

氏名	小 江 誠 司
学位（専攻分野）	博士（理学）
学 位 記 番 号	総研大甲第180号
学位授与の日付	平成8年3月21日
学位授与の要件	数物科学研究科 構造分子科学専攻 学位規則第4条第1項該当
学位論文題目	Synthesis of Novel Higher-Nuclearity Heterometallic Sulfide Clusters by a Building Block Method
論文審査委員	主 査 教 授 塩 谷 光 彦 教 授 花 崎 一 郎 教 授 薬 師 久 彌 助教授 田 原 太 平 教 授 川 村 尚（岐阜大学） 教 授 磯 邊 清（大阪市立大学）

論文内容の要旨

The purposes of this thesis are to develop a systematically synthetic method of higher-nuclearity heterometallic sulfide clusters, to investigate interactions of M-S-M' (M and M' = Rh, W, or Cu) groups in the newly prepared clusters, and to find an interesting reactivity of the M-S-M' groups in the clusters toward small molecules (e.g. H₂O and H₂S) from view points of a basic cluster chemistry.

Most clusters prepared in this research have been obtained by a unique building block method as a rationally synthetic approach in which an organorhodium group (Cp**RhP*(OEt)₃, Cp* = η⁵-C₅Me₅) plays an important role to prevent from polymerizing of the products and to construct the higher-nuclearity heterometallic sulfide clusters soluble in common organic solvents.

In Chapter 1 the building-block approach toward a stepwise synthesis, [Cp**RhP*(OEt)₃Cl₂](1) → [Cp**RhP*(OEt)₃WS₄](2) → [Cp**RhP*(OEt)₃(μ-WS₄)CuCl](3) → [{Cp**RhP*(OEt)₃(μ-WS₄)(CuCl)Cu }₂(μ-Cl)₂](4), and as well as 1 → [{Cp**RhP*(OEt)₃ }₂(μ-WS₄)] [BPh₄]₂ (5 [BPh₄]₂), is demonstrated. The structures of 1, 2, 3, 4 and 5 [BPh₄]₂ were confirmed by X-ray diffraction analysis. The formation and structures of 3 and 4 have the following characteristics: the trinuclear sulfide cluster 3 possesses a linear sequence of Rh, W, and Cu atoms with octahedral, tetrahedral, and trigonal planar coordination geometries, respectively. Although there are three presumed geometrical isomers for 3 based on the difference in the binding site of CuCl on the WS₄ core, the reaction between 2 and CuCl gave specifically 3 in nearly quantitative yield because the specific formation of 3 is due to the strong coordination ability of the terminal S atoms in 2 (see Scheme 1). The linear-type framework of 3 is preserved in dichloromethane and acetonitrile solutions.

As shown in Scheme 1 cluster 4 has an octanuclear framework with a crystallographic inversion center, and the eight metal atoms are arranged in a branched configuration in which Rh...W...Cu1 (or Rh*...W*...Cu1*) is almost linear (172.43°) and Rh...W...Cu2 (or Rh*...W*...Cu2*) is an approximately right angle (90.73°). The X-ray results indicate that cluster 3 performs a regiospecific CuCl-addition at S1 (or S1*) and S2 atoms to form 4. This regiospecific addition is attributed mainly to a steric demand of the Cp* and P(OEt)₃ ligands. In dichloromethane cluster 4 exists as a tetranuclear species, [{Cp**RhP*(OEt)₃(μ-WS₄)(CuCl)₂], however, in acetonitrile exists as 3 and the freed CuCl.

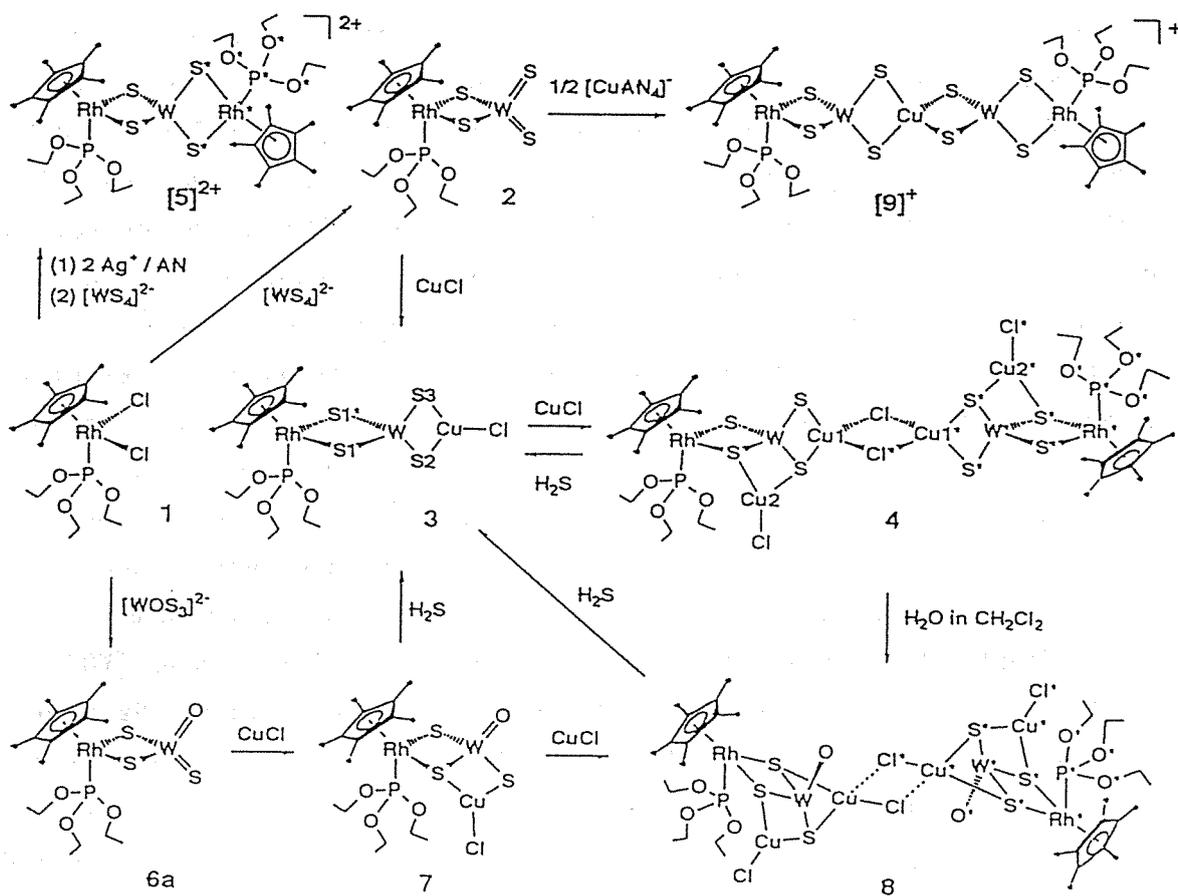
In Chapter 2 a unique conversion of a bridging S atom of 4 to a terminal O atom of [Cp**RhP*(OEt)₃(μ-WOS₃)(CuCl)Cu }₂(μ-Cl)₂](8) by the water saturated in dichloromethane is described. This is the first example of the

conversion of the bridging S atom in the M-S-M' groups into the terminal O atom without releasing the metal atoms. The use of the water saturated in dichloromethane is essential, because the several attempts to obtain **8** from **4** by using aqueous acetonitrile, basic conditions in common solvents, and two-phase conditions of water and dichloromethane which gave **1, 3**, $[\text{Cp}^*\text{RhP}(\text{OEt})_3(\mu\text{-WOS}_3)(\text{CuCl})]$ (**7**), and other unidentified products were not successful. On the other hand, clusters **2** and **3** are little reacted with the water saturated in dichloromethane or water under two-phase conditions of water and dichloromethane in contrast to **4**. It seems that the specific reactivity of the W-S-Cu groups of **4** is dependent on differences in electron densities of the S atoms and steric effects of the Cp* and P(OEt)₃ groups. A tentative mechanism of the transformation reaction, **4**→**8**, can be assumed as follows. Water molecule interacts with the W atom and the S atom that has the high electron density in the four S atoms of the μ-WS₄ group of **4** to give an intermediary species that has W-O-H and Cu-S-H groups, and then the species is transformed to **8**.

Cluster **8** was also obtained by a stepwise synthesis using $[\text{WOS}_3]^{2-}$ as a tungsten source: **1**→ $[\text{Cp}^*\text{RhP}(\text{OEt})_3(\mu\text{-S})_2\text{WOS}]$ (**6a**)→**7**→**8**. Cluster **6a** is one of two possible geometrical isomers of $[\text{Cp}^*\text{RhP}(\text{OEt})_3(\mu\text{-S})_2\text{WOS}]$. The structures of **7** and **8** were determined by X-ray analysis. In addition the reactions of **4, 7**, and **8** with hydrogen sulfide to give **3** as the only major product are studied in Chapter 2.

In Chapter 3 it was investigated whether fast atom bombardment mass spectrometry (FAB-MS) provides useful information about higher-nuclearity sulfide clusters, which may be synthesized by a direct synthetic method. The FAB mass spectrum of the linear trinuclear sulfide cluster **3** shows many ions heavier than the molecular ion. One envelope corresponds to a pentanuclear sulfide cluster, $[\{\text{Cp}^*\text{RhP}(\text{OEt})_3(\mu\text{-WS}_4)\}_2\text{Cu}]^+([\text{B}]^+)$. It was synthesized by the reaction between cluster **2** and Cu⁺ in a 2:1 molar ratio to yield the compound, $[\{\text{Cp}^*\text{RhP}(\text{OEt})_3(\mu\text{-WS}_4)\}_2\text{Cu}][\text{PF}_6]$ (**9**[PF₆])). The structure was determined by a combination of single-crystal X-ray diffraction analysis, Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS), and IR measurements. The FAB mass spectrum of **9**[PF₆] showed that the cationic cluster **9**⁺ is identical with **B**⁺ found in the FAB mass spectrum of **3**. Thus this result suggests that the FAB-MS technique provides useful guiding principal for synthesis of higher nuclearity clusters.

Scheme 1



審査結果の要旨

小江誠司君は、「高い核性を持つ異種金属硫化物クラスターの合成と反応」について論文をまとめ提出した。本研究の要点は次の(i)~(iii)にまとめられる。(i)クラスターの末端のビルディングブロックとして有機金属基を、そしてクラスターの骨格部分のビルディングブロックとして単核の金属錯体を用いる新しいクラスター合成法を確立した。そして、この合成法を用いてユニークな構造を持つ異種金属硫化物クラスターを合成し、その溶液および固体の構造を明らかにした。(ii)合成したクラスターの特異な反応性とM-S-M'骨格の構造および結合様式との相関を明らかにした。(iii)高速原子衝撃質量分析法(FAB-MS)を合成予測手段として用い、直線型五核硫化物クラスターの合成を行った。

具体的には、(i)立体化学や酸化数の異なる単核錯体、 $[\text{Cp}^*\text{RhP}(\text{OEt})_3\text{Cl}_2]$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)、 $[\text{W}_n\text{S}_{4-n}]^{2-}$ ($n=0, 1$)、そしてCuClをビルディングブロックの原料として用い、 Rh^{III} 、 W^{VI} 、 Cu^{I} からなる直線型三核 $[\text{Cp}^*\text{RhP}(\text{OEt})_3(\mu\text{-WS}_4)\text{CuCl}]$ (1)、バタフライ型三核 $[\text{Cp}^*\text{RhP}(\text{OEt})_3(\mu\text{-WOS}_3)\text{CuCl}]$ (2)、枝分かれ型八核 $[\{\text{Cp}^*\text{RhP}(\text{OEt})_3(\mu\text{-WS}_4)(\text{CuCl})\text{Cu}\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$ (3)、そして連結不完全キューバン型八核 $[\{\text{Cp}^*\text{RhP}(\text{OEt})_3(\mu\text{-WOS}_3)(\text{CuCl})\text{Cu}\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$ (4)、硫化物クラスターの合成に成功し、それらのX線結晶構造により明らかにした。(ii)クラスター3の $[\text{WS}_4]^{2-}$ 基の一つの架橋硫黄原子が、塩化メチレン中の水分子の酸素原子と交換し、そのクラスター骨格を劇的に変化させ、クラスター4が生成することを明らかにした。このような異種金属硫化物クラスター内の架橋硫黄原子がそのクラスターの核数を減少させることなく、末端の酸素原子に変化するという反応は今回初めて見いだされたものである。この反応は高い核性を持つ異種金属硫化物クラスター3に特異的なものであり、低い核性を持つクラスターでは起こらないことを明らかにした。(iii)三核クラスター1のFAB-MS測定において分子イオンよりも質量数の大きいイオンに対応するスペクトルがいくつか観測された。同位体分布とフラグメンテーションパターン、そしてドォーターイオンの解析により、それらのイオンの一つが、五つの金属原子からなる珍しい構造を持つクラスターイオンであると推定した。そして、実際にこのクラスターを(i)のビルディングブロック法により合成した。さらにX線構造解析によりこのクラスターが前例のない、五つの金属イオンが直線状(Rh-W-Cu-W-Rh)に配列した五核硫化物クラスター $[\{\text{Cp}^*\text{RhP}(\text{OEt})_3(\mu\text{-WS}_4)\}_2\text{Cu}]$ であることを明らかにした。この研究は、FAB-MSスペクトルデータが、高い核性を持つ金属硫化物クラスターの合成予測に役立つことを示す貴重な例である。

以上、本論文はこれまで合成困難とされてきた核性の高い異種金属硫化物クラスターを新しい手法で合成し、その溶液および固体の構造を明らかにしており、十分に学位論文としての価値があると判断された。

また、口述試験では、約1時間論文の内容について口頭で発表を行い、さらに1時間その内容について質疑応答および試問を行った。口頭発表は、研究目的、研究内容、研究成果、今後の展望についてよく整理されたものであり、よくポイントを押さえたわかりやすい発表であった。口頭発表後には、主に、(1)金属間相互作用の有無、(2)クラスターのデザインの指針、(3)五核クラスターの直線性と反応性との関係、(4)クラスターと小分子との反応性、などについての質問や、今後の研究の展望などの幅広い質問がなされたが、小江君はそれぞれの質問に対して的確な回答を行っており、本研究分野について十分に学習

し理解していることがうかがえた。また、論文は英文で作成されているが、英語の能力についても高い評価を得た。

以上により、審査委員全員一致で、口述試験に合格であると判断した。