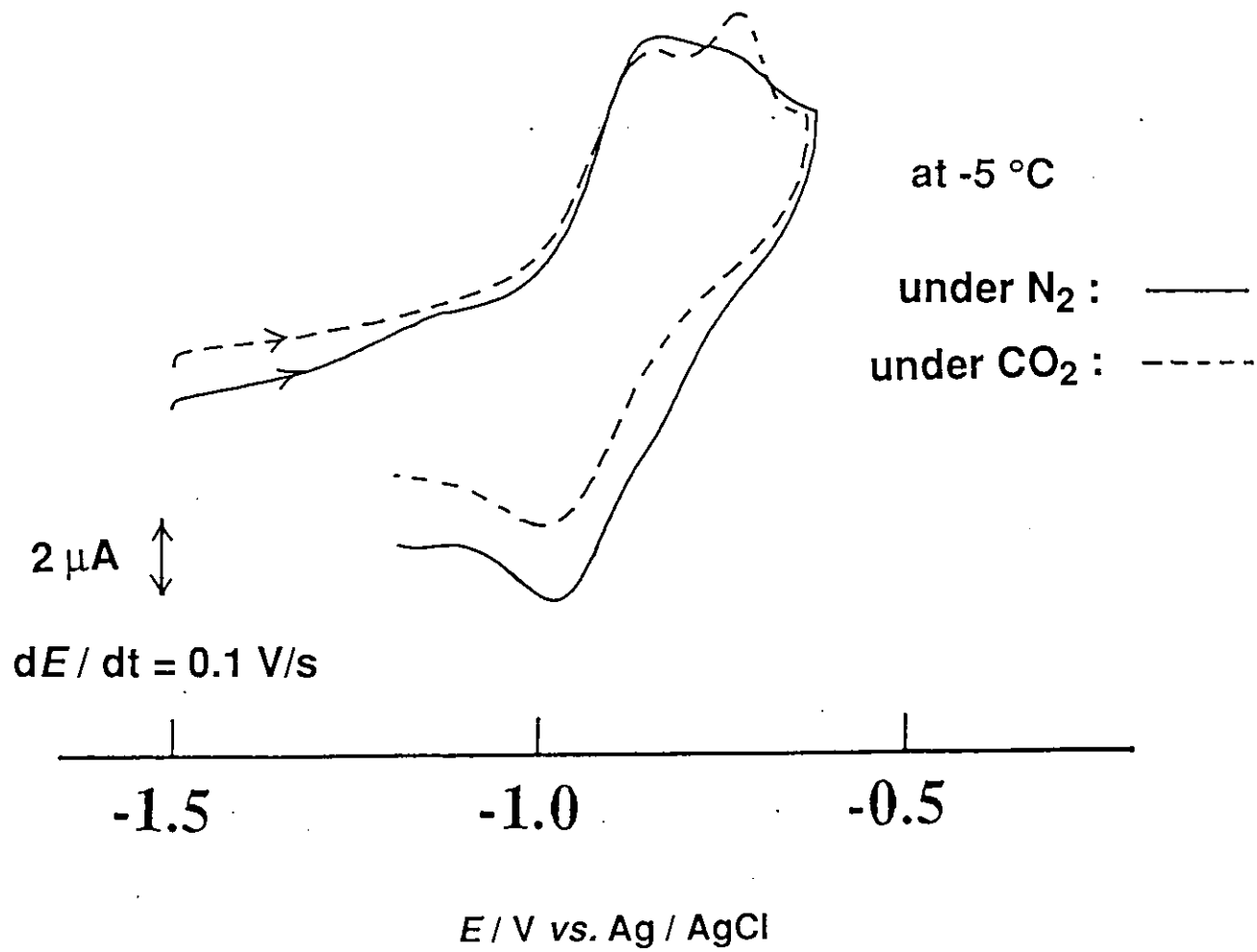
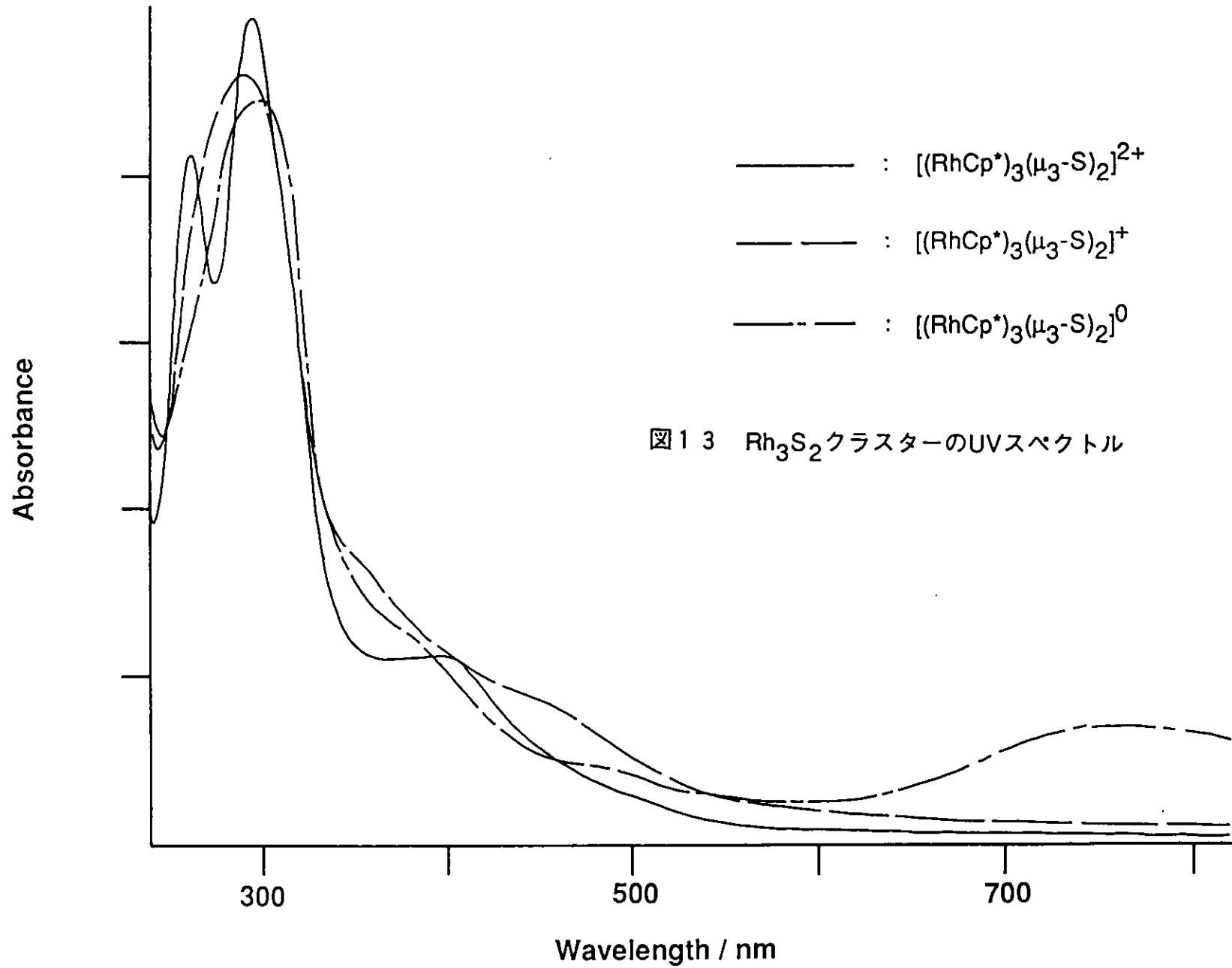


図1 2 [(RhCp\*)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>のカソード分極





## 3) 電解IRによる反応機構の推定

3)-1  $[(\text{RhCp}^*)_3(\mu_3\text{-S})_2]^0$ と $\text{CO}_2$ の1:2付加体形成

$\text{CO}_2$ 飽和 $\text{CD}_3\text{CN}$ 中で-1.50 Vの電解条件下における $[(\text{RhCp}^*)_3(\mu_3\text{-S})_2](\text{BPh}_4)_2$ の溶液赤外スペクトルを測定したところ、新しい3本の吸収帯が1680, 1633と1605  $\text{cm}^{-1}$ に徐々に出現し、それらの強度は時間と共に増大した(図14)。0Vでの再酸化操作で1680と1605  $\text{cm}^{-1}$ の吸収帯は完全に消滅したが、シュウ酸塩に帰属される1633  $\text{cm}^{-1}$ の吸収帯は再酸化後も変化しなかった。以上の結果は1680と1605  $\text{cm}^{-1}$ の2つの吸収帯は、 $[(\text{RhCp}^*)_3(\mu_3\text{-S})_2]^0$ に結合した少なくとも2分子の $\text{CO}_2$ に由来することを示している。そこで、同位体 $^{13}\text{CO}_2$ を用いて定電位電解条件下(-1.50V)で溶液の赤外スペクトルを測定すると、配位 $\text{CO}_2$ に起因するこれらの吸収帯が40 $\text{cm}^{-1}$ 程度低波数側にシフトする以外は、 $^{12}\text{CO}_2$ の場合と全く同じ傾向が得られた(図15)。

$[(\text{RhCp}^*)_3(\mu_3\text{-S})_2]^{2+}$ のX線結晶構造解析<sup>42)</sup>によると3つそれぞれのRh原子は $\text{Cp}^*$ , 2つのRh, そして架橋硫黄に結合しており、 $\text{CO}_2$ のRh原子への求電子付加反応は立体的に困難であると考えられる。一方、一般に、 $\text{M}_3\text{S}_2$ タイプの金属クラスター錯体では、そのLUMOが金属-金属の反結合軌道であるために還元に伴って一つの金属-金属結合が開裂しやすいことが知られている<sup>41)</sup>。 $[(\text{RhCp}^*)_3(\mu_3\text{-S})_2]^{2+}$ においても2電子還元に伴って結合開裂などの構造変化が予想される。事実、次章で触媒能を検討するイリジウム三核錯体 $[(\text{IrCp}^*)_3(\mu_3\text{-S})_2]^{2+}$ においても2電子還元を受けると一つの金属-金属結合が開裂することが最近報告された<sup>43)</sup>。

$\text{CO}_2$ 雰囲気下の $[(\text{RhCp}^*)_3(\mu_3\text{-S})_2]^0$ の赤外吸収スペクトルにおいて2本の $\nu(\text{CO}_2)$ が観測されたことから、 $\text{CO}_2$ と $[(\text{RhCp}^*)_3(\mu_3\text{-S})_2]^0$ との反応は以下のように推論される。

もし、 $[(\text{RhCp}^*)_3(\mu_3\text{-S})_2]^0$ においても $[(\text{IrCp}^*)_3(\mu_3\text{-S})_2]^0$ と同様に金属-金属(Rh-Rh)結合が開裂すると仮定すると、生じた配位不飽和な二つのRh原子は2分子の $\text{CO}_2$ の求電子的な攻撃を受けて1:2付加体を形成すると思われる。一方、Rh-Rh結合では

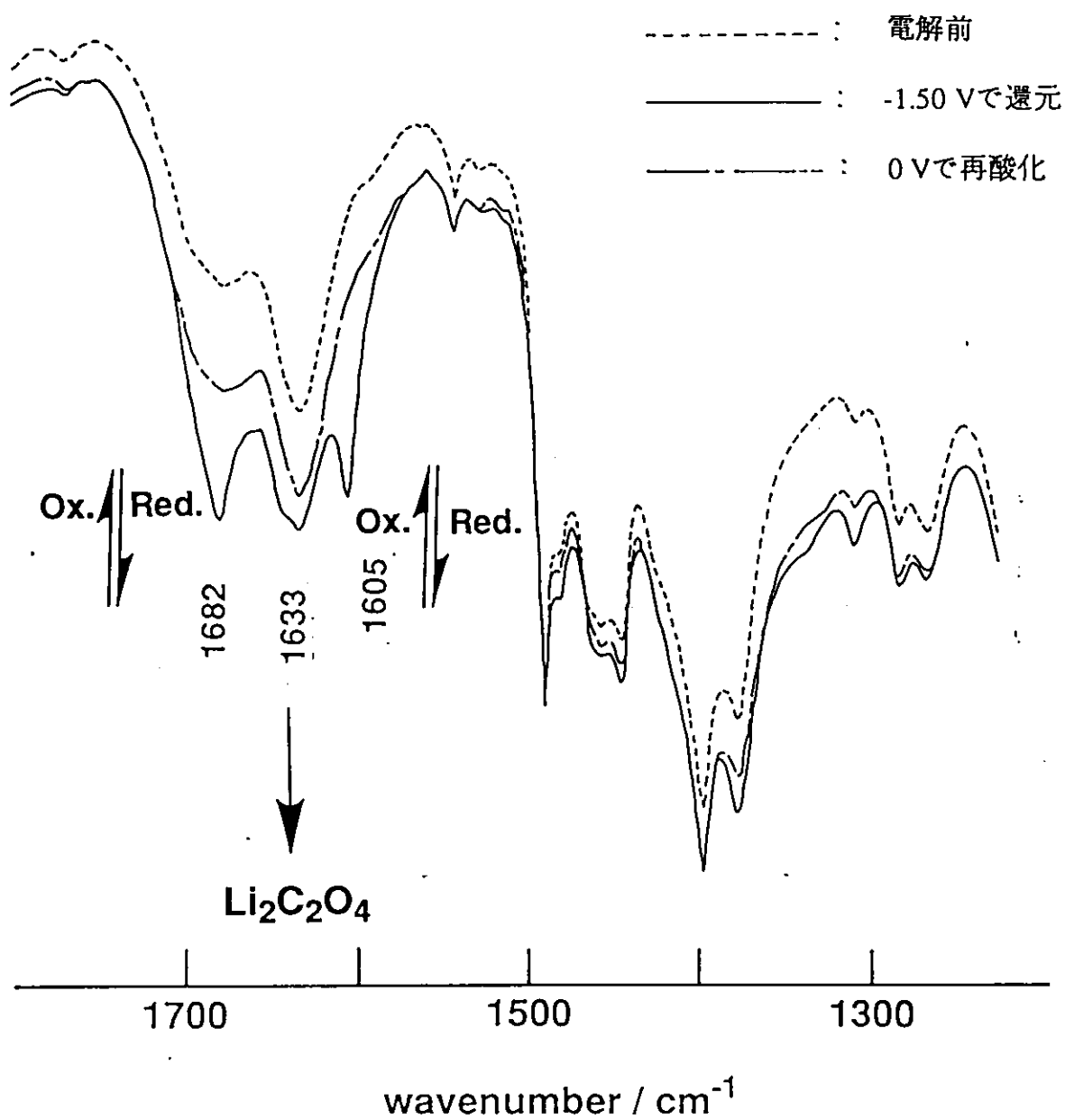


図14  $^{12}\text{CO}_2$  雰囲気下での  $[(\text{RhCp}^*)_3(\mu_3\text{-S})_2](\text{BPh}_4)_2$  の電解IRスペクトル (-1.50 Vで還元、0 Vで再酸化)

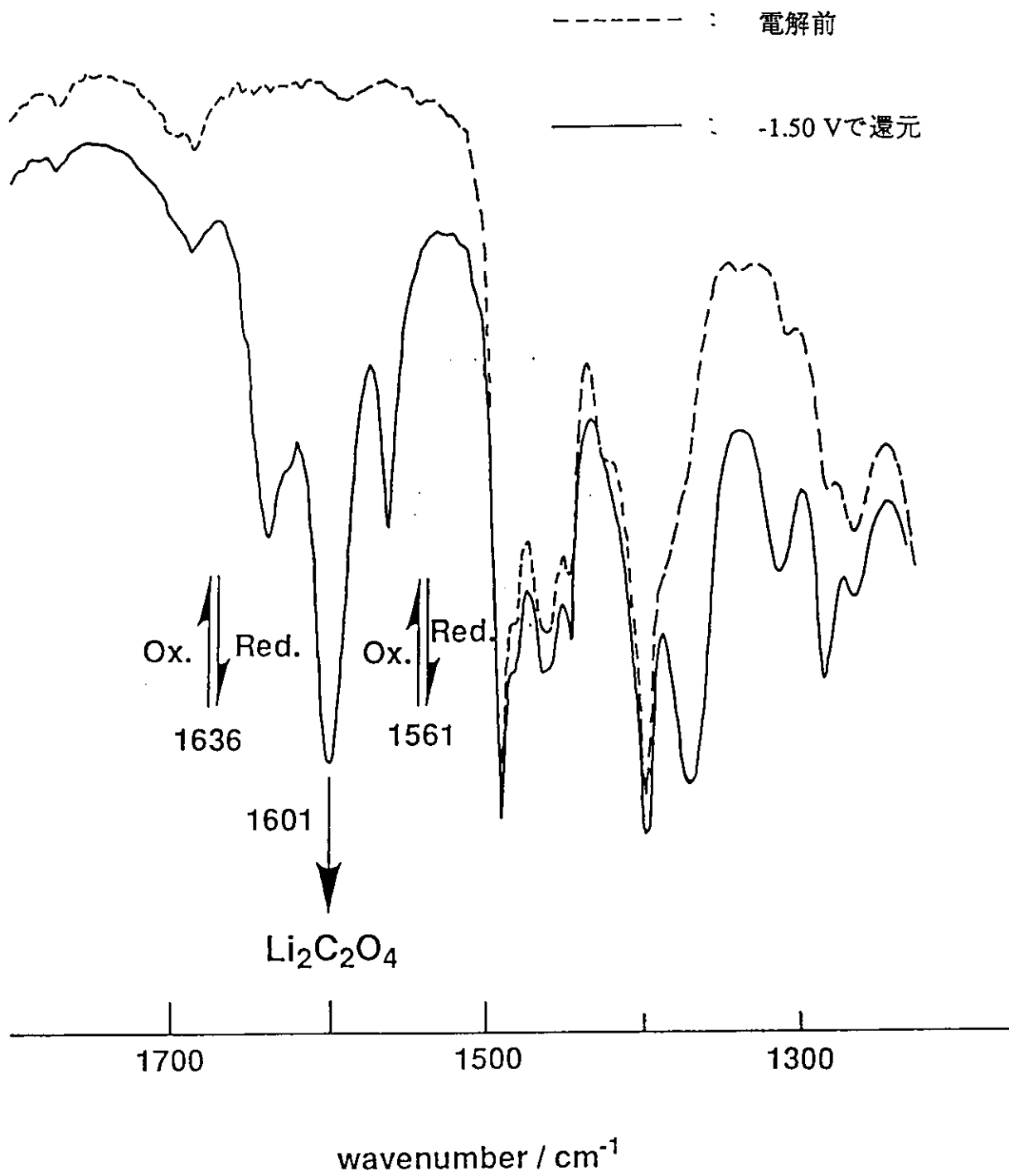


図15  $^{13}\text{CO}_2$ 雰囲気下での $[(\text{RhCp}^*)_3(\mu_3\text{-S})_2](\text{BPh}_4)_2$   
 の電解IRスペクトル (-1.50 Vで還元)

なく、Rh-S結合の一つが2電子還元に伴って弱められ開裂し<sup>66)</sup>、2分子のCO<sub>2</sub>がそれぞれSとRhに結合した形の1:2付加体も形成可能と思われる。したがって、[(RhCp\*)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>]<sup>0</sup>による触媒的なシュウ酸生成反応は、[(RhCp\*)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>]<sup>0</sup>の構造変化に伴って生じた二つの活性点[Rh、Rh]、あるいは[Rh、S]において捕捉された、2分子のCO<sub>2</sub>のカップリング反応により進行すると考えられる。

### 3)-2 電子密度の異なる2分子のCO<sub>2</sub>

電解IRスペクトルの実験で得られた[(RhCp\*)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>]<sup>0</sup>に結合した<sup>12</sup>CO<sub>2</sub>と<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>の示すν<sub>3</sub>(<sup>12</sup>CO<sub>2</sub>)、ν<sub>3</sub>(<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>)の値から、低波数側、高波数側の吸収ピークを与えるCO<sub>2</sub>のOCO角の角度を(13式)を用いて計算すると、それぞれ132°、157°となった(表2)。一電子還元体のCO<sub>2</sub><sup>-</sup>のOCO角が135°であること、ならびにCO<sub>2</sub>骨格に2電子が局在していると考えられるRu-η<sup>1</sup>-CO<sub>2</sub>錯体のOCO角が120°であることを考慮すると、[(RhCp\*)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>]<sup>0</sup>に結合した2つのCO<sub>2</sub>骨格の電子密度はかなり異なることが予想される。このことは、低波数側に観測されるν<sub>3</sub>(CO<sub>2</sub>)を与える配位CO<sub>2</sub>の方が、還元の進んだ状態にあることを示唆している。この結果は、C=O結合距離がCO<sub>2</sub>の1.16Åに比べてCO<sub>2</sub><sup>-</sup>では1.25Åまで伸びており<sup>6)</sup>、還元が進むほどν(C=O)が低波数側にシフトすると考えられることと矛盾せず、活性化されたそれぞれのCO<sub>2</sub>の性質を反映したものと考えられる。

### 4) 多核錯体、クラスター錯体によるCO<sub>2</sub>活性化

複数の反応中心を有するいくつかの多核錯体、クラスター錯体によるCO<sub>2</sub>活性化が試みられている。例えば、Cutlerらは低原子価のRuと酸素原子親和性のあるZrよりなる二核錯体において分極した金属-金属結合へのCO<sub>2</sub>挿入反応をみいだした<sup>67)</sup>。また、KubiakらはNi三核クラスターやCu二核錯体を用いた電気化学的、光化学的CO<sub>2</sub>還元反応を検討している<sup>68)69)70)71)</sup>。こうした試みにもかかわらず、非プロトン溶媒中における多核錯体、クラスター錯体を触媒とするCO<sub>2</sub>還元反応では、未だ、

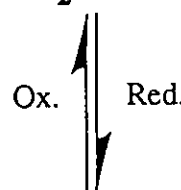
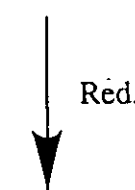
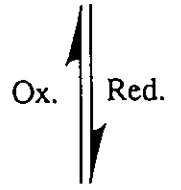
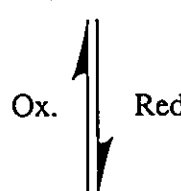
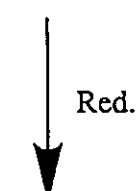
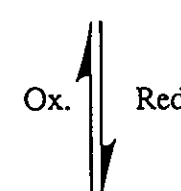
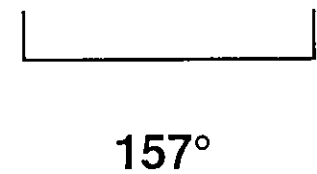
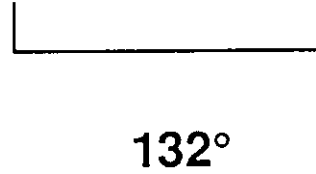
$^{12}\text{CO}_2$	$1682\text{cm}^{-1}$ $\text{CO}_2$ adduct 	$1633\text{cm}^{-1}$ Oxalate 	$1605\text{cm}^{-1}$ $\text{CO}_2$ adduct 	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content;">           Red.=Reduction            Ox.=Oxidation         </div>
$^{13}\text{CO}_2$		$1636\text{cm}^{-1}$ $\text{CO}_2$ adduct 	$1601\text{cm}^{-1}$ Oxalate 	$1561\text{cm}^{-1}$ $\text{CO}_2$ adduct 
OCO angle (estimated)	 $157^\circ$		 $132^\circ$	

表2  $[(\text{RhCp}^*)_3(\mu_3\text{-S})_2]^0$ の $\text{CO}_2$ 付加体のIR吸収と計算によるOCO角 (deg.)

CO、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>やギ酸以外の生成物は報告されていない。

## 4-4 第4章のまとめ

本章ではRh<sub>3</sub>S<sub>2</sub>クラスター [(RhCp\*)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>が電気化学的CO<sub>2</sub>還元反応において選択的シュウ酸生成(4式)触媒として有効であることや、[(RhCp\*)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>]<sup>0</sup>と2分子のCO<sub>2</sub>の1:2付加体が触媒的シュウ酸生成の中間体であることを明らかにした。推定されるシュウ酸生成反応機構を(図16)に示す。



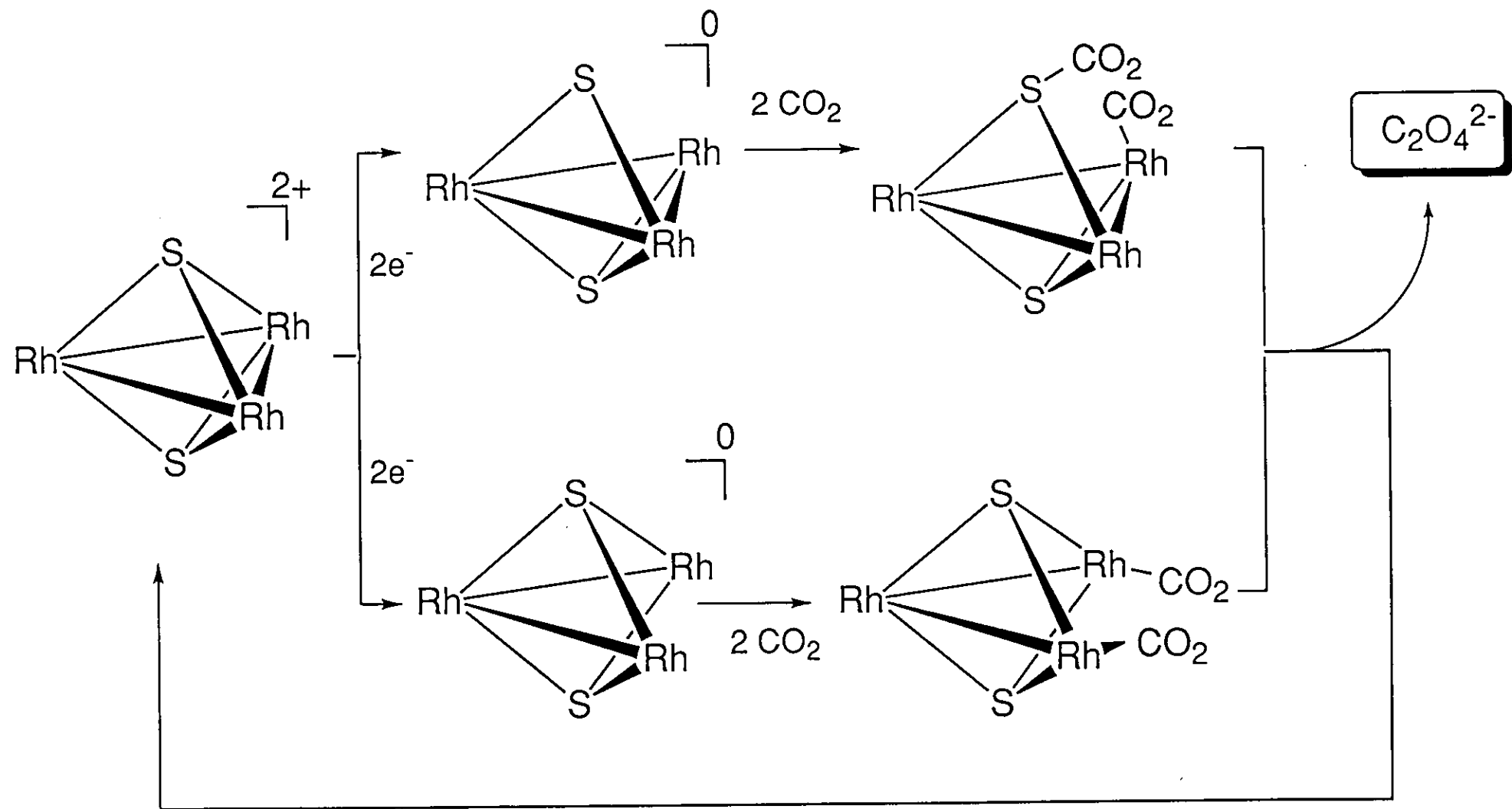


図16  $[(\text{RhCp}^*)_3(\mu_3\text{-S})_2]^{2+}$ によるシュウ酸生成の推定機構

## 第5章

$[(\text{IrCp}^*)_2(\text{IrCp}^*\text{CH}_2\text{CN})(\mu_3\text{-S})_2]^+$ を活性種  
とする、電気化学的 $\text{CO}_2$ 還元における  
シュウ酸生成機構

## 5-1 緒言

第5章では $M_3S_2$ クラスターを用いた電気化学的 $CO_2$ 還元におけるシュウ酸生成反応の活性種と反応機構について論ずる。

前章までに、 $M_3S_2$ 骨格をもつクラスター ( $M = Co, Rh$ ) は、電気化学的 $CO_2$ 還元反応において選択的シュウ酸生成(4式)の触媒として有効であることが判明したが、 $CO_2$ の活性化部位は不明のまま残されている。類似の $M_3S_2$ 骨格はシュウ酸生成に適切な反応サイトを提供すると考えられるため、本章では $[(IrCp^*)_3(\mu_3-S)_2]^{2+42)43)}$ を触媒として電気化学的 $CO_2$ 還元反応を検討した。その結果、シュウ酸生成の活性種を単離し、構造解析を行なうことに成功した。前章までの結果と合わせて、 $M_3S_2$ クラスターの $CO_2$ 活性化機構に関する総合的な議論をおこなった。

## 5-2 実験

すべての反応と操作はSchlenkテクニックを用いて $N_2$ あるいは $CO_2$ 雰囲気下でおこなった。 $CO_2$ は活性化銅とモレキュラーシーブ13Xを充填したカラムを通して水と酸素を除いた。 $CH_3CN$ と $CD_3CN$ は水素化カルシウム上で蒸留した。反応には、文献<sup>42)</sup>に従って合成した $[(IrCp^*)_3(\mu_3-S)_2]^{2+}$ を使用した。FAB-MS(Fast Atom Bombardment Mass Spectrogram)はShimadzu/KRATOS CONCEPT 1Sを使用して、1次ビーム=7 kV (Xe)の条件で測定した。元素分析はヤナコMT-3型元素分析装置を使用して行った。元素分析、FAB-MSの測定は分子科学研究所化学試料室に依頼した。

- 1) 電気化学的測定 2-2参照
- 2) シュウ酸の同定 2-2、2-3参照
- 3)  $[(IrCp^*)_2(IrCp^*CH_2CN)(\mu_3-S)_2]^+$ の合成

$N_2$ 下、 $[(IrCp^*)_3(\mu_3-S)_2](BPh_4)_2$ の $CH_3CN$ 溶液を-1.30 Vで定電位電解し、電気化

学的に2電子還元体 $[(IrCp^*)_3(\mu_3-S)_2]^0$ を調製した。これに $CO_2$ を導入し、還元体と反応させた。反応完結後、 $CO_2$ 気流で溶媒を蒸発させ、茶褐色の残渣を得た。ここから $CH_2Cl_2$ で抽出した反応混合物をアルミナカラムクロマトグラフィーにかけ、 $CH_2Cl_2$ - $CH_3CN$ を溶離液として $[(IrCp^*)_2(IrCp^*CH_2CN)(\mu_3-S)_2](BPh_4)$ を分離精製した。収率44%

---

IR (KBr, $cm^{-1}$ )	2238 (ニトリルの $C\equiv N$ 三重結合)
FAB-MS (m/z)	1087 ( $[(IrCp^*)_2(IrCp^*CH_2CN)(\mu_3-S)_2]$ ) 1047 ( $[(IrCp^*)_2(IrCp^*CH_2CN)(\mu_3-S)_2] - [CH_2CN]$ )
元素分析 (%)	Calcd. for $Ir_3 C_{56} H_{67} S_2 N_2 B$ (F.W. 1404.4) C, 47.82 ; H, 4.77 ; N, 0.99 Found : C, 45.35 ; H, 4.45 ; N, 0.97

---

#### 4) X線結晶構造解析

0.25 X 0.25 X 0.10 mm<sup>3</sup>の単結晶をガラスファイバーの先端に接着剤で固定し、RIGAKU AFC5R回折計を使用してX線反射データの測定を行った。分子構造の解析は、TEXSAN<sup>72)</sup>上で行った。Ir, S原子の位置は直接法 (MULTAN88) で決定した。残りの非水素原子はフーリエ合成により決定した。座標の精密化には最小二乗法を用いた。結晶学的データ、解析条件及び解析結果を(表3)に示す。最終的に決定した原子座標を(表4)に示す。

### 5-3 結果と考察

#### 5-3-1 $[(IrCp^*)_3(\mu_3-S)_2]^{2+}$ の反応

##### 1) サイクリックボルタモグラム

$N_2$ 雰囲気下、 $CH_3CN$ 中における  $[(IrCp^*)_3(\mu_3-S)_2](BPh_4)_2$  の CV は

表3 [(IrCp\*)<sub>2</sub>(IrCp\*CH<sub>2</sub>CN)(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>](BPh<sub>4</sub>) · (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>COの結晶学的データ

Formula	Ir <sub>3</sub> C <sub>59</sub> H <sub>73</sub> S <sub>2</sub> N B O
Formula Weight	1463.8
Crystal System	monoclinic
Space Group	P2 <sub>1</sub> /c
a / Å	15.994(4)
b / Å	12.302(2)
c / Å	29.589(6)
β / deg	101.15(2)
Cell Volume / Å <sup>3</sup>	5712(1)
Z	4
D calcd / g cm <sup>-3</sup>	1.702
Crystal Size / mm	0.25 X 0.25 X 0.10
Crystal Color	red
Temperature / °C	23.0
Diffractometer	Rigaku AFC5R
Radiation	MoKa (λ = 0.71069Å)
Monochromator	graphite
Scan Mode	ω-2θ
Scan Width / deg	0.63 + 0.50 tanθ
Scan Speed / deg min <sup>-1</sup>	8.0
2θ max / deg	55.0
No. of Measured Reflections	12778
No. of Unique Reflections	12372
No. of Observed Reflections (I > 3σ(I))	4053
R	0.051
Rw	0.041

表 4  $[(\text{IrCp}^*)_2(\text{IrCp}^*\text{CH}_2\text{CN})(\mu_3\text{-S})_2](\text{BPh}_4) \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ の原子座標

atom	x	y	z	$B_{eq}$
Ir(1)	0.68293(5)	0.22681(6)	0.59401(3)	3.44(2)
Ir(2)	0.77314(5)	0.43366(6)	0.60348(2)	3.25(2)
Ir(3)	0.71021(5)	0.34821(7)	0.51493(2)	3.50(2)
S(1)	0.6345(3)	0.3965(4)	0.5703(1)	3.6(1)
S(2)	0.8089(3)	0.2719(4)	0.5731(2)	3.9(1)
O(1)	1.016(2)	0.189(2)	0.3867(9)	20.5(9)
N(1)	0.542(1)	-0.124(2)	0.6438(8)	9.2(8)
C(1)	0.665(1)	0.118(2)	0.6690(7)	5.8(7)
C(2)	0.720(1)	0.080(2)	0.6345(7)	5.3(6)
C(3)	0.653(1)	0.059(2)	0.5930(6)	4.4(5)
C(4)	0.581(1)	0.120(1)	0.5942(6)	3.6(5)
C(5)	0.594(1)	0.175(2)	0.6374(6)	4.4(6)
C(6)	0.713(2)	0.194(2)	0.7068(7)	9.0(9)
C(7)	0.630(1)	0.023(2)	0.6978(7)	6.8(7)
C(8)	0.582(2)	-0.061(2)	0.6671(8)	6.6(8)
C(9)	0.805(2)	0.032(2)	0.6495(9)	10.1(9)
C(10)	0.667(2)	-0.020(2)	0.5568(8)	10.9(9)
C(11)	0.498(2)	0.114(2)	0.5598(8)	8.7(8)
C(12)	0.529(2)	0.246(2)	0.6516(7)	7.9(8)
C(13)	0.879(1)	0.474(1)	0.6568(6)	4.0(5)
C(14)	0.890(1)	0.530(2)	0.6174(6)	4.9(6)
C(15)	0.822(2)	0.602(2)	0.6066(7)	5.2(6)
C(16)	0.766(1)	0.588(2)	0.6377(7)	5.2(6)
C(17)	0.804(1)	0.508(2)	0.6704(6)	4.9(6)

表 4  $[(\text{IrCp}^*)_2(\text{IrCp}^*\text{CH}_2\text{CN})(\mu_3\text{-S})_2](\text{BPh}_4) \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ の原子座標 (続き)

atom	x	y	z	B <sub>eq</sub>
C(18)	0.943(1)	0.398(2)	0.6839(6)	6.4(7)
C(19)	0.962(2)	0.525(2)	0.5929(7)	7.6(7)
C(20)	0.801(2)	0.683(2)	0.5663(6)	7.7(8)
C(21)	0.685(2)	0.652(2)	0.6422(8)	8.7(8)
C(22)	0.773(1)	0.479(2)	0.7149(6)	5.8(6)
C(23)	0.751(2)	0.434(2)	0.4557(6)	5.1(6)
C(24)	0.766(1)	0.319(2)	0.4534(6)	4.6(6)
C(25)	0.684(1)	0.266(2)	0.4485(6)	4.8(6)
C(26)	0.616(1)	0.345(2)	0.4500(7)	5.8(7)
C(27)	0.661(2)	0.444(2)	0.4538(7)	6.6(7)
C(28)	0.820(2)	0.510(2)	0.4584(7)	9.1(8)
C(29)	0.845(1)	0.259(2)	0.4520(7)	9.9(9)
C(30)	0.657(2)	0.149(2)	0.4412(8)	11.2(10)
C(31)	0.524(2)	0.332(2)	0.4452(7)	9.9(9)
C(32)	0.623(2)	0.561(2)	0.4559(7)	9.6(9)
C(33)	0.1904(8)	0.2305(8)	0.6212(3)	5.0(5)
C(34)	0.2452(7)	0.187(1)	0.5945(4)	7.4(6)
C(35)	0.2154(9)	0.166(1)	0.5478(4)	8.5(7)
C(36)	0.131(1)	0.188(1)	0.5279(3)	8.1(7)
C(37)	0.0760(7)	0.232(1)	0.5546(4)	8.5(7)
C(38)	0.1059(7)	0.2530(10)	0.6012(4)	5.6(5)
C(39)	0.1549(6)	0.2350(7)	0.7098(3)	4.4(4)
C(40)	0.0908(7)	0.1578(7)	0.6971(3)	4.6(4)
C(41)	0.0352(6)	0.1335(9)	0.7267(3)	5.5(5)

表 4  $[(\text{IrCp}^*)_2(\text{IrCp}^*\text{CH}_2\text{CN})(\mu_3\text{-S})_2](\text{BPh}_4) \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ の原子座標 (続き)

atom	x	y	z	$B_{eq}$
C(42)	0.0438(7)	0.1864(8)	0.7690(3)	4.6(5)
C(43)	0.1079(7)	0.2637(7)	0.7818(3)	5.5(5)
C(44)	0.1634(7)	0.2880(8)	0.7522(3)	4.8(5)
C(45)	0.2540(7)	0.3899(8)	0.6762(3)	4.3(4)
C(46)	0.1933(6)	0.470(1)	0.6784(3)	5.4(5)
C(47)	0.2128(8)	0.5791(9)	0.6727(4)	6.9(6)
C(48)	0.2931(9)	0.6079(8)	0.6648(4)	6.6(6)
C(49)	0.3539(7)	0.528(1)	0.6626(4)	6.1(5)
C(50)	0.3343(7)	0.4187(10)	0.6683(3)	4.6(5)
C(51)	0.3116(6)	0.1797(9)	0.7009(3)	4.2(4)
C(52)	0.3737(7)	0.2202(8)	0.7367(4)	5.5(5)
C(53)	0.4375(6)	0.152(1)	0.7597(3)	7.2(6)
C(54)	0.4392(7)	0.043(1)	0.7469(4)	5.7(5)
C(55)	0.3771(9)	0.0021(8)	0.7112(4)	7.2(6)
C(56)	0.3133(7)	0.0707(10)	0.6882(3)	6.6(6)
C(57)	0.901(2)	0.129(2)	0.3411(9)	11.4(8)
C(58)	0.975(2)	0.106(3)	0.381(1)	12.2(8)
C(59)	0.989(2)	0.023(3)	0.4151(10)	12.5(8)
B(1)	0.227(1)	0.258(2)	0.6755(6)	4.0(6)



$[(IrCp^*)_3(\mu_3-S)_2]^{2+/+}$ 、 $[(IrCp^*)_3(\mu_3-S)_2]^{+/0}$ に基づく2つの可逆な酸化還元波をそれぞれ  $E_{1/2} = -0.83$  V ( $E_{cp} = -0.86$  V,  $E_{ap} = -0.80$  V) と  $-0.98$  V ( $E_{cp} = -1.01$  V,  $E_{ap} = -0.95$  V) (vs. Ag/AgCl) に示す(図17)。しかし、 $CO_2$ 雰囲気下においてもこれらのCVの酸化還元波の位置、形はほとんど $N_2$ 下での測定のものと同じであり、還元体 $[(IrCp^*)_3(\mu_3-S)_2]^0$ と $CO_2$ との明確な相互作用は観測されなかった。

## 2) 定電位電解

$CO_2$ 雰囲気下、 $[(IrCp^*)_3(\mu_3-S)_2](BPh_4)_2$  (0.5 mmol) と支持電解質 $LiBF_4$  (50 mmol) を含む黄色の $CH_3CN$ 溶液(20  $cm^3$ )をグラッシーカーボン板を作用電極として-1.30 Vで定電位電解した結果、電流効率60%で触媒的かつ選択的に $Li_2(C_2O_4)$ の白色沈殿が得られた。電解中、気相にCOは全く検出されなかった。一方、電気化学的 $CO_2$ 還元反応を中断すると溶液はオレンジ色となった。作用電極を新しい板に交換し、 $CO_2$ 下でのオレンジ溶液の定電位電解を先と同じ条件で再開すると、ほぼ同程度の活性をもってシュウ酸が生成した。さらに40C通電後の電解質溶液に空気中で希塩酸(0.1 N)を加えると、 $CH_3CN$ 中における $[(IrCp^*)_3(\mu_3-S)_2]^{2+}$ の吸収スペクトルが再生した。

## 3) 電解IRスペクトル

次に、 $[(IrCp^*)_3(\mu_3-S)_2]^{2+}$ による触媒的シュウ酸生成反応における活性中間体の観測を目的として、 $Me_4NBF_4$ を支持電解質としたこと以外は $[(RhCp^*)_3(\mu_3-S)_2]^{2+}$ の場合と同条件で電解IRスペクトルの測定を行なった。 $(Me_4N)_2C_2O_4$ の $\nu(CO_2)$ に帰属される強い吸収帯が $1633\text{cm}^{-1}$ に現れ、時間とともにその強度は増加した。しかし、その他には、 $1500\sim 1700\text{cm}^{-1}$ の領域においては、 $[(IrCp^*)_3(\mu_3-S)_2]^0$ の $CO_2$ 付加体の $\nu(CO_2)$ に帰属可能な吸収帯などは観測できなかった。

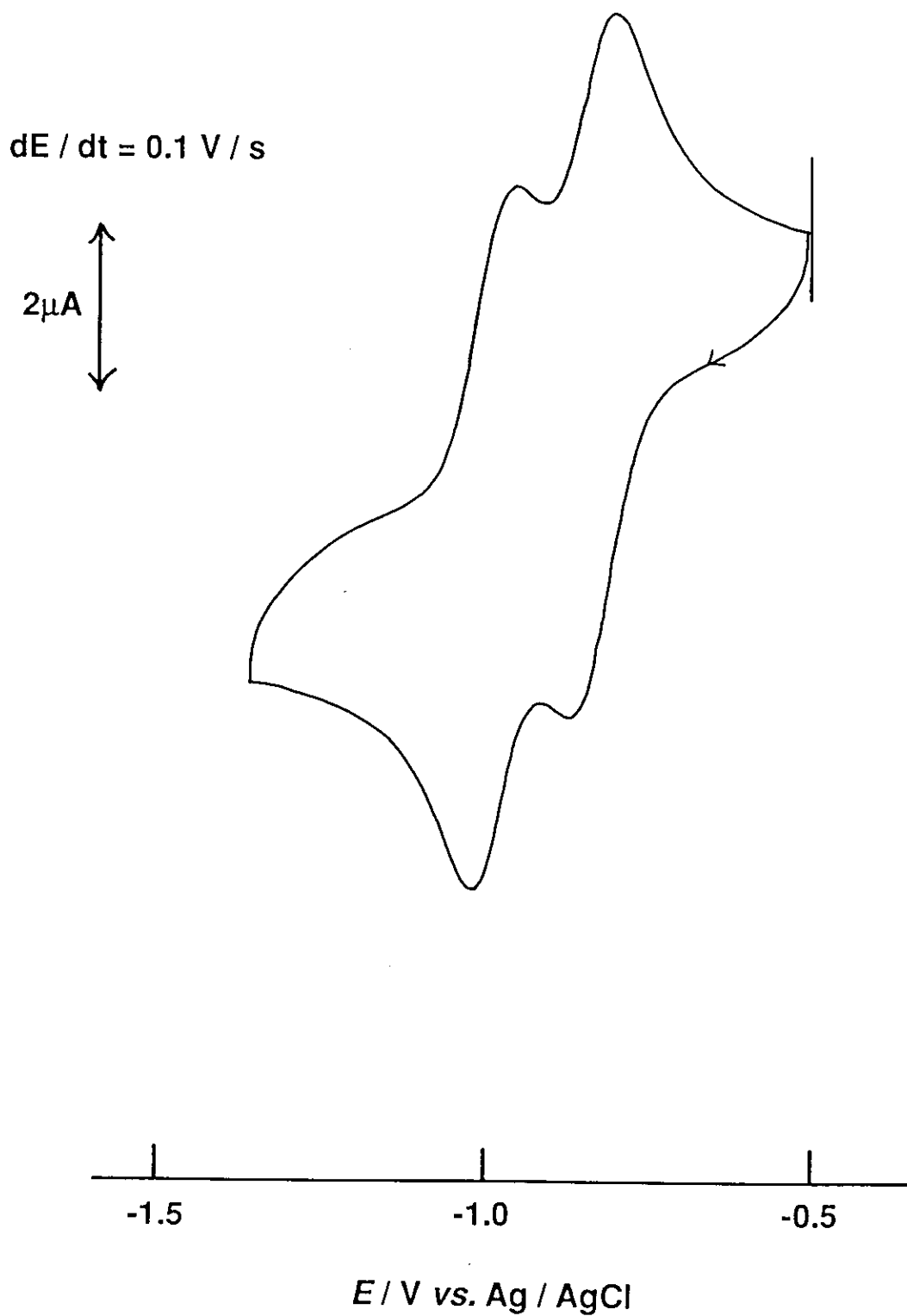


図17  $[(\text{IrCp}^*)_3(\mu_3\text{-S})_2]^{2+}$ のサイクリックボルタモグラム

4)  $[(\text{IrCp}^*)_3(\mu_3\text{-S})_2]^0$ と $\text{CO}_2$ の量論反応

支持電解質として $\text{Me}_4\text{NBF}_4$ を用いて、黄色の $[(\text{IrCp}^*)_3(\mu_3\text{-S})_2](\text{BPh}_4)_2$ を $-1.30\text{ V}$ で定電位電解し調製した $[(\text{IrCp}^*)_3(\mu_3\text{-S})_2]^0$ の青い $\text{CH}_3\text{CN}$ 溶液に $\text{CO}_2$ を吹き込むと溶液の色は速やかにオレンジに変化し(図18)、 $(\text{Me}_4\text{N})_2\text{C}_2\text{O}_4$ が錯体に対して40%の収率で無色透明の微結晶として得られた(式14)。以上の事実から、本研究におけるシュウ酸生成は均一系触媒反応であることが確かめられた。

5-3-2  $[(\text{IrCp}^*)_2(\text{IrCp}^*\text{CH}_2\text{CN})(\mu_3\text{-S})_2]^+$ の反応

## 1) X線結晶構造解析

定電位電解後のオレンジ溶液から $[(\text{IrCp}^*)_3\text{S}_2(\text{CH}_2\text{CN})](\text{BPh}_4)$ の組成を持つ赤色の化合物をアルミナカラムクロマトグラフィーにより単離した。この赤色化合物を $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-Et}_2\text{O}$ より再結晶することにより単結晶を作成し、X線結晶構造解析を行った。その結果、溶媒の $\text{CH}_3\text{CN}$ に起因すると思われる直線状の $\text{CH}_2\text{CN}$ が末端の炭素で $[(\text{IrCp}^*)_3(\mu_3\text{-S})_2]^+$ の $\text{Cp}^*$ 配位子の一つに結合し、その結果生じた $\text{Cp}^*\text{CH}_2\text{CN}$ 配位子は $\eta^4$ モードでIrに配位していることが明らかになった。通常、芳香環への $\text{CH}_2\text{CN}$ の導入は $\text{Cr}(\text{CO})_3$ など電子吸引性の基を配位させた後、求核剤 $\text{LiCH}_2\text{CN}$ を用いて行なわれていること<sup>73)</sup>を考慮すると、電気化学的 $\text{CO}_2$ 還元サイクル中に $[(\text{IrCp}^*)_2(\text{IrCp}^*\text{CH}_2\text{CN})(\mu_3\text{-S})_2]^+$ が生成したことはシュウ酸生成機構解明の点からも興味深い。

$[(\text{IrCp}^*)_2(\text{IrCp}^*\text{CH}_2\text{CN})(\mu_3\text{-S})_2]^+$ のORTEP図(図19)、ステレオ図(図20)、主な結合距離(表5)、および主な結合角(表6)を示した。

$[(\text{IrCp}^*)_2(\text{IrCp}^*\text{CH}_2\text{CN})(\mu_3\text{-S})_2]^+$ の $\text{Ir}_3\text{S}_2$ 骨格構造(図21)に関しては、一つの $\eta^5\text{-Cp}^*$ が $\eta^4\text{-Cp}^*\text{CH}_2\text{CN}$ に置き換わったことにより部分的にIr-SやIr-Ir結合の伸びがみられたが、 $[(\text{CoCp}^*)_3(\mu_3\text{-S})_2]^{2+/+0}$ の系列では1電子還元されるごとにCo-Co結合の距離が13~14%増加しているのに比べて、この場合のIr-Ir結合は3%しか増加して

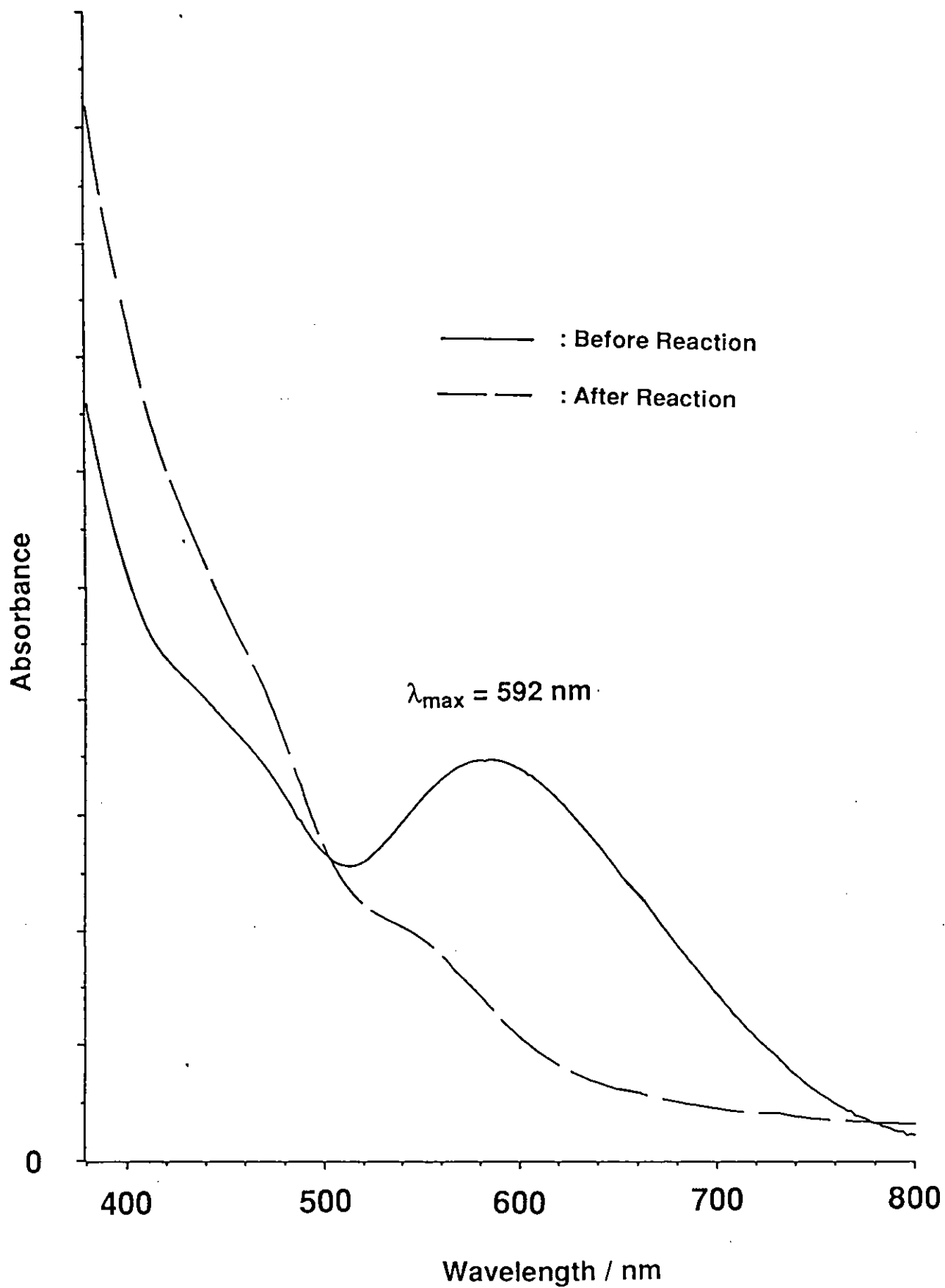


図18  $[(\text{IrCp}^*)_3(\mu_3\text{-S})_2]^0$  の  $\text{CO}_2$  雰囲気下でのUVスペクトル変化

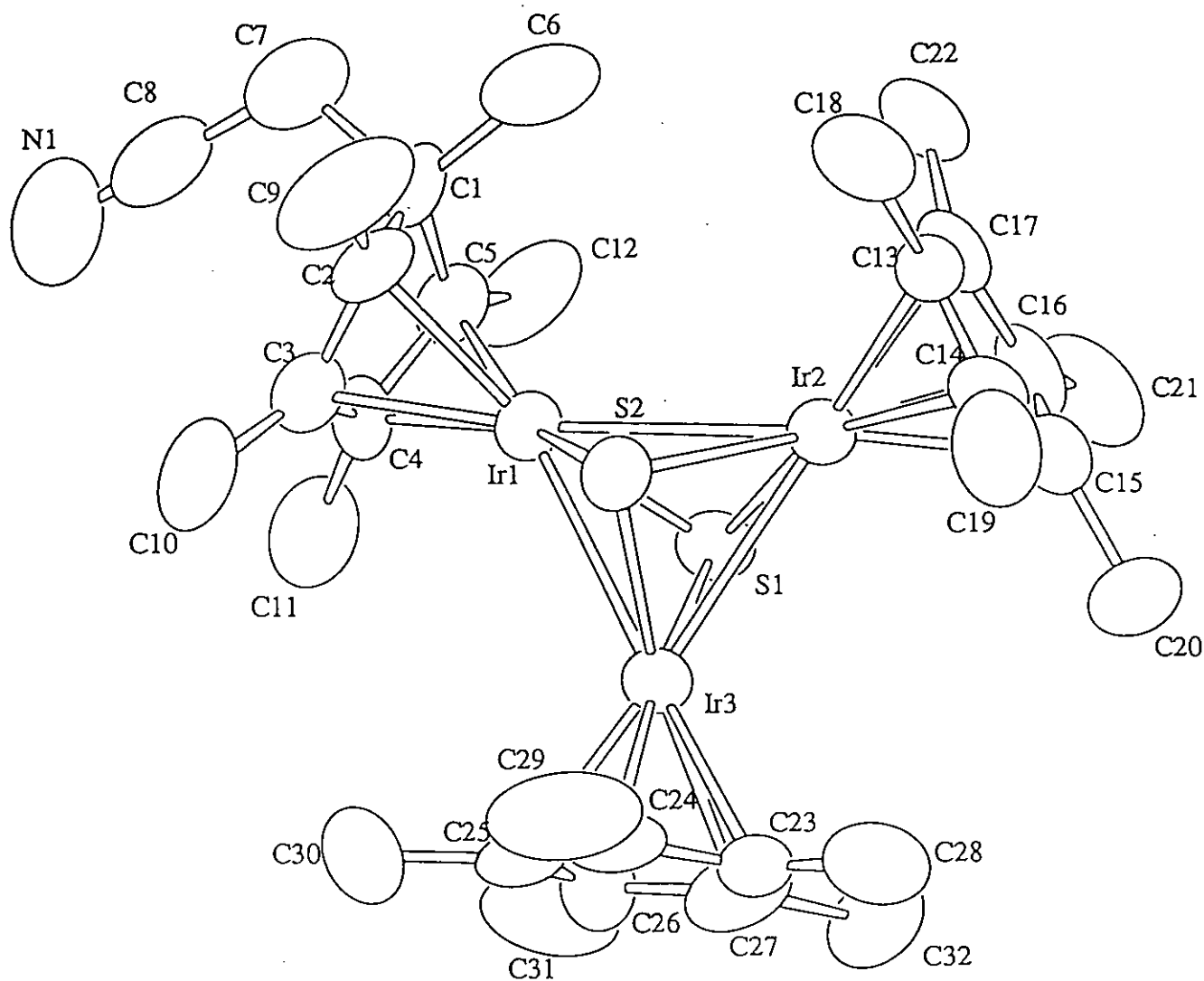


図 19  $[(\text{IrCp}^*)_2(\text{IrCp}^*\text{CH}_2\text{CN})(\mu_3\text{-S})_2]^+$  の ORTEP 図

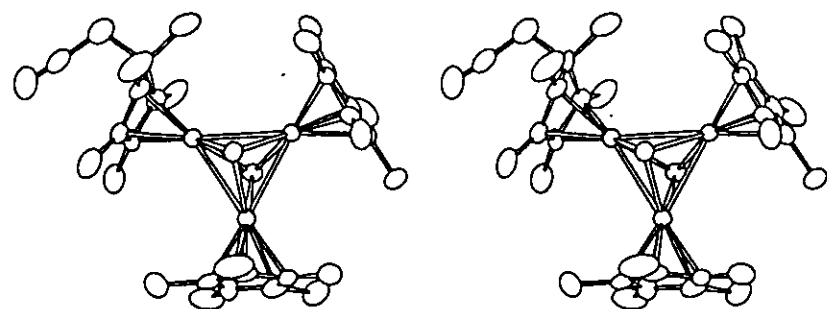


図 2 0  $[(\text{IrCp}^*)_2(\text{IrCp}^*\text{CH}_2\text{CN})(\mu_3\text{-S})_2]^+$  のステレオ図

表5 [(IrCp\*)<sub>2</sub>(IrCp\*CH<sub>2</sub>CN)(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>の主な結合距離(Å)

<u>M3S2骨格</u>			
Ir1-Ir2	2.912(2)	Ir1-Ir3	2.879(1)
Ir1-S1	2.289(5)	Ir1-S2	2.287(5)
Ir2-Ir3	2.822(1)	Ir2-S1	2.291(5)
Ir2-S2	2.300(5)	Ir3-S1	2.297(5)
Ir3-S2	2.299(4)		

---

<u>Ir1のCp*環</u>			
C1-C2	1.54(3)	C2-C3	1.49(3)
C3-C4	1.37(3)	C4-C5	1.43(3)
C5-C1	1.50(3)		
C1-C6	1.54(3)	C2-C9	1.48(3)
C3-C10	1.50(3)	C4-C11	1.51(3)
C5-C12	1.48(3)		
C1-C7	1.61(3)	C7-C8	1.49(3)
C8-N1	1.16(3)		
<u>Ir2のCp*環</u>			
C13-C14	1.39(3)	C14-C15	1.39(3)
C15-C16	1.41(3)	C16-C17	1.43(3)
C17-C13	1.39(3)		
C13-C18	1.50 3	C14-C19	1.48 3
C15-C20	1.54 3	C16-C21	1.55 3
C17-C22	1.54 3		
<u>Ir3のCp*環</u>			
C23-C24	1.44(3)	C24-C25	1.45(3)
C25-C26	1.46(3)	C26-C27	1.41(3)
C23-C27	1.43(4)		
C23-C28	1.45(4)	C24-C29	1.46(3)
C25-C30	1.51(3)	C26-C31	1.46(4)
C27-C32	1.57(4)		

表5 [(IrCp\*)<sub>2</sub>(IrCp\*CH<sub>2</sub>CN)(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>の主な結合距離(Å) (続き)

<u>Ir1-Cp*</u>			
Ir1-C2	2.18(2)	Ir1-C3	2.12(2)
Ir1-C4	2.09(2)	Ir1-C5	2.19(2)
<u>Ir2-Cp*</u>			
Ir2-C13	2.14(2)	Ir2-C14	2.18(2)
Ir2-C15	2.21(2)	Ir2-C16	2.16(2)
Ir2-C17	2.15(2)		
<u>Ir3-Cp*</u>			
Ir3-C23	2.24(2)	Ir3-C24	2.21(2)
Ir3-C25	2.18(2)	Ir3-C26	2.20(2)
Ir3-C27	2.18(2)		



表6  $[(\text{IrCp}^*)_2(\text{IrCp}^*\text{CH}_2\text{CN})(\mu_3\text{-S})_2](\text{BPh}_4) \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ の結合角(deg)

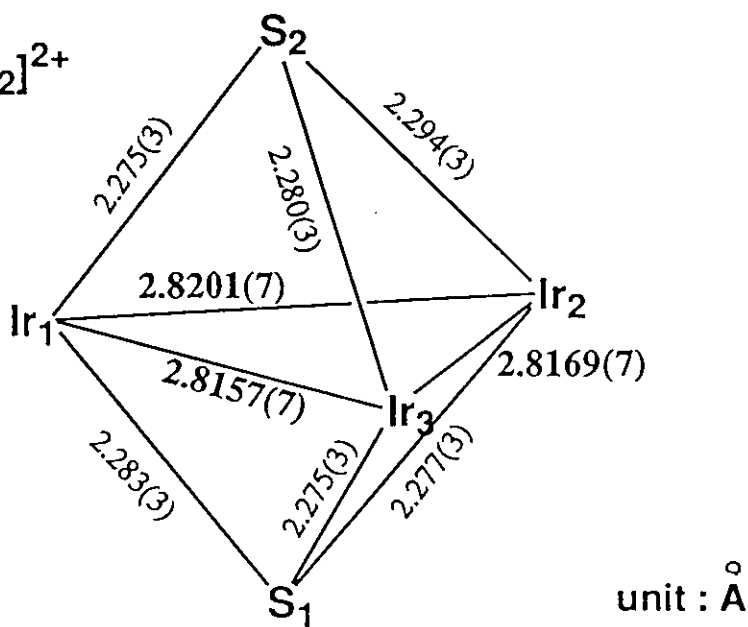
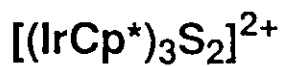
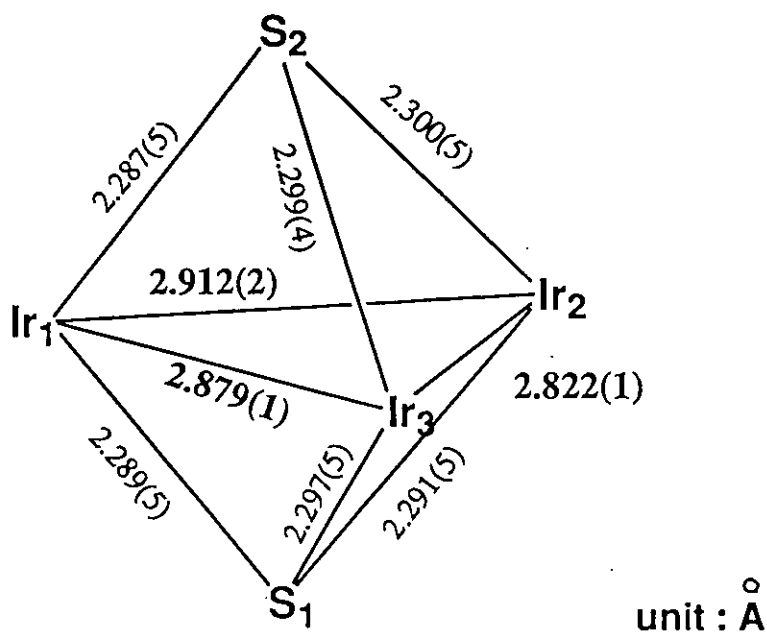
原子	原子	原子	結合角	原子	原子	原子	結合角
Ir2	Ir1	Ir3	58.32(3)	C13	Ir2	C14	37.6(7)
Ir2	Ir1	S1	50.6(1)	C13	Ir2	C15	61.9(7)
Ir2	Ir1	S2	50.8(1)	C13	Ir2	C16	63.5(7)
Ir2	Ir1	C2	126.4(5)	C13	Ir2	C17	38.0(8)
Ir2	Ir1	C3	163.7(5)	C14	Ir2	C15	37.1(8)
Ir2	Ir1	C4	157.0(5)	C14	Ir2	C16	63.6(8)
Ir2	Ir1	C5	124.4(5)	C14	Ir2	C17	63.7(8)
Ir3	Ir1	S1	51.2(1)	C15	Ir2	C16	37.6(9)
Ir3	Ir1	S2	51.3(1)	C15	Ir2	C17	62.9(8)
Ir3	Ir1	C2	143.8(6)	C16	Ir2	C17	38.7(8)
Ir3	Ir1	C3	124.3(5)	Ir1	Ir3	Ir2	61.42(3)
Ir3	Ir1	C4	124.6(5)	Ir1	Ir3	S1	51.0(1)
Ir3	Ir1	C5	147.8(5)	Ir1	Ir3	S2	50.9(1)
S1	Ir1	S2	87.7(2)	Ir1	Ir3	C23	171.8(6)
S1	Ir1	C2	164.0(6)	Ir1	Ir3	C24	137.2(6)
S1	Ir1	C3	145.2(5)	Ir1	Ir3	C25	117.4(6)
S1	Ir1	C4	110.9(5)	Ir1	Ir3	C26	121.1(6)
S1	Ir1	C5	103.1(5)	Ir1	Ir3	C27	150.4(7)
S2	Ir1	C2	101.0(6)	Ir2	Ir3	S1	52.0(1)
S2	Ir1	C3	116.3(6)	Ir2	Ir3	S2	52.2(1)
S2	Ir1	C4	151.5(5)	Ir2	Ir3	C23	116.4(5)
S2	Ir1	C5	159.4(5)	Ir2	Ir3	C24	134.3(5)
C2	Ir1	C3	40.4(7)	Ir2	Ir3	C25	169.5(6)
C2	Ir1	C4	66.8(7)	Ir2	Ir3	C26	151.4(6)
C2	Ir1	C5	64.7(8)	Ir2	Ir3	C27	125.2(6)
C3	Ir1	C4	38.0(7)	S1	Ir3	S2	87.2(2)
C3	Ir1	C5	63.4(8)	S1	Ir3	C23	135.0(6)
C4	Ir1	C5	38.9(7)	S1	Ir3	C24	169.9(5)
Ir1	Ir2	Ir3	60.26(3)	S1	Ir3	C25	136.6(6)
Ir1	Ir2	S1	50.5(1)	S1	Ir3	C26	105.1(7)
Ir1	Ir2	S2	50.4(1)	S1	Ir3	C27	107.3(7)
Ir1	Ir2	C13	125.6(5)	S2	Ir3	C23	121.1(6)
Ir1	Ir2	C14	151.9(6)	S2	Ir3	C24	102.8(5)
Ir1	Ir2	C15	170.9(6)	S2	Ir3	C25	118.3(6)
Ir1	Ir2	C16	137.9(6)	S2	Ir3	C26	154.5(6)
Ir1	Ir2	C17	118.9(6)	S2	Ir3	C27	158.4(7)
Ir3	Ir2	S1	52.1(1)	C23	Ir3	C24	37.8(8)
Ir3	Ir2	S2	52.1(1)	C23	Ir3	C25	63.1(8)
Ir3	Ir2	C13	149.5(6)	C23	Ir3	C26	65.0(8)
Ir3	Ir2	C14	121.1(5)	C23	Ir3	C27	37.7(9)
Ir3	Ir2	C15	116.6(5)	C24	Ir3	C25	38.6(8)
Ir3	Ir2	C16	136.1(5)	C24	Ir3	C26	66.1(8)
Ir3	Ir2	C17	172.3(6)	C24	Ir3	C27	62.8(9)
S1	Ir2	S2	87.3(2)	C25	Ir3	C26	39.0(9)
S1	Ir2	C13	157.7(6)	C25	Ir3	C27	61.6(8)
S1	Ir2	C14	155.7(5)	C26	Ir3	C27	37.5(9)
S1	Ir2	C15	120.5(6)	Ir1	S1	Ir2	79.0(2)
S1	Ir2	C16	104.0(6)	Ir1	S1	Ir3	77.8(2)
S1	Ir2	C17	120.8(6)	Ir2	S1	Ir3	75.9(2)
S2	Ir2	C13	105.6(5)	Ir1	S2	Ir2	78.8(2)
S2	Ir2	C14	106.0(6)	Ir1	S2	Ir3	77.8(2)
S2	Ir2	C15	135.7(6)	Ir2	S2	Ir3	75.7(2)
S2	Ir2	C16	168.6(6)	C2	C1	C5	100(1)
S2	Ir2	C17	134.2(6)	C2	C1	C6	113(1)

表6  $[(\text{IrCp}^*)_2(\text{IrCp}^*\text{CH}_2\text{CN})(\mu_3\text{-S})_2](\text{BPh}_4) \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ の結合角(deg) (続き)

原子	原子	原子	結合角	原子	原子	原子	結合角
C2	C1	C7	115(1)	Ir2	C17	C13	70(1)
C5	C1	C6	112(1)	Ir2	C17	C16	71(1)
C5	C1	C7	111(1)	Ir2	C17	C22	129(1)
C6	C1	C7	103(1)	C13	C17	C16	106(1)
Ir1	C2	C1	89(1)	C13	C17	C22	127(1)
Ir1	C2	C3	67(1)	C16	C17	C22	124(1)
Ir1	C2	C9	129(1)	Ir3	C23	C24	69(1)
C1	C2	C3	101(1)	Ir3	C23	C27	68(1)
C1	C2	C9	122(1)	Ir3	C23	C28	126(1)
C3	C2	C9	130(1)	C24	C23	C27	105(1)
Ir1	C3	C2	72(1)	C24	C23	C28	120(2)
Ir1	C3	C4	69(1)	C27	C23	C28	134(2)
Ir1	C3	C10	125(1)	Ir3	C24	C23	72(1)
C2	C3	C4	110(1)	Ir3	C24	C25	69(1)
C2	C3	C10	121(1)	Ir3	C24	C29	126(1)
C4	C3	C10	128(1)	C23	C24	C25	106(1)
Ir1	C4	C3	72(1)	C23	C24	C29	130(2)
Ir1	C4	C5	74(1)	C25	C24	C29	123(2)
Ir1	C4	C11	127(1)	Ir3	C25	C24	71(1)
C3	C4	C5	107(1)	Ir3	C25	C26	71(1)
C3	C4	C11	125(1)	Ir3	C25	C30	124(1)
C5	C4	C11	125(1)	C24	C25	C26	111(1)
Ir1	C5	C1	89(1)	C24	C25	C30	131(2)
Ir1	C5	C4	66(1)	C26	C25	C30	116(2)
Ir1	C5	C12	124(1)	Ir3	C26	C25	69(1)
C1	C5	C4	107(1)	Ir3	C26	C27	70(1)
C1	C5	C12	126(1)	Ir3	C26	C31	126(1)
C4	C5	C12	123(1)	C25	C26	C27	102(2)
C1	C7	C8	111(1)	C25	C26	C31	131(2)
N1	C8	C7	176(2)	C27	C26	C31	126(2)
Ir2	C13	C14	72(1)	Ir3	C27	C23	73(1)
Ir2	C13	C17	71(1)	Ir3	C27	C26	72(1)
Ir2	C13	C18	127(1)	Ir3	C27	C32	123(1)
C14	C13	C17	110(1)	C23	C27	C26	114(2)
C14	C13	C18	124(1)	C23	C27	C32	118(2)
C17	C13	C18	124(1)	C26	C27	C32	126(2)
Ir2	C14	C13	69(1)	O1	C58	C57	106(2)
Ir2	C14	C15	72(1)	O1	C58	C59	120(2)
Ir2	C14	C19	127(1)	C57	C58	C59	131(2)
C13	C14	C15	106(1)	C33	B1	C39	113(1)
C13	C14	C19	129(1)	C33	B1	C45	104(1)
C15	C14	C19	123(1)	C33	B1	C51	114(1)
Ir2	C15	C14	70(1)	C39	B1	C45	110(1)
Ir2	C15	C16	69(1)	C39	B1	C51	102(1)
Ir2	C15	C20	123(1)	C45	B1	C51	111(1)
C14	C15	C16	109(1)	B1	C33	C34	119(1)
C14	C15	C20	129(2)	B1	C33	C38	120(1)
C16	C15	C20	121(1)	C34	C33	C38	120.0(9)
Ir2	C16	C15	72(1)	C33	C34	C35	119(1)
Ir2	C16	C17	70(1)	C34	C35	C36	119(1)
Ir2	C16	C21	127(1)	C35	C36	C37	120.0(10)
C15	C16	C17	106(1)	C36	C37	C38	119(1)
C15	C16	C21	129(1)	C33	C38	C37	119(1)
C17	C16	C21	123(2)	B1	C39	C40	120.1(10)

表6  $[(\text{IrCp}^*)_2(\text{IrCp}^*\text{CH}_2\text{CN})(\mu_3\text{-S})_2](\text{BPh}_4) \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ の結合角(deg) (続き)

原子	原子	原子	結合角
B1	C39	C44	119(1)
C40	C39	C44	120.0(9)
C39	C40	C41	120.0(8)
C40	C41	C42	120.0(9)
C41	C42	C43	120(1)
C42	C43	C44	120.0(9)
C39	C44	C43	120.0(9)
B1	C45	C46	120(1)
B1	C45	C50	118(1)
C46	C45	C50	120.0(10)
C45	C46	C47	120(1)
C46	C47	C48	119(1)
C47	C48	C49	120(1)
C48	C49	C50	119(1)
C45	C50	C49	120(1)
B1	C51	C52	121(1)
B1	C51	C56	118(1)
C52	C51	C56	120.0(9)
C51	C52	C53	120.0(10)
C52	C53	C54	120.0(9)
C53	C54	C55	120.0(10)
C54	C55	C56	120.0(10)
C51	C56	C55	120.0(9)



Rauchfuss, et al., *J. Am. Chem. Soc.* 1994,116, 4824.

図 2 1  $\text{Ir}_3\text{S}_2$  骨格における結合距離 (Å) の比較

いないことから、 $\text{Ir}_3\text{S}_2$ 骨格はもとの48電子状態のものに近いと推論される。

一方、 $\eta^4$ 配位している $\text{Cp}^*\text{CH}_2\text{CN}$ の構造(図2 2)に注目すると、 $\eta^4$ 部分の中央のC3-C4の二重結合性が非常に大きくなっているのがわかる。他のIrに配位している $\text{Cp}^*$ 内の結合距離には特に異常はみられない。 $\text{Fe}^{74)}$ と $\text{Zr}^{75)}$ の $\eta^4$ -ブタジエン錯体の構造解析結果の比較から、金属からジエンへの逆供与性が強まるとブタジエン中央のC-Cの二重結合性が増して両端のもとの二重結合とほぼ同じ距離を示すことが報告されている。また、後周期の遷移金属との結合でも金属が低原子価のものほど、逆供与性が大きくなるとされている<sup>76)</sup>。これらのことを考慮すると、このC3-C4の二重結合性の増大は、 $\text{Ir-Cp}^*\text{CH}_2\text{CN}$ の結合においてはIrからジエンへの逆供与性が高く、Irの原子価が低下していることを示していると考えられる。

このようなIrの配位不飽和性の増加と骨格の歪みによる空間の増大で、 $[(\text{IrCp}^*)_2(\text{IrCp}^*\text{CH}_2\text{CN})(\mu_3\text{-S})_2]^+$ では $[\text{Ir}, \text{Ir}]$ 、あるいは $[\text{Ir}, \text{S}]$ への2分子の $\text{CO}_2$ の求電子的な攻撃が可能と考えられる。したがって、 $[(\text{IrCp}^*)_3(\mu_3\text{-S})_2]^{2+}$ を触媒とする-1.50 Vでの電気化学的 $\text{CO}_2$ 還元反応では $[(\text{IrCp}^*)_2(\text{IrCp}^*\text{CH}_2\text{CN})(\mu_3\text{-S})_2]^+$ がシュウ酸生成の活性種であると推測される。

## 2) FAB-Mass スペクトル

$[(\text{IrCp}^*)_2(\text{IrCp}^*\text{CH}_2\text{CN})(\mu_3\text{-S})_2]\text{BPh}_4$  の FAB-Mass スペクトル ( $m/z$ ) は 1087 に  $[(\text{IrCp}^*)_2(\text{IrCp}^*\text{CH}_2\text{CN})(\mu_3\text{-S})_2]$  に基づく強い分子イオンピークを示し、それより40 ( $\text{CH}_2\text{CN}$ に相当) だけ低い1047にも  $[(\text{IrCp}^*)_3(\mu_3\text{-S})_2]$  に基づくピークを示した。これは、 $\text{CH}_2\text{CN}$ 鎖と $\text{Cp}^*$ との結合が比較的弱いためと考えられる。

## 3) サイクリックボルタモグラム

$[(\text{IrCp}^*)_2(\text{IrCp}^*\text{CH}_2\text{CN})(\mu_3\text{-S})_2]^+$ は $[(\text{IrCp}^*)_3(\mu_3\text{-S})_2]^{2+}$ によるシュウ酸生成反応の活性種と推定されることから、単離した $[(\text{IrCp}^*)_2(\text{IrCp}^*\text{CH}_2\text{CN})(\mu_3\text{-S})_2]^+$ を使用してその電気化学的 $\text{CO}_2$ 還元反応触媒能を検討した。

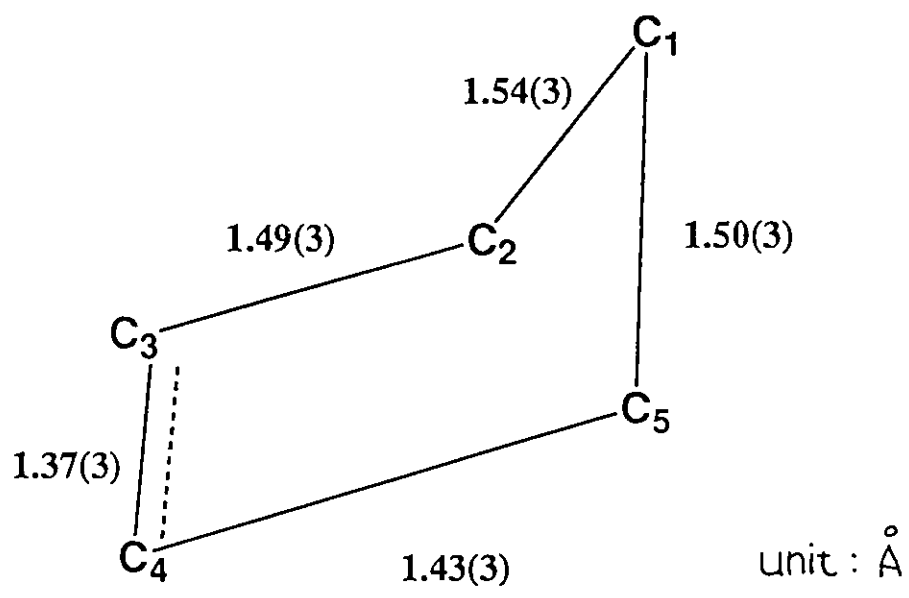


図 2 2  $\eta^4$ -Cp\*CH<sub>2</sub>CNの構造 (Å)

CH<sub>3</sub>CN中で[(IrCp\*)<sub>2</sub>(IrCp\*CH<sub>2</sub>CN)(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>のN<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>下におけるCVを測定した。N<sub>2</sub>下、[(IrCp\*)<sub>2</sub>(IrCp\*CH<sub>2</sub>CN)(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>]BPh<sub>4</sub>のCVは[(IrCp\*)<sub>2</sub>(IrCp\*CH<sub>2</sub>CN)(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>]<sup>+0</sup>に相当する準可逆な酸化還元波をE<sub>1/2</sub> = -1.45 V (E<sub>cp</sub> = -1.49 V, E<sub>ap</sub> = -1.40 V)(vs. Ag/AgCl)に示す(図2 3 (a))。-2.00 Vまで電位の幅を広げた場合には[(IrCp\*)<sub>2</sub>(IrCp\*CH<sub>2</sub>CN)(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>]<sup>0/-</sup>に相当する非可逆な還元波がE<sub>cp</sub> = -1.83 V (これと対をなす酸化波: E<sub>ap</sub> = -1.75 V)に現れた。同時に酸化側では[(IrCp\*)<sub>2</sub>(IrCp\*CH<sub>2</sub>CN)(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>]<sup>+0</sup>における酸化電流の減少を伴って、新たな酸化波が-0.78, -0.93 Vに出現した。これら正側の新たな酸化波が[(IrCp\*)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>]<sup>0/+2+</sup>の酸化電位にほぼ一致したことは、N<sub>2</sub>下では[(IrCp\*)<sub>2</sub>(IrCp\*CH<sub>2</sub>CN)(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>の2電子還元により[(IrCp\*)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>]<sup>0</sup>が再生することを示唆している(図2 3 (b))。

一方、CO<sub>2</sub>下では、2電子還元される電位まで掃引するとCO<sub>2</sub>還元に基づく触媒的な還元電流の放電がみられた。続けて正側に折り返し掃引したが、-0.8 V付近に酸化波は現れなかった(図2 3 (c))。このことから[(IrCp\*)<sub>2</sub>(IrCp\*CH<sub>2</sub>CN)(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>の2電子還元体はCO<sub>2</sub>と強く相互作用し、その還元反応を触媒することが明らかになった。[(IrCp\*)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>のCO<sub>2</sub>下でのCVにおいては、このような触媒電流は見られなかったことから、やはり、[(IrCp\*)<sub>2</sub>(IrCp\*CH<sub>2</sub>CN)(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>がシュウ酸生成の活性種であると推測される。

#### 4) 定電位電解

次に、[(IrCp\*)<sub>2</sub>(IrCp\*CH<sub>2</sub>CN)(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>]BPh<sub>4</sub>(15 μmol)とMe<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>(1.5 mmol)を含む、CO<sub>2</sub>飽和CH<sub>3</sub>CN溶液(10 cm<sup>3</sup>)の-1.50 Vでの定電位電解をグラッシーカーボン板を作用電極として行くと、電流効率60%で、選択的に(Me<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)の白色沈殿が得られた。電解中、気相にまったくCOは観測されなかった。10C通電後、電解液を空気で再酸化するとCH<sub>3</sub>CN中の[(IrCp\*)<sub>2</sub>(IrCp\*CH<sub>2</sub>CN)(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>の吸収スペクトルにおいてλ<sub>max</sub> = 244nmの吸収帯が完全に再生した(図2 4)。このように[(IrCp\*)<sub>2</sub>(IrCp\*CH<sub>2</sub>CN)(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>は電気化学的CO<sub>2</sub>還元反応中に分解することなく触

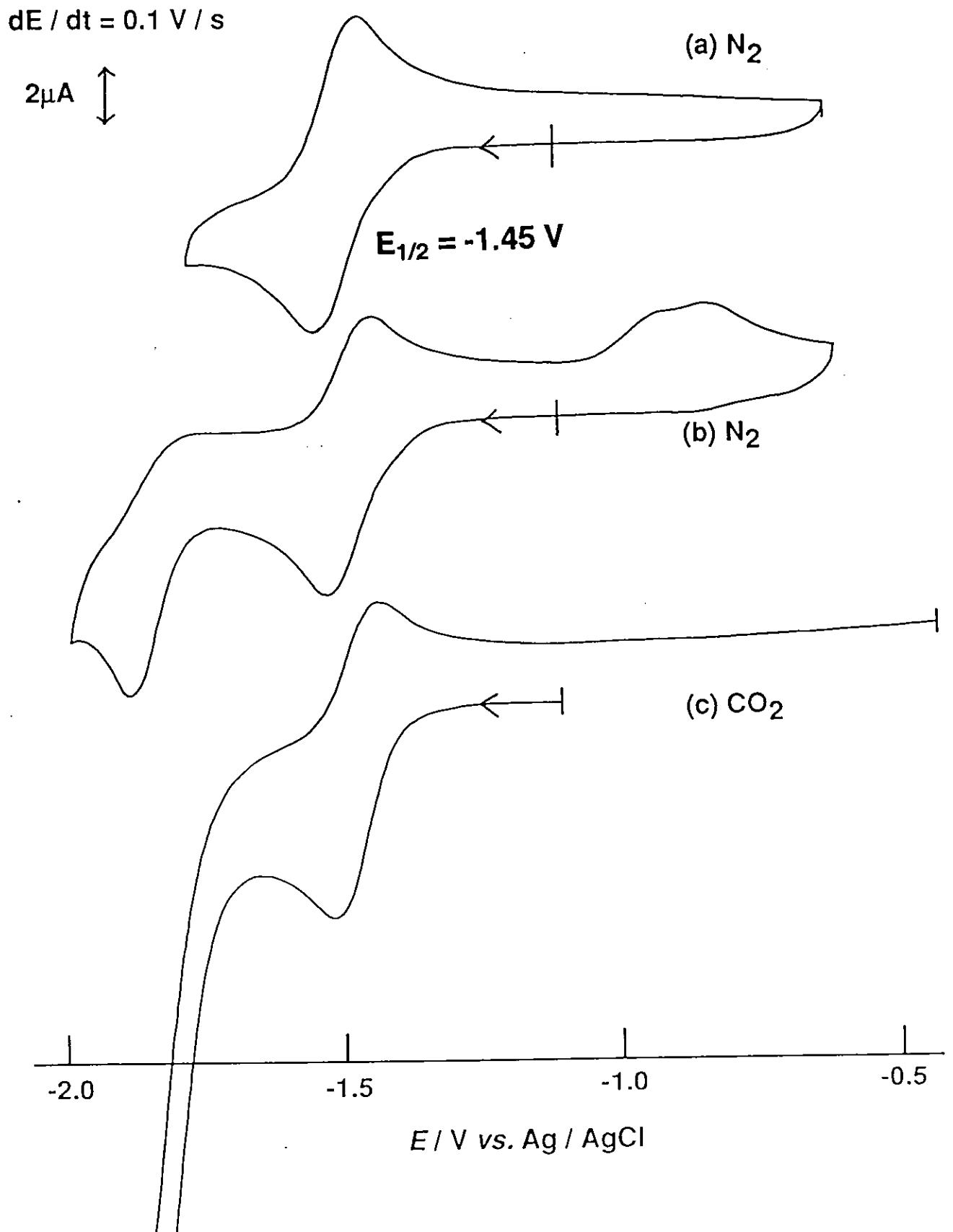


図 2 3  $[(\text{IrCp}^*)_2(\text{IrCp}^*\text{CH}_2\text{CN})(\mu_3\text{-S})_2]^+$  のサイクリックボルタモグラム



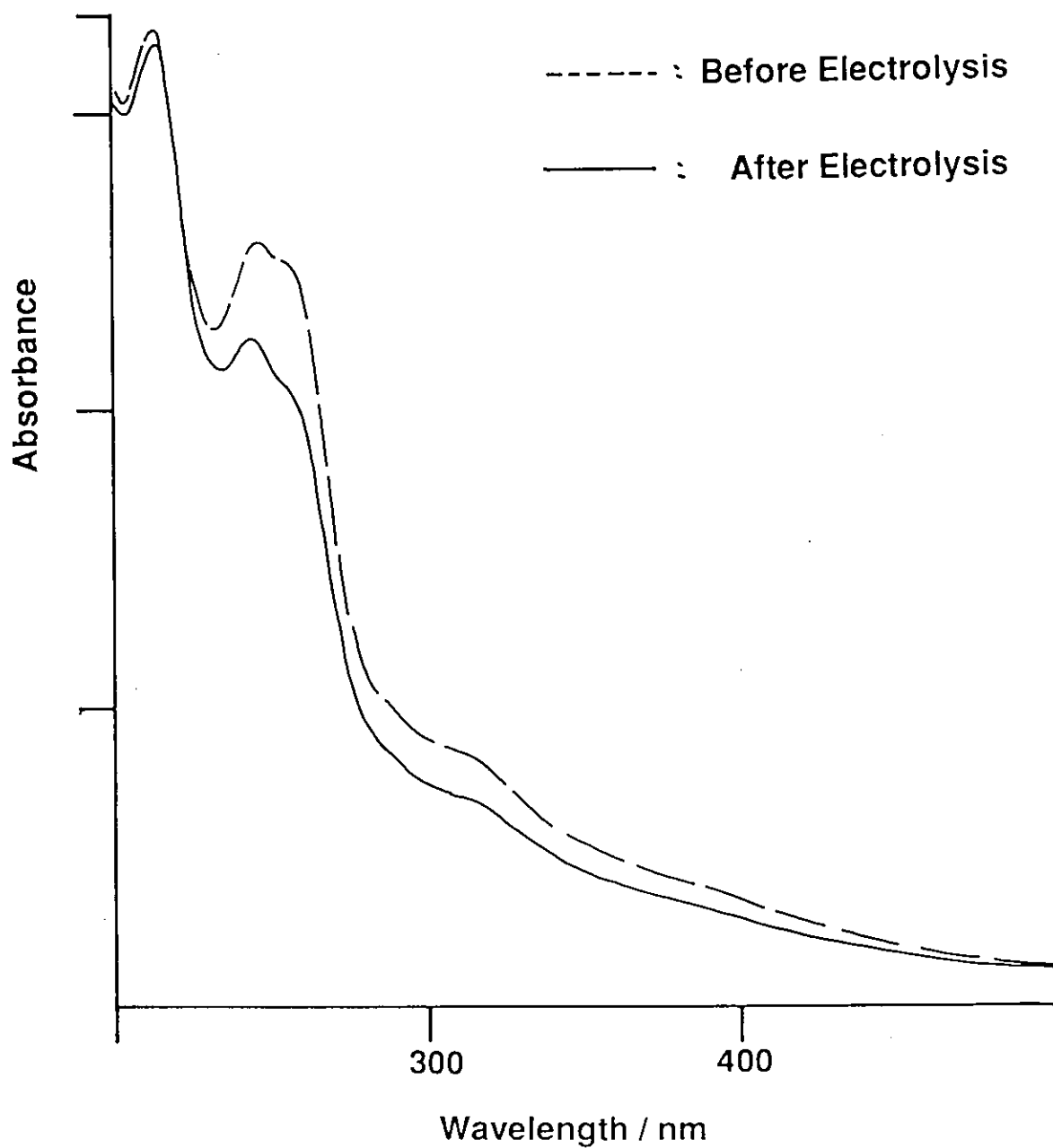


図 2 4  $[(\text{IrCp}^*)_2(\text{IrCp}^*\text{CH}_2\text{CN})(\mu_3\text{-S})_2]^+$  の UV スペクトル

媒として安定に働くことが示された。

次の(1),(2)にまとめた、これまでの結果から、 $[(IrCp^*)_2(IrCp^*CH_2CN)(\mu_3-S)_2]^+$ は、 $[(IrCp^*)_3(\mu_3-S)_2]^{2+}$ を用いた-1.50 Vでの電気化学的CO<sub>2</sub>還元反応におけるシュウ酸生成の活性種と結論される。

- (1) CO<sub>2</sub>雰囲気下の $[(IrCp^*)_3(\mu_3-S)_2]^{2+}$ のCVではCO<sub>2</sub>還元に基づく触媒電流が見られないのに対し、同条件下での $[(IrCp^*)_2(IrCp^*CH_2CN)(\mu_3-S)_2]^+$ のCVでは大きな触媒電流が観測される。
- (2)  $[(IrCp^*)_2(IrCp^*CH_2CN)(\mu_3-S)_2]^+$ を用いた定電位電解によるCO<sub>2</sub>還元反応においても、 $[(IrCp^*)_3(\mu_3-S)_2]^{2+}$ を用いた場合と同程度の電流効率で選択的にシュウ酸が得られる。

## 5) 電解IRスペクトル

電解IRセルを用いて任意の電位で系の還元を行いながら赤外吸収スペクトルを測定することにより $[(IrCp^*)_2(IrCp^*CH_2CN)(\mu_3-S)_2]^+$ およびその還元体とCO<sub>2</sub>との相互作用を検討した。付加CO<sub>2</sub>に関する吸収帯の帰属は、<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>を用いた実験によって行った。

電解実験用に $[(IrCp^*)_2(IrCp^*CH_2CN)(\mu_3-S)_2]^+$ のCD<sub>3</sub>CN溶液を次の条件で調整した。

- (a): N<sub>2</sub>下
- (b): (a)に<sup>12</sup>CO<sub>2</sub>を5分間バブリング
- (c): (a)を<sup>12</sup>CO<sub>2</sub>加圧下に一昼夜放置
- (d): (a)を<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>加圧下に一昼夜放置

### 5)-1 定電位電解前

電解を行なう前にそれぞれの溶液のIRを測定し(a)と比較すると、(c)では

1682 $\text{cm}^{-1}$ に非常に強い吸収帯が観測された。同位体を用いた(d)では同様の強い吸収帯が1632 $\text{cm}^{-1}$ に観測された。これらの $\nu(\text{CO}_2)$ に帰属される吸収が現れたことから、 $[(\text{IrCp}^*)_2(\text{IrCp}^*\text{CH}_2\text{CN})(\mu_3\text{-S})_2]^+$ は $\text{CO}_2$ と結合し付加錯体を形成することが判明した。一方、(b)のIRスペクトルでは1682 $\text{cm}^{-1}$ の $\nu(\text{CO}_2)$ は、(c)に比べて非常に弱い吸収しか観測できないことから、 $[(\text{IrCp}^*)_2(\text{IrCp}^*\text{CH}_2\text{CN})(\mu_3\text{-S})_2]^+$ と $\text{CO}_2$ の反応は遅いものと考えられる。

#### 5)-2 -1.55 Vでの定電位電解IR

続いて、 $^{12}\text{CO}_2$ 雰囲気下、-1.55 V(vs. Ag/AgCl)で電解しながら(c)の赤外スペクトルの測定を行うと、電解前から存在した1682 $\text{cm}^{-1}$ に続いて、新たに1603 $\text{cm}^{-1}$ に一つの吸収帯が現れ、その強度は時間とともに増大した。その後、1650 $\text{cm}^{-1}$ に幅広い吸収帯が現れた(図25)。この波数および吸収帯の形は電解セルに析出、付着したシュウ酸の赤外スペクトルとほぼ一致することから、電解中に生成したシュウ酸の $\text{Me}_4\text{N}^+$ 塩の吸収帯であることが判明した。 $[(\text{IrCp}^*)_2(\text{IrCp}^*\text{CH}_2\text{CN})(\mu_3\text{-S})_2]^+$ の $\text{CO}_2$ 付加錯体の $\nu(\text{CO}_2)$ に帰属される1682 $\text{cm}^{-1}$ の吸収帯の強度が電解中に変化しないことから、この $\text{CO}_2$ 付加錯体はシュウ酸生成の反応中間体であると考えられる。

一方、 $^{13}\text{CO}_2$ 雰囲気下で、(d)について同様の実験を行うと、 $^{12}\text{CO}_2$ での実験に本質的には対応した時間変化を示す吸収帯が、やはり3本観測された。即ち、-1.55Vで定電位電解を行うと、最初に1632 $\text{cm}^{-1}$ の吸収強度が増加し始め、同時に新しく1601 $\text{cm}^{-1}$ の吸収帯が出現した。その後、1632 $\text{cm}^{-1}$ の吸収帯の強度の成長は停止したが、1601 $\text{cm}^{-1}$ の吸収帯はゆっくりと増加し続けた。さらに、1632 $\text{cm}^{-1}$ の吸収強度の増加が停止する直前から、新たに1561 $\text{cm}^{-1}$ に吸収帯が出現し急激に強度を増した(図26)。

-0.50Vでの再酸化操作で1561 $\text{cm}^{-1}$ の吸収帯は完全に消滅したが、シュウ酸に帰属される1601 $\text{cm}^{-1}$ の吸収帯や $[(\text{IrCp}^*)_2(\text{IrCp}^*\text{CH}_2\text{CN})(\mu_3\text{-S})_2]^+$ の $^{13}\text{CO}_2$ 付加錯体の $\nu(^{13}\text{CO}_2)$ に帰属される1632 $\text{cm}^{-1}$ の吸収強度は再酸化後も変化しなかった(図27)。

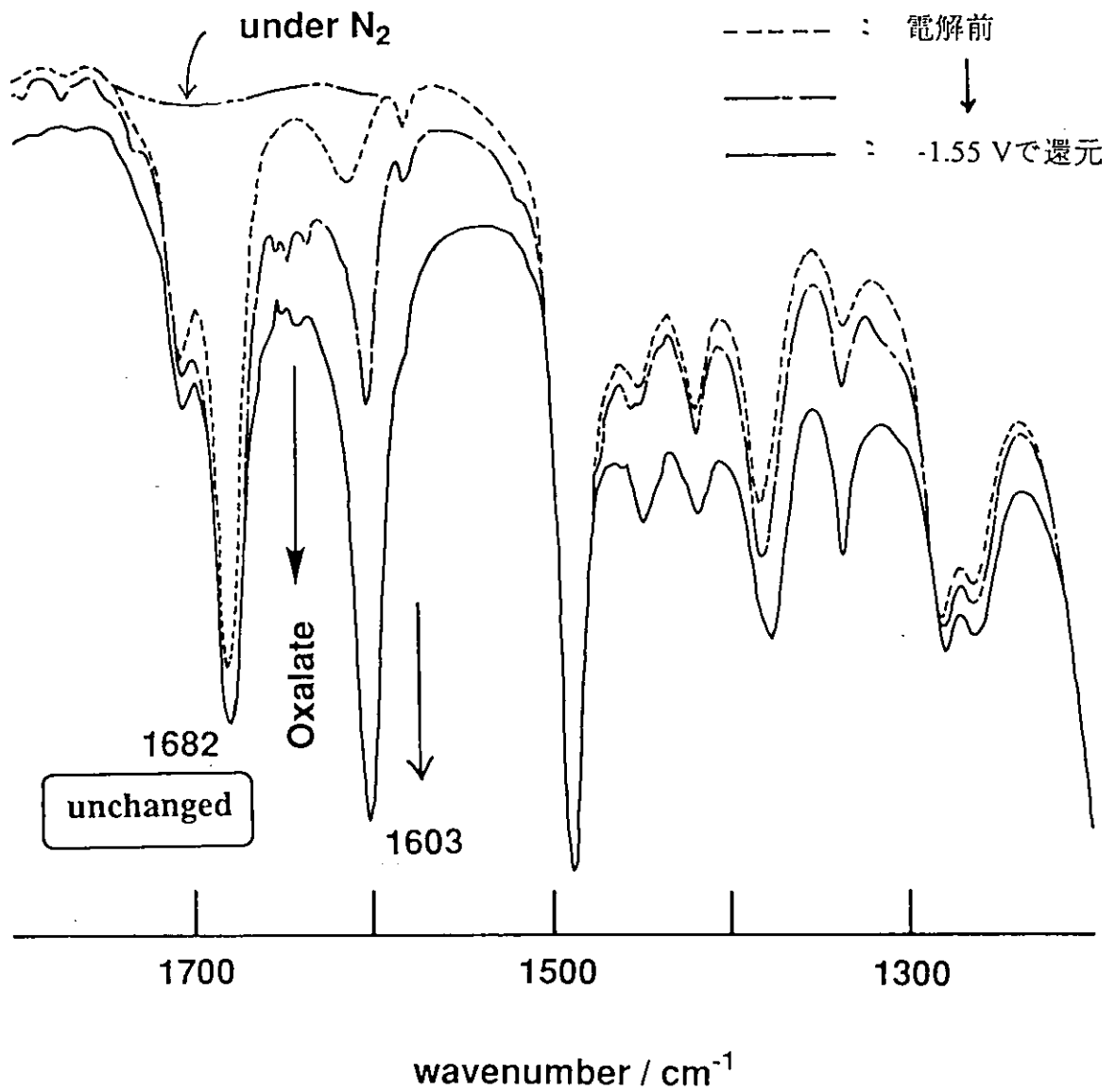


図 2 5  $^{12}\text{CO}_2$ 雰囲気下での $[(\text{IrCp}^*)_2(\text{IrCp}^*\text{CH}_2\text{CN})(\mu_3\text{-S})_2](\text{BPh}_4)$ の電解IRスペクトル (-1.55 Vで還元)

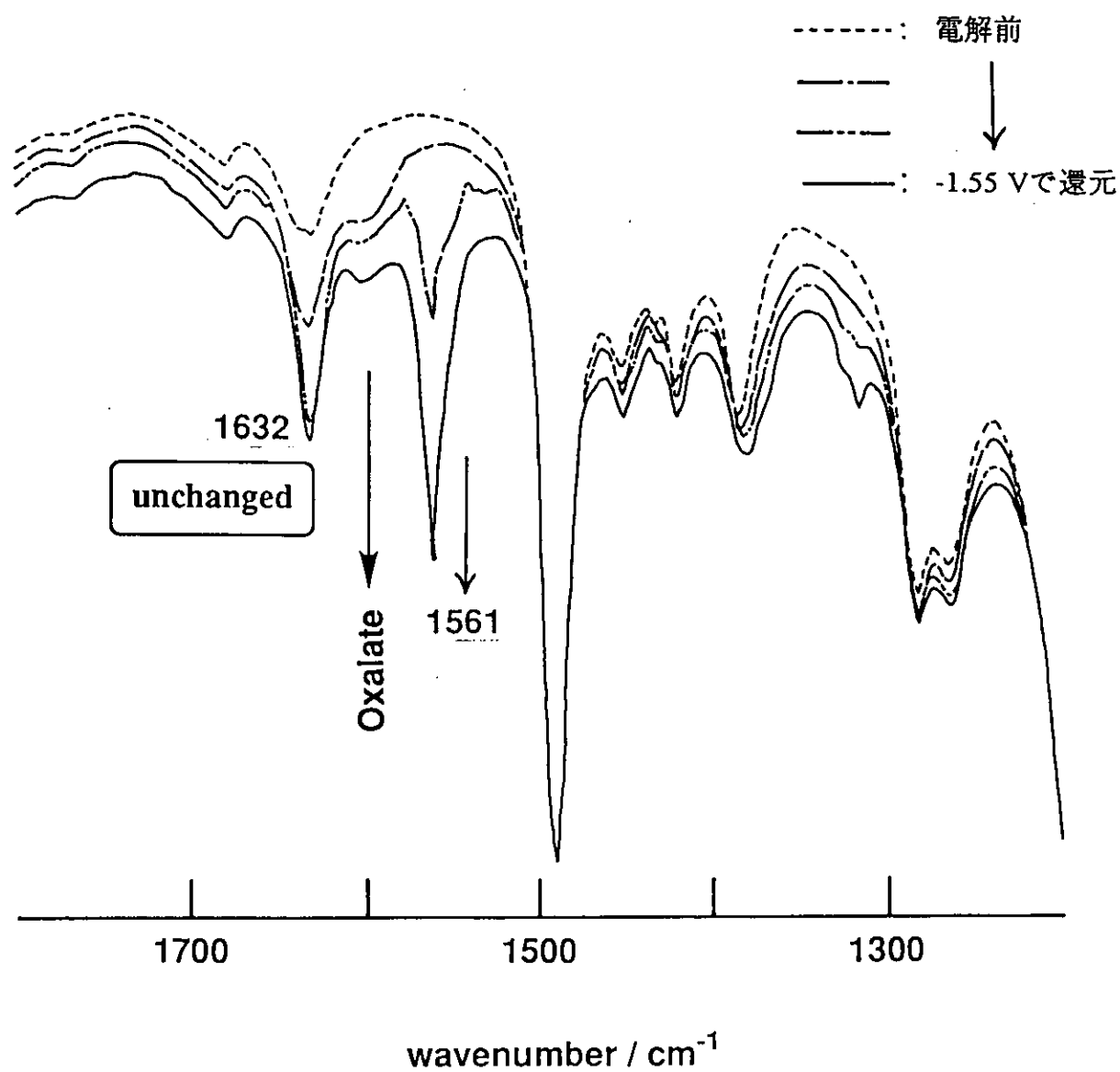


図 2 6  $^{13}\text{CO}_2$  雰囲気下での  $[(\text{IrCp}^*)_2(\text{IrCp}^*\text{CH}_2\text{CN})(\mu_3\text{-S})_2](\text{BPh}_4)$  の電解 IR スペクトル (-1.55 V で還元)

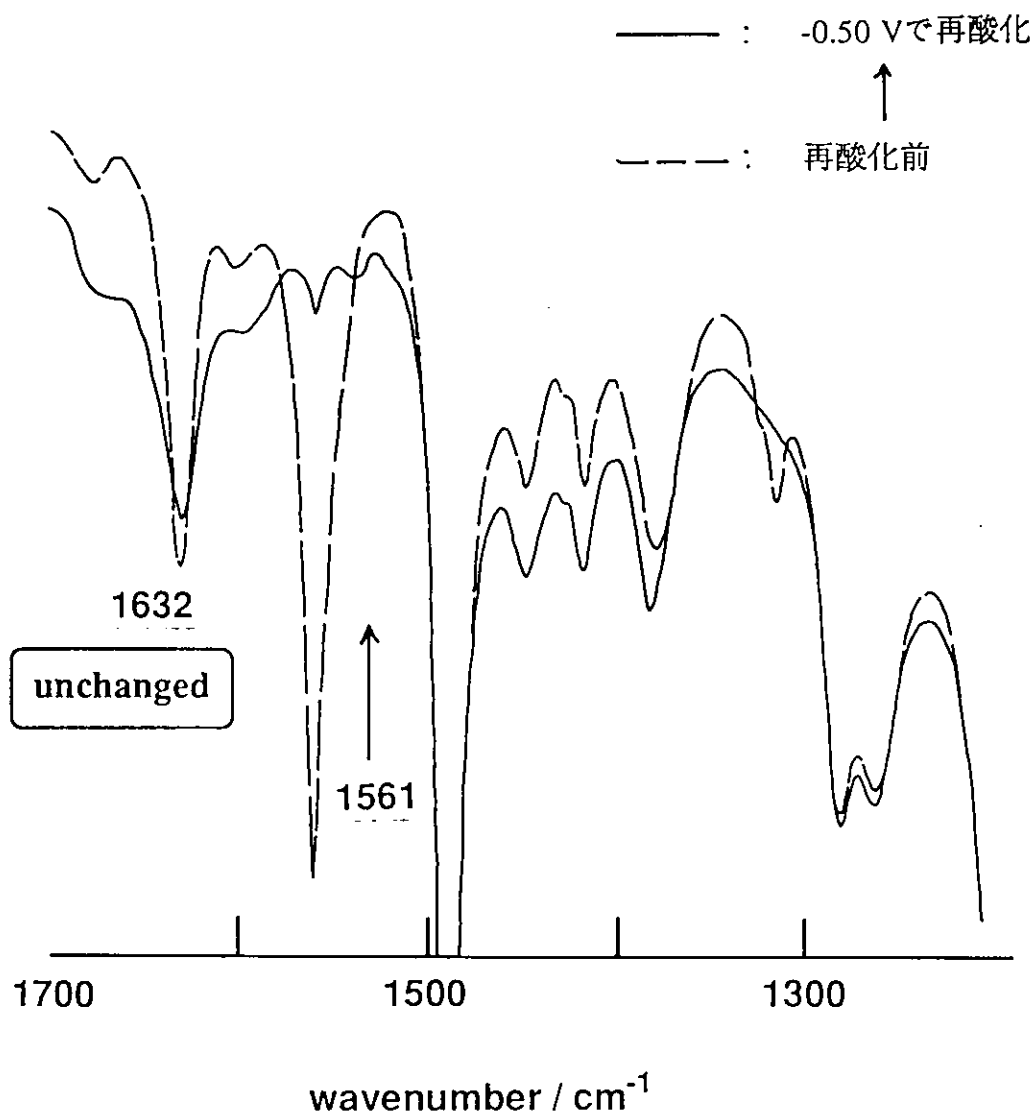


図 2 7  $^{13}\text{CO}_2$  雰囲気下での  $[(\text{IrCp}^*)_2(\text{IrCp}^*\text{CH}_2\text{CN})(\mu_3\text{-S})_2](\text{BPh}_4)$   
 の電解 IR スペクトル (-0.50 V で再酸化)

還元中に観測される(d)のスペクトル変化の複雑さは、電解開始時において  $[(IrCp^*)_2(IrCp^*CH_2CN)(\mu_3-S)_2]^+$  への  $^{13}CO_2$  の付加が不十分だったことによると思われる。よって、配位  $CO_2$  の  $\nu(CO_2)$  が約  $40cm^{-1}$  シフトする以外は、本質的には、 $^{13}CO_2$  下の(d)と  $^{12}CO_2$  下の(c)との酸化還元にもなうスペクトル変化の挙動は同じであると考え、配位  $CO_2$  の  $\nu(CO_2)$  を次のように帰属した。即ち、3本の吸収帯のうち、高波数側は  $[(IrCp^*)_2(IrCp^*CH_2CN)(\mu_3-S)_2]^+$  の配位不飽和な Ir に結合した  $CO_2$  に、最も低波数側は還元によって生じた  $[(IrCp^*)_2(IrCp^*CH_2CN)(\mu_3-S)_2]^0$  に結合した  $CO_2$  に基づく  $\nu(CO_2)$  であると結論した。

### 5)-3 $[(RhCp^*)_3(\mu_3-S)_2]^{2+}$ の電解IRとの比較

これらの結果を第4章の  $[(RhCp^*)_3(\mu_3-S)_2](BPh_4)_2$  の電解IRスペクトルの結果と比較、検討した(表7)。興味深いことに、 $CO_2$  付加体の示す  $\nu(CO_2)$  の波数は  $[(IrCp^*)_2(IrCp^*CH_2CN)(\mu_3-S)_2]^0$  の場合と  $[(RhCp^*)_3(\mu_3-S)_2]^0$  の場合とでほぼ一致した。このことは、クラスターに結合した2分子の  $CO_2$  への電子の移動度が、両クラスターともほぼ同じ傾向にあり、さらに、結合サイトの種類も同じであることを示唆している。したがって、 $[(IrCp^*)_2(IrCp^*CH_2CN)(\mu_3-S)_2]^+$  への  $CO_2$  付加が Ir 上で起こると仮定すると、 $[(RhCp^*)_3(\mu_3-S)_2]^0$  においても高波数側の  $\nu(CO_2)$  が Rh に配位した  $CO_2$  の吸収と考えられる。しかし、低波数側の  $\nu(CO_2)$  に帰属される  $CO_2$  の結合サイトに関しては、現在まだ解明できていない。

以上のIRスペクトルの類似性から、 $[(RhCp^*)_3(\mu_3-S)_2]^{2+}$  と  $[(IrCp^*)_3(\mu_3-S)_2]^{2+}$  による触媒的シュウ酸生成は同じ機構で進行し、 $[(RhCp^*)_3(\mu_3-S)_2]^{2+}$  においても  $[(IrCp^*)_2(IrCp^*CH_2CN)(\mu_3-S)_2]^+$  と同様な活性種を経ていると推測される。 $CO_2$  下のCVでの触媒電流の放電の有無からも理解されるように、 $[(IrCp^*)_3(\mu_3-S)_2]^{2+}$  よりも  $[(IrCp^*)_2(IrCp^*CH_2CN)(\mu_3-S)_2]^+$  の還元体の  $CO_2$  還元能は圧倒的に高い。また、 $[(IrCp^*)_3(\mu_3-S)_2]^{2+}$  の電解IRスペクトルにおいては  $CO_2$  付加体の吸収は観測できず、シュウ酸の吸収帯の増大のみが観測されたことから、還元にもなうクラスター

		[(RhCp*) <sub>3</sub> S <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>		
<sup>12</sup> CO <sub>2</sub>	1682cm <sup>-1</sup> CO <sub>2</sub> adduct	1633cm <sup>-1</sup> Oxalate	1605cm <sup>-1</sup> CO <sub>2</sub> adduct	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content;">           Red.=Reduction            Ox.=Oxidation         </div>
	Ox. ⇌ Red.	↓ Red.	Ox. ⇌ Red.	
<sup>13</sup> CO <sub>2</sub>		1636cm <sup>-1</sup> CO <sub>2</sub> adduct	1601cm <sup>-1</sup> Oxalate	1561cm <sup>-1</sup> CO <sub>2</sub> adduct
		Ox. ⇌ Red.	↓ Red.	Ox. ⇌ Red.
		[(IrCp*) <sub>2</sub> (IrCp*CH <sub>2</sub> CN)S <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>		
<sup>12</sup> CO <sub>2</sub>	1682cm <sup>-1</sup> CO <sub>2</sub> adduct	1650cm <sup>-1</sup> Oxalate	1603cm <sup>-1</sup> CO <sub>2</sub> adduct	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content;">           unchanged         </div>
	unchanged	↓ Red.	Ox. ⇌ Red.	
<sup>13</sup> CO <sub>2</sub>		1632cm <sup>-1</sup> CO <sub>2</sub> adduct	1601cm <sup>-1</sup> Oxalate	1561cm <sup>-1</sup> CO <sub>2</sub> adduct
		unchanged	↓ Red.	Ox. ⇌ Red.

表7 電解IRにおけるν(CO<sub>2</sub>)/cm<sup>-1</sup>の挙動の比較



内の構造変化が、 $[(IrCp^*)_3(\mu_3-S)_2]^{2+}$ による電気化学的 $CO_2$ 還元におけるシュウ酸生成の律速段階と考えられる。

6)  $[(IrCp^*)_2(IrCp^*CH_2CN)(\mu_3-S)_2]^+$ と $CO_2$ の反応

電解IRの結果より、 $[(IrCp^*)_2(IrCp^*CH_2CN)(\mu_3-S)_2]^+$ は $CO_2$ 雰囲気下ではそのまま $CO_2$ 錯体を形成することが判明した。構造解析より求めた $\eta^4-Cp^*CH_2CN$ 環内の結合距離の比較から、これに結合するIrの低原子価性が示唆されたことにより $CO_2$ 錯体の形成は合理的に説明できる。この $CO_2$ 錯体は $CO_2$ 雰囲気下ではかなり安定に存在すると思われるので、単離し、構造解析を行うことは可能であると考えている。

## 5-4 第5章のまとめ

本章では、 $\text{Ir}_3\text{S}_2$ クラスター $[(\text{IrCp}^*)_3(\mu_3\text{-S})_2]^{2+}$ を触媒とする電気化学的 $\text{CO}_2$ 還元反応系より単離した $[(\text{IrCp}^*)_2(\text{IrCp}^*\text{CH}_2\text{CN})(\mu_3\text{-S})_2]^+$ の $\text{CO}_2$ との反応性を検討した。 $[(\text{IrCp}^*)_2(\text{IrCp}^*\text{CH}_2\text{CN})(\mu_3\text{-S})_2]^+$ は、電気化学的 $\text{CO}_2$ 還元反応における選択的シュウ酸生成(4式)に対して非常に高い活性を示すことから、シュウ酸生成反応の活性種であると判明した。 $[(\text{IrCp}^*)_2(\text{IrCp}^*\text{CH}_2\text{CN})(\mu_3\text{-S})_2]^+$ の構造解析の結果と電解IRの挙動より、 $[(\text{IrCp}^*)_2(\text{IrCp}^*\text{CH}_2\text{CN})(\mu_3\text{-S})_2]^+$ の還元体と $\text{CO}_2$ の1:2付加体における $\text{CO}_2$ 結合部位の一方をIr上と帰属した。最後に $[(\text{IrCp}^*)_3(\mu_3\text{-S})_2]^{2+}$ による電気化学的 $\text{CO}_2$ 還元反応における触媒的シュウ酸生成の推定反応機構を(図28)に示す。

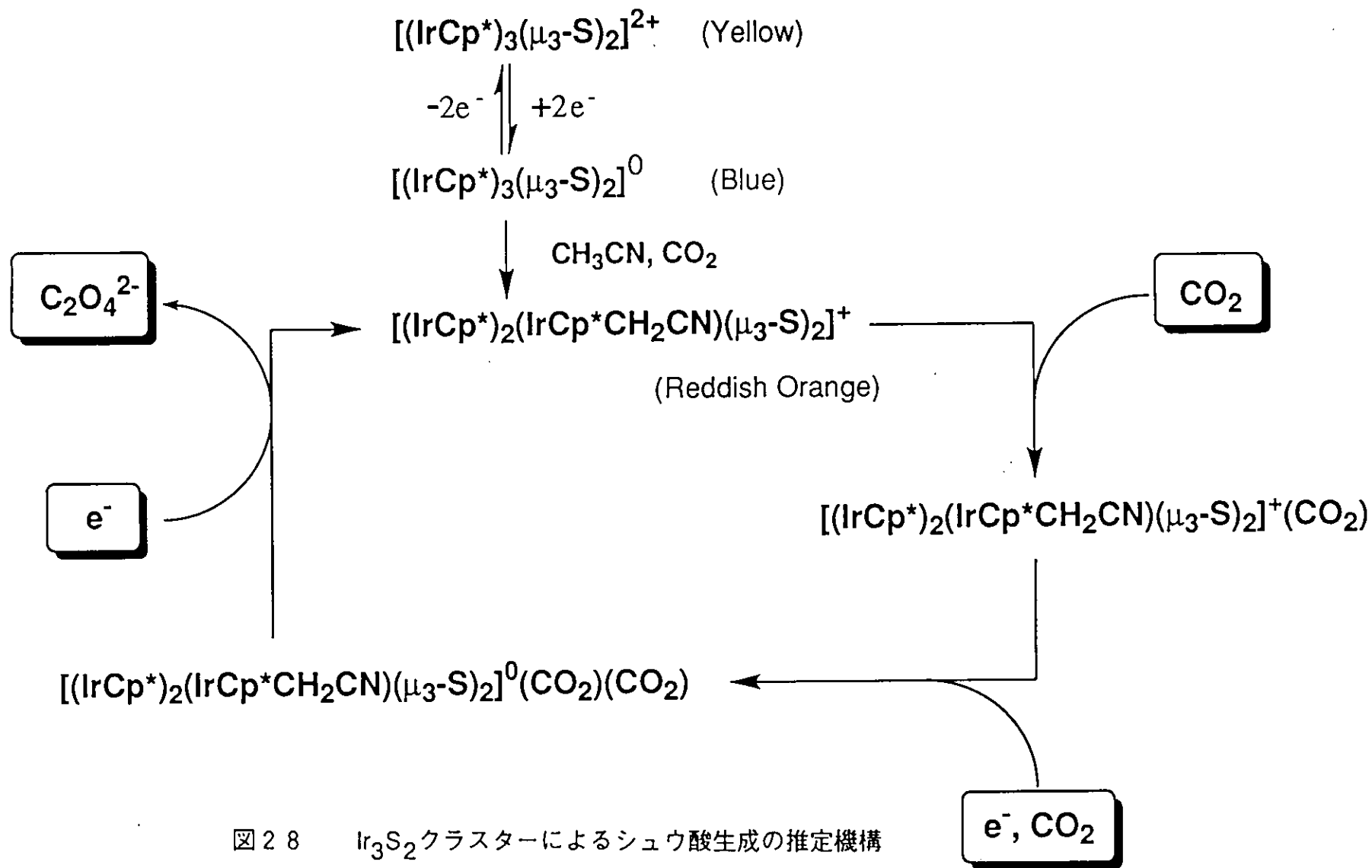


図 2 8  $\text{Ir}_3\text{S}_2$  クラスターによるシュウ酸生成の推定機構

## 第6章

### 総括

本研究では、 $M_3S_2$ 骨格をもつ一連の金属硫黄クラスター ( $M = Co, Rh, Ir$ ) が電気化学的 $CO_2$ 還元反応において $CO_2$ の還元的不均化反応(3式)を伴わず選択的シュウ酸生成(4式)触媒として有効であることを明らかにした。

シュウ酸生成を選択的に触媒する系を初めて見いだすとともに、その活性種を単離し、電気化学的、分光学的に活性化機構の検討を行った。本研究での $CO_2$ 還元反応は、還元的不均化による $CO$ の発生がまったく起こらない、新しいタイプの $CO_2$ 還元反応である。均一系反応における $CO_2$ から $-OOC-COO-$ への初めてのスムーズな変換は、金属-硫黄クラスター上の $[M, M]$ 、あるいは $[M, S]$ で捕捉された2分子の $CO_2$ のカップリング反応によって合理的に説明された。本来、モリブデン-鉄-硫黄クラスターの硫黄近傍のモデル化合物による「硫黄原子上での $CO_2$ 活性化」を掲げて本研究を開始したが、 $[(MCp)_3S_2]^0$ による2分子の $CO_2$ の活性化は $[M, M]$ あるいは $[M, S]$ で起こっていると考えられ、金属原子の関与を示唆する結果となった。しかし、隣接する原子上での $CO_2$ の同時活性化によるシュウ酸生成という新しい $CO_2$ 還元反応の構築には成功した。

特に、本研究では、非プロトン系溶媒中での $CO_2$ 還元反応に一般的な、 $CO_2$ の還元的不均化反応による $CO$ と $CO_3^{2-}$ の生成は完全に抑制されている。 $CO_2$ の還元的不均化反応はMetal- $\eta^1$ - $CO_2$ からフリーの $CO_2$ への $O^{2-}$ 移動により説明されるが、本研究の、 $[(MCp)_3S_2]^{2+}$ の2電子還元体と $CO_2$ の1:2付加体の場合は、配位 $CO_2$ は過剰の活性化を受けないと考えられ、その結果、フリーの $CO_2$ への $O^{2-}$ 移動反応が抑制されたものと結論した。

## 参考文献

- (1) 井上祥平、泉井 桂、田中晃二「現代化学増刊25 二酸化炭素」東京化学同人1995
- (2) 北野 康 他 「炭酸ガスの化学」共立出版 1976
- (3) *Chemical Fixation of Carbon Dioxide*; Halmann, M. M.; CRC Press.
- (4) Tanaka, Y. *J. Chem. Phys.*, 1960, 32, 1199.
- (5) Rapp, D.; Briglia, D. D. *J. Chem. Phys.*, 1965, 43, 1480.
- (6) Pacansky, J.; Wahlgren, V.; Bagus, P. S. *J. Chem. Phys.*, 1975, 62, 2740.
- (7) Amatore, C.; Saveant, J. -M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103, 5021.
- (8) Eggins, B. R.; Robertson, P. K. J.; Stewart, J. H.; Woods, E. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, 349.
- (9) Deronzier, A.; Ziessel, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 189.; Yoshida, T.; Tsutsumida, K.; Teratani, S.; Yasufuku, K.; Kaneko, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, 631.; Tsai, J. -C.; Nicholas, K. M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 5117.; Arana, C.; Yan, S.; Keshavarz, M.; Potts, K. T.; Abruna, H. D. *Inorg. Chem.*, 1992, 31, 3690.; Kimura, E.; Bu, X.; Shionoya, M.; Wada, S.; Maruyama, S. *ibid.*, 1992, 31, 4542.; Bruce, M. R. M.; Megehee, E.; Sullivan, B. P.; Thorp, H. H.; O'Toole, T. R.; Downard, A.; Pugh, J. R.; Meyer, T. J. *ibid.*, 1992, 31, 4864.; Christensen, P.; Hamnett, A.; Muir, A. V. G.; Timney, J. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1992, 1455.; Graf, E.; Leitner, W. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1992, 623.; Dubois, D. L.; Miedaner, A.; Haltiwanger, R. C. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, 8753.; Atoguchi, T.; Aramata, A.; Kazusaka, A.; Enyo, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1991, 156.; Tsai, J. C.; Khan, M. A.; Nicholas, K. M. *Organometallics*, 1991, 10, 29.; Fujita, E.; Creutz, C.; Sutin, N.; Szalda, D. J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, 343.; Pugh, J. R.; Bruce, M. R. M.; Sullivan, B. P.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.*, 1990, 30, 86. and references therein.; Matsuoka, S.; Yamamoto, K.; Ogata, T.; Kusaba, M.; Nakashima, N.; Fujita, E.; Yanagida, S. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, 601.
- (10) Nagao, H.; Mizukawa, T.; Tanaka, K. *Inorg. Chem.*, 1994, 33, 3415.
- (11) Calabrese, J. C.; Herskovitz, T.; Kinney, J. B. *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 5914.
- (12) Gambarotta, S.; Arena, F.; Floriani, C.; Zanazzi, P. F. *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, 5082.
- (13) Tanaka, H.; Nagao, H.; Tanaka, K. *Inorg. Chem.*, 1992, 31, 1971.
- (14) Ishida, H.; Tanaka, K.; Tanaka, T. *Organometallics*, 1987, 6, 181.
- (15) Maher, J. M.; Lee, G. R.; Cooper, N. J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109, 2956.
- (16) Herskovitz, T.; Guggenberger, L. J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, 98, 1615.
- (17) Reinking, M. K.; Ni, J.; Fanwick, P. E.; Kubiak, C. P. *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 6459.

- (18) *Electrochemical and Electrocatalytic Reaction of Carbon Dioxide*, Eds. Sullivan, B. P.; Krist, K.; Guard, H. E., Elsevier Science Publishers BV, Amsterdam, 1993 and references therein.
- (19) Komeda, N.; Nagao, H.; Matsui, T.; Adachi, G.; Tanaka, K. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 3625.
- (20) 中村 晃 「表面」, 1992, 30, 576.
- (21) Stiefel, E. I.; Halbert, T. R.; Coyle, C. L.; Wei, L.; Pan, W. -H.; Ho, T. C.; Chianelli, R. R.; Daage, M. *Polyhedron*, 1989, 8, 1625.
- (22) Coucouvanis, D. *Acc. Chem. Res.*, 1991, 24, 1.; Holm, R. H. *Adv. Inorg. Chem.*, 1992, 38, 1.; Averill, B. A. *Struct. Bonding*, 1983, 53, 61.; Zanello, P. *Coord. Chem. Rev.*, 1988, 83, 199.
- (23) 大塚 齊之助 他 「金属クラスターの化学」学会出版センター 1986
- (24) Im, S. -C.; Lam, K. -Y.; Lim, M. -C.; Ooi, B. -L.; Sykes, A. G. *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 3635.
- (25) Chan, M. K.; Kim, J.; Rees, D. C. *Science*, 1993, 260, 792.
- (26) Thauer, R. K.; Shoenheit, P. *Iron-Sulfur Proteins*; Spiro, T. G., Ed.; Wiley Interscience New York, 1982.
- (27) Christou, G.; Mascharak, P. K.; Armstrong, W. H.; Papaefthymiou, G. C.; Frankel, R. B.; Holm, R. H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, 2820.
- (28) Nakamoto, M.; Tanaka, K.; Tanaka, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1988, 61, 4099.
- (29) McKenna, M.; Wright, L. L.; Miller, D. J.; Tanner, L.; Haltiwanger, R. C.; DuBois, M. R. *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 5329.
- (30) Houser, E. J.; Krautscheid, H.; Rauchfuss, T. B.; Wilson, S. R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 1283.
- (31) Portefaix, J. L.; Cattenot, M.; Guerriche, M.; Breysse, M. *Catalysis Letters*, 1991, 9, 127.
- (32) Tanaka, K.; Moriya, M.; Tanaka, T. *Inorg. Chem.*, 1986, 25, 835.
- (33) Christou, G.; Garner, C. D. *J. C. S. Dalton*, 1980, 2354.
- (34) Hill, M. G.; Rosenhein, L. D.; Mann, K. R.; Mu, X. H.; Schultz, F. A. *Inorg. Chem.*, 1992, 31, 4108.
- (35) Seki, H.; Kunimatsu, K.; Golden, W. G. *Appl. Spectrosc.*, 1985, 39, 137.
- (36) Bard, A. J.; Faulkner, L. R.; *Electrochemical Methods*; John Wiley and Sons, 1980.
- (37) Desilvestro, J.; Pons, S. *J. Electroanal. Chem.*, 1989, 267, 207.
- (38) Gambino, S. *J. Appl. Electrochem.*, 1982, 12, 549.
- (39) Palermo, R. E.; Power, P. P.; Holm, R. H. *Inorg. Chem.*, 1982, 21, 173.; Christou, G.; Mascharak, P. K.; Armstrong, W. H.; Papaefthymiou, G. C.; Frankel, R. B.; Holm, R. H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, 2820.; Tanaka, K.; Nakamoto, M.; Tashiro, Y.; Tanaka, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1985, 58, 316.

- (40) Komiya, S.; Akita, M.; Kasuga, N.; Hirano, M.; Fukuoka, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1115.
- (41) Pulliam, C. R.; Thoden, J. B.; Stacy, A. M.; Spencer, B.; Englert, M. H.; Dahl, L. F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 7398.
- (42) Nishioka, T.; Isobe, K. *Chem. Lett.*, **1994**, 1661.
- (43) Venturelli, A.; Rauchfuss, T. B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 4824.
- (44) Lockemeyer, J. R.; Rauchfuss, T. B.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 5733.
- (45) Koide, Y.; Bautista, M. T.; White, P. S.; Schauer, C. K. *Inorg. Chem.*, **1992**, *31*, 3690.
- (46) Mingos, D. M. P. *Acc. Chem. Res.*, **1984**, *17*, 311.
- (47) Vahrenkamp, H. *Adv. Organometal. Chem.*, **1983**, *22*, 169.
- (48) Adams, R. D.; Horvath, I. T. *Prog. Inorg. Chem.*, **1985**, *33*, 127.
- (49) Rives, A. B.; Xiao-Zeng, Y.; Fenske, R. F. *Inorg. Chem.*, **1982**, *21*, 2286.
- (50) Lauher, J. W. *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 5305.
- (51) Uchtman, V. A.; Dahl, L. F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, 3763.
- (52) Ziebarth, M. S.; Dahl, L. F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 2411.
- (53) Otsuka, S.; Nakamura, A.; Yoshida, T. *Inorg. Chem.*, **1968**, *7*, 261.
- (54) Colbran, S. B.; Robinson, B. H.; Simpson, J. *Organometallics*, **1984**, *3*, 1344.
- (55) Bedard, R. L.; Rae, A. D.; Dahl, L. F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 5924.
- (56) Bedard, R. L.; Dahl, L. F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 5942.
- (57) Bedard, R. L.; Dahl, L. F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 5933.
- (58) Enoki, S.; Kawamura, T.; Yonezawa, T. *Inorg. Chem.*, **1983**, *22*, 3821.
- (59) Madach, T.; Vahrenkamp, H. *Chem. Ber.*, **1981**, *114*, 505.
- (60) Tezuka, M.; Yajima, T.; Tsutuya, A.; Matsumoto, Y.; Uchida, Y.; Hidai, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 6835.; Nakazawa, M.; Mizobe, U.; Matsumoto, Y.; Uchida, Y.; Tezuka, M.; Hidai, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1986**, *59*, 809.
- (61) 板屋 博 「有機合成化学」, **1985**, *43*, 891.
- (62) Becker, J. Y.; Vainas, B.; Eger, R.; Kaufman, L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 1471.
- (63) *Standard Potentials in Aqueous Solution*, Eds. Bard, A. J.; Parsons, R.; Jordan, J., IUPAC, Physical and Analytical Chemistry Divisions, Marcel-Dekker(New York), **1985**.; Latimer, W. L. *The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions* (2nd. Edn.), Prentice-Hall (U.S.A.), **1952**.
- (64) Kushi, Y.; Nagao, H.; Nishioka, T.; Isobe, K.; Tanaka, K. *Chem. Lett.*, **1994**, 2175.
- (65) Nakamoto, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*; A Wiley-Interscience Publication, **1986**.



- (66) Jones, W. D.; White, M. A.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 6770.
- (67) Pinkes, J. R.; Steffey, B. D.; Vites, J. C.; Culter, A. R. *Organometallics*, **1994**, *13*, 21.
- (68) Leitner, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 173.
- (69) Morgenstern, D. A.; Wittrig, R. E.; Fanwick, P. E.; Kubiak, C. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 6470.
- (70) Ratliff, K. S.; Lentz, R. E.; Kubiak, C. P. *Organometallics*, **1992**, *11*, 1986.
- (71) Haines, R. J.; Wittrig, R. E.; Kubiak, C. P. *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 4723.
- (72) TEXSAN: Single Crystal Structure Analysis Software, Version 1.6 (1993). Molecular Structure Corp., The Woodlands, TX 77381.
- (73) Semmelhack, M. F.; Clark, G. R.; Harrison, J. L.; Thebtaranonth, Y.; Wulff, W.; Yamashita, A. *Tetrahedron*, **1981**, *37*, 3957.
- (74) Cian, D.; Huillier, P. M. L.; Weiss, R. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1973**, 451.
- (75) Erker, G.; Engel, K.; Kruger, C.; Chiang, A. P. *Chem. Ber.*, **1982**, *115*, 3311.
- (76) Yasuda, H.; Nakamura, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1987**, *26*, 723.

## 謝 辞

本論文は1992年10月から1995年5月の間、岡崎国立共同研究機構分子科学研究所田中研究室で行った研究の成果をまとめたものです。本研究を行うにあたり、常に適切で有益な助言と不断の励ましをもって研究全般の御指導をいただきました分子科学研究所教授、田中晃二先生に心より御礼申し上げます。研究を進めてゆく上で有益な助言と御指導をいただきました同助手、長尾宏隆先生(現上智大学助手)に心より感謝申し上げます。また、クラスター錯体に関する有益な助言を与えて下さいました同助教授、磯辺 清先生(現大阪市立大学教授)ならびに同技官、西岡孝訓様(現大阪市立大学助手)に感謝いたします。X線結晶構造解析でお世話になりました同助手、水田 勉先生ならびに同助手、柘植清志先生に感謝いたします。本学位の申請にあたり、本論文の精査ならびに有益な御指摘をいただきました分子科学研究所教授、花崎一郎先生、宇理須恒雄先生、同助教授、山下敬郎先生には深く御礼申し上げます。

さらに、田中研究室においては、同技官、水川哲徳様、同講師、栗原正人博士、総合研究大学院大学D3、中島 洋様、豊原清綱様をはじめ、これまで田中研究室に在籍された皆様に、公私ともにお世話になったことを感謝いたします。

また、博士課程進学のお機会を与えて下さいました、日本ペイント株式会社研究開発管掌専務、今枝章平様、同研究開発本部部長、藤島輝義様、同開発研究所所長、野末 純様、同中央研究所部長、石倉慎一様(いずれも当時)には深く御礼申し上げます。

最後に、長い学生生活を送るうえで惜しめない助言と理解、励ましを与えてくれた両親と妻、成美に感謝します。

1995年5月 久司 美登

## 発表報文リスト

- 1) "Oxalate Formation in Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction Catalyzed by Rhodium-Sulfur Cluster"  
Yoshinori Kushi, Hirotaka Nagao, Takanori Nishioka, Kiyoshi Isobe,  
and Koji Tanaka  
*Chem. Lett.*, 1994, 2175.
- 2) "Remarkable Decrease in Overpotential of Oxalate Formation in Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction by Metal-Sulfide Cluster"  
Yoshinori Kushi, Hirotaka Nagao, Takanori Nishioka, Kiyoshi Isobe,  
and Koji Tanaka  
*J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 1223.
- 3) "Molecular Structure of Nitro- and Nitrito-Copper Complexes as Reaction Intermediates in Electrochemical Reduction of Nitrite to Dinitrogen Oxide"  
Nobutoshi Komeda, Hirotaka Nagao, Yoshinori Kushi, Gin-ya Adachi,  
Masatatsu Suzuki, Akira Uehara, and Koji Tanaka  
*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1995, 68, 581.
- 4) "Multistep CO<sub>2</sub> Reduction Catalyzed by [Ru(bpy)<sub>2</sub>(qu)(CO)]<sup>2+</sup> (bpy = 2,2'-Bipyridine, qu = Quinoline). Double Methylation of the Carbonyl Moiety Resulting from Reductive Disproportionation of CO<sub>2</sub>"  
Hiroshi Nakajima, Yoshinori Kushi, Hirotaka Nagao, and Koji Tanaka  
*Organometallics*, in press.

5) "Catalytic Generation of Oxalate by Activation of Two CO<sub>2</sub>

Molecules on [(IrCp\*)<sub>2</sub>(Ir-η<sup>4</sup>-Cp\*CH<sub>2</sub>CN)(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> "

Yoshinori Kushi, Kiyoshi Tsuge, Takanori Nishioka, Kiyoshi Isobe,  
and Koji Tanaka

in preparation.