

## 金属クラスター錯体触媒

### Catalysts of metal cluster complexes

理工学研究科物質科学部門 千原 貞次

Graduate School of Science and Engineering

#### Abstract

Our application of cluster complexes to catalysis has been reviewed. First, carbonyl clusters are applied to catalysis. Methylation of thermally stable  $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]^{2-}$  with methyl iodide at 120 °C yields  $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{16}(\text{CH}_3)]^-$ , which provides coordinatively unsaturated hydrido cluster  $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{15}\text{H}]^-$  by reaction with hydrogen at 100 °C. This cluster is an active catalyst for the hydrogenation and isomerization of olefins at 60 °C. However, we fail to isolate more deeply unsaturated cluster complexes as single crystals. These carbonyl clusters decompose below 200 °C. In the case of halide clusters such as  $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ , treatment in a hydrogen or helium stream at temperatures above 150 °C develops catalytic activities with retention of the cluster metal frameworks. Hydroxy groups formed by elimination of hydrogen halide from halogen and aqua ligands exhibit weak Brønsted acidity, and uncoordinated metal atoms exhibits platinum-like catalysis. The catalytic activities are stable as high as 400 °C. Thus, carbonyl and halide cluster complexes exhibit different behavior as catalysts.

#### 金属カルボニルクラスター<sup>1)</sup>

1960年代に入りコンピューターの発達で単結晶 X 線解析法が利用可能となり、有機金属錯体や金属クラスター錯体の構造決定が容易かつ正確に出来るようになり、現在のような研究が本格的に開始された。Wilkinson 錯体による水素化や、Ziegler-Natta 触媒による重合、ワッカー法などがこの頃開発されたが、それらの反応機構を調べるとともに分子性触媒を発展させるため、主として単核の新規有機金属錯体が合成される一方、それらを触媒として用いた新たな反応の開発が今も続いている。一方、3個以上の金属を含み、金属-金属直接結合を持つクラスター錯体では、一酸化炭素を配位子とする 8-10 族金属のカルボニルクラスター錯体が多数合成された。触媒として用いられた有機金属単核錯体の多くは白金族金属を中心とする 8-10 族金属であることと、工業的に利用されているバルク金属の多くは 8-10 族金属であることもあわせ、カルボニルクラスター錯体に対して触媒としての期待が生じた。すなわち、バルク金属のような多中心多電子系でありながら、単核錯体のような分子設計が可能な素性のはっきりした分子性化合物の性質を生かした触媒としての利用である。

約 30 年前に山崎博史先生の研究室に参加する機会を得、「(方針は指定しないが)クラスターに関する研究」を始めることとなった。私はそれ以前は固体の白金族金属触媒に関する研究をしていたので、クラスターの触媒としての利用をテーマとした。研究を開始するに当たり文献調査をすると、大きな問題があることを知った。クラスター錯体では、金属-金属結合 (80-120 kJ mol<sup>-1</sup>) は、金属-カルボニル結合 (150-190 kJ mol<sup>-1</sup>) に比べ弱く、200 °C 以下でほとんど全てのクラスター骨格が崩壊すること

が分かった。以下は、私と入れ違いに研究室を出られた研究者からの情報である。比較的熱に強いとされている  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  を加熱したところ  $120\text{ }^\circ\text{C}$  で分子が壊れた(図 1)。

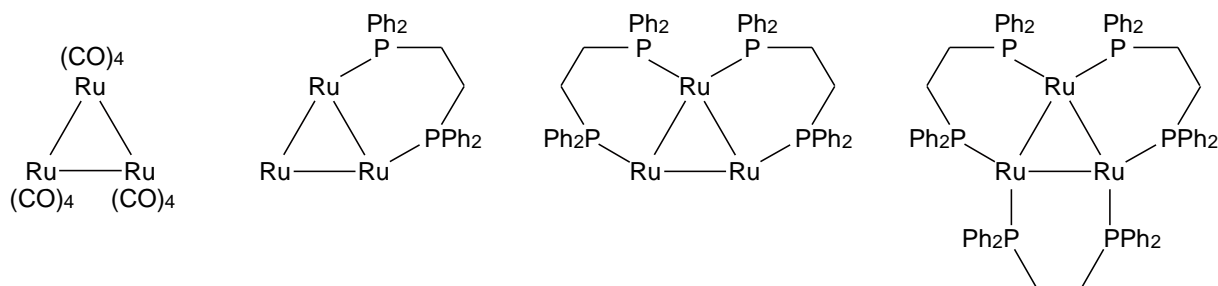


図1 ルテニウム三核クラスター錯体の架橋による骨格補強 配位 CO は一部省略した

そこで、クラスター骨格を補強するために二座配位子の  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$  で架橋したクラスター  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)$  を用いたが、やはり同じ温度で壊れた。つぎに二座配位子 2 分子で架橋したクラスター  $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$  を用いたが結果は同じであった。そこで 3 分子で架橋したクラスターを用いたところ、多少熱的には安定度が増したが立体的に込み合ってきたためか、うまく活性化できなかった、すなわち触媒として機能しなかったとのことであった。もう一人の研究者は別の立場で研究をされていた。すなわち、クラスターが反応条件下で崩壊するのは受け入れる、その代わりクラスター骨格が崩壊するというは今までであった金属-金属結合 (M-M) が無くなり、配位不飽和サイト (M $\cdot$ ) が生じることであるから、これを触媒活性点とする新規反応を開発するとの立場である。原料の有機物や一酸化炭素、水素とともにクラスターを仕込み、加熱反応を行い生成物を調べる方法である。この方法は現在でもカルボニルクラスターの利用法のひとつである。

さらに文献を調べた結果、その数年前に沸点  $162\text{ }^\circ\text{C}$  の溶媒中加熱により合成されたクラスター錯体  $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]^{2-}$  (1) (図 2) があるのを知った。合成温度からは熱的安定性が期待され、クラスター骨格が包蔵炭素により内部から補強されているのに加え、この包蔵炭素が 4 個のクラスター価電子(クラスター結合に寄与する電子)を供給するため、その分外部配位子数が少なくてよく配位子による立体障害が減少する。これを原料に選び、骨格を保持したクラスター触媒の研究を開始した。

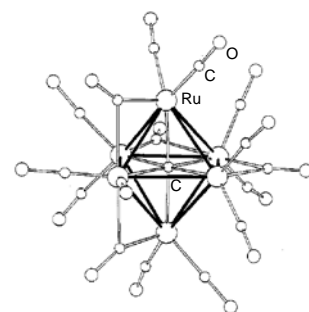


図2  $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]^{2-}$

合成されたままのクラスター錯体は一般に配位飽和、かつ金属-金属多重結合は無いので、触媒活性は無い。有機物と反応し得る触媒活性点は、配位不飽和サイトやその前駆体となるアルキルやアリル、オレフィンなどの有機配位子や、ヒドリド配位子、ハロゲン配位子、そして金属-金属多重結合である。そこで、有機配位子の導入を試みた。まずクラスターが-2 価であることに注目し、 $\text{CH}_3^+$ によるメチル基の導入を試みた。試薬として  $\text{CH}_3\text{I}$  を選んだが、沸点が  $42\text{ }^\circ\text{C}$  と低いので反応温度に制限がある。そこで耐圧反応容器(オートクレーブ)中で反応を行った。遊離する  $\text{I}^-$  をうまく溶媒和させ反応を円滑に進行させるため、「似たものは似たものを溶かす」の原則に従い、同じハロゲン化アルカンの  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  を溶媒とした。耐圧反応容器を用いる実験では、溶媒を選択する際も沸点を考慮する必要は無い。また、その後分かったことであるが、THF やアセトニトリルをこの反応で溶媒として用いると、遊離した  $\text{I}^-$  が反応に関与するため生成物が変わってきた。

反応方法は簡単である。反応液を入れた耐圧反応容器をある温度にセットした乾燥機に入れ 1 時間加熱後、容器を取り出し水冷する。反応液を少量取り出し薄相クロマト、または赤外分光分析することにより反応をモニターする。この一連の操作を、 $15\text{-}30\text{ }^\circ\text{C}$  ずつ温度を高めながら何度か、最後には原料が分解するまで繰り返し行い、望む反応が進行するかを調べる。蒸気圧の高い試薬を用いる

反応や、実験的に酸素や水分の混入を嫌う反応，加えて実験技術が未熟な者にとっては，一度の原料の仕込みで反応温度の影響をほぼ調べられるため，ゲージやニードルなど何も付いていない単純な 50–100 mL の小型耐圧反応容器は便利である．この実験では，120 °C で期待した反応の進行を確かめ，メチル誘導体 $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{16}(\text{CH}_3)]^-$  (**2**)を得た(式 1) (図 3)．

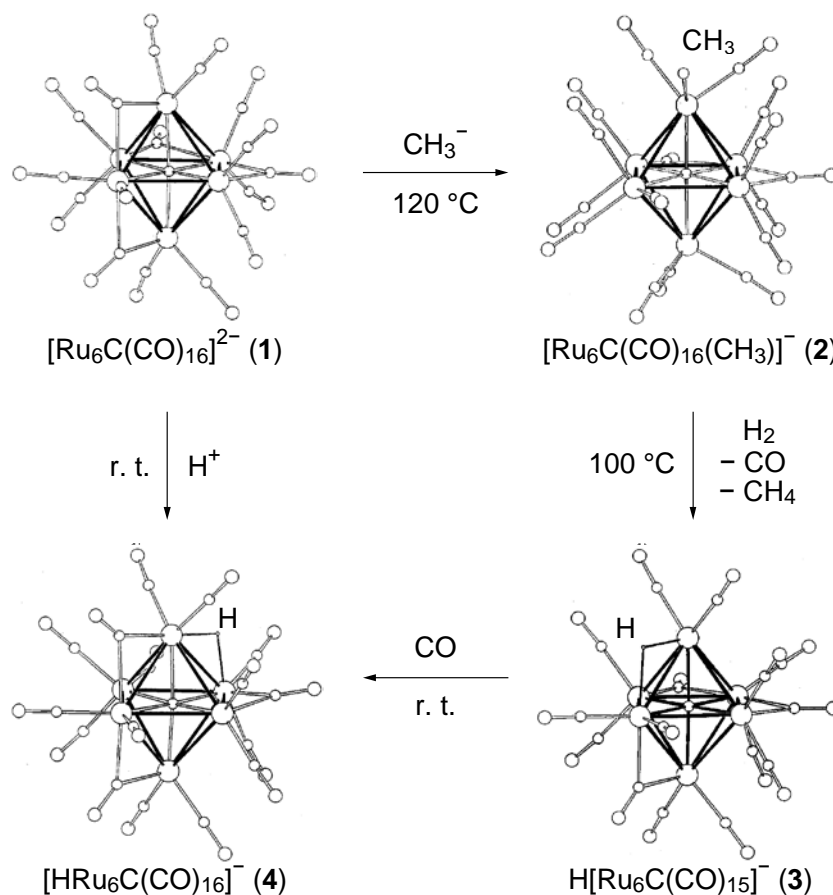
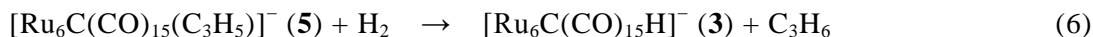
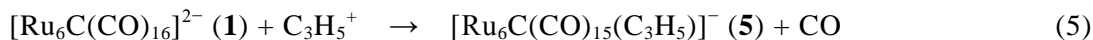
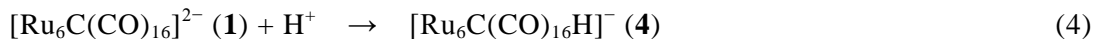


図3 錯体反応スキーム



次に，導入されたメチル基を活性化し，配位不飽和サイトを作る試みを行った．水素存在下，**2** のメタノール溶液を耐圧反応器に入れ，上記メチル化と同じ要領で反応をモニターながら温度をかけていったところ，100 °C で定量的にメタンの発生が認められた．反応液から錯体を単離し， $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{15}\text{H}]^-$  (**3**)を得た．反応により CO が 1 個失われていた(式 2)．**2** が水素と反応し  $\text{CH}_4$  を生成するためには，**2** に先ず水素が配位するための配位不飽和サイトが必要である．配位 CO が解離するために 100 °C への加熱が必要であったと考えられる．

配位飽和の  $\text{Ru}_6\text{C}$  系クラスター価電子は 86 であるが，**3** はクラスター価電子が 84 であるため，価電子数が 2 足りない配位不飽和ヒドリド種である．配位不飽和サイトは特定の Ru 上に見出すことは出来ず，価電子の不足分は 6 個の Ru 原子上に非局在化している(図 3)．室温下，一気圧の CO で **3** を処理すると直ちに配位飽和ヒドリド $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{16}\text{H}]^-$  (**4**)に変化した(式 3) (図 3)．分子式から想像さ

れるように、**4**は**1**に $H^+$ が付加した物質であり、実際**1**に当量の硫酸を添加することによっても**4**が得られた(式4). このようにして、2電子分の配位不飽和サイトと1個のヒドリドを活性点として持つクラスターを得ることが出来た. この配位不飽和ヒドリド錯体を用いて、60 °Cでオレフィンの水素化と異性化反応が進行することを確認した(図4).

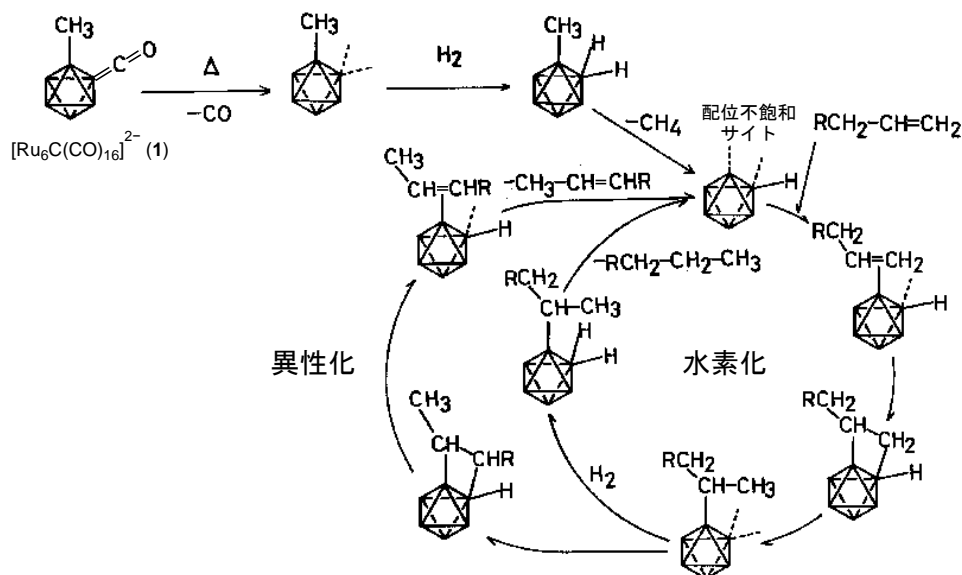


図4 オレフィンの水素化と異性化 電子2個分の配位不飽和と1個のヒドリド配位子があれば反応は進行する

クラスター錯体中に2電子分の配位不飽和サイトと1個のヒドリドがあれば、オレフィンの水素化と異性化が進行することは明らかである<sup>2)</sup>. なお、**1**に $C_3H_5Br$ を用いて130 °Cで $C_3H_5^+$ を付加させアシル錯体 $[Ru_6C(CO)_{15}(\mu-\eta^3-C_3H_5)]^-$  (**5**)を得た後(式5), これを130 °Cで水素で処理しても、配位不飽和ヒドリド錯体**3**が得られることは、確認した(式6).

これで、クラスターが骨格を保持してオレフィンの水素化反応の触媒になることは証明できた. しかし、いろいろな有機物が関与する複雑な反応では更に多くの配位不飽和サイトや、それに準じる活性点が必要となる. そこで、カルコゲニド配位に注目した. 硫黄やセレンが錯体に配位する場合は、1電子または3電子、5電子供与体となり得る. そこでSeが配位したクラスターの合成を試みた.**1**の負電荷に注目し**1**の溶液に $C_6H_5SeBr$ の溶液を室温で滴下したところ、形式的に $SeC_6H_5^+$ が付加したクラスター $[Ru_6C(CO)_{15}(\mu-SeC_6H_5)]^-$  (**6**)が得られた(式7) (図5). 単核錯体とは異なり、クラスター錯体上ではSeは架橋配位し、この化合物ではSeは3電子供与体で、不対電子が一组残っているため四面体型配置をとっている.

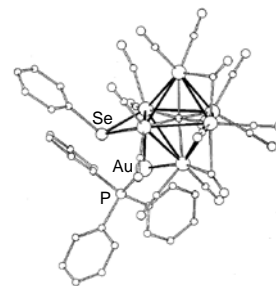
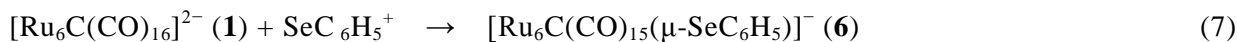


図5  $[Ru_6C(CO)_{15}(\mu-SeC_6H_5)(\mu-AuP(C_6H_5)_3)]^-$   $[Ru_6C(CO)_{15}(\mu-SeC_6H_5)]^-$  (**6**)の結晶化が出来なかったため**6**に $H^+$ とイソローバルな $[AuP(C_6H_5)_3]^+$ を付加させた生成物



つぎに **6** の溶液に室温で等量の  $\text{Me}_3\text{NO}$  を加え配位  $\text{CO}$  のうちの 1 個を  $\text{CO}_2$  として除くと, IR や Mass, 元素分析の結果を総合して,  $\text{CO}$  が 1 個少ない, 空いた配位座に  $\text{Se}$  が 3 座配位したと考えられる, クロマト精製が可能な安定なクラスター  $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{14}(\mu_3\text{-SeC}_6\text{H}_5)]^-$  (**7**) が得られた (式 8). **7** の結晶化には成功していないが, 関連する  $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{15}(\mu_3\text{-SO})]$  (図 6) や,  $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{15}(\mu_3\text{-CC}_6\text{H}_5)]^-$  (図 7) の構造を参考に,  $\text{Se}$  は三座架橋配位し, 5 電子供与に変化したと考えられた. すなわち, 1 個分の  $\text{CO}$  不足に対して  $\mu_2\text{-SeC}_6\text{H}_5$  配位子は  $\mu_3\text{-SeC}_6\text{H}_5$  へと変化し, 2 電子分の電子不足を補ったと考えられた.

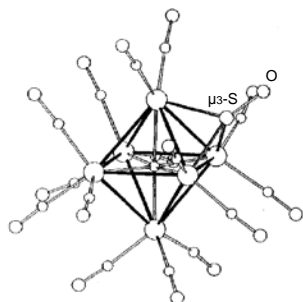


図6  $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{15}(\mu_3\text{-SO})]$

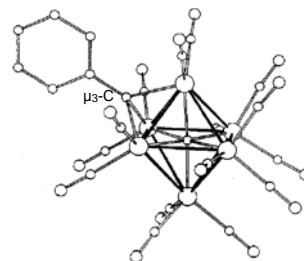


図7  $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{15}(\mu_3\text{-CC}_6\text{H}_5)]^-$

以上のことを踏まえ,  $\mu\text{-}\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$  と  $\mu\text{-SeC}_6\text{H}_5$  配位子を持つ 6 核ルテニウムカルボニルクラスター  $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{14}(\mu\text{-}\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\mu\text{-SeC}_6\text{H}_5)]$  (**8**) (図 8) を原料にすれば,  $\text{Me}_3\text{NO}$  による配位  $\text{CO}$  の除去と, 水素による活性化により 1 個のヒドリドと実質的に 4 電子分の配位不飽和サイトが共存したクラスター錯体を得られることが期待された. **7** の結晶化と平行して **8** の  $\text{Me}_3\text{NO}$  や水素による活性化を試みたところ, 目的物と思われる中性の比較的安定なクラスターは得られたが, 結局単結晶として取り出すことは出来なかった. 無論, 実際は **7** が生成していない可能性や, **8** の反応で期待するのは別の物質が生成している可能性はある.  $\text{SeC}_6\text{H}_5$  配位子については, より嵩が低く  $\text{CO}$  とそれほど大きさの変わらない  $\text{SeCH}_3$  配位子に置き換えたり,  $\text{CO}$  に関しては等価な配位子で, 置換基  $\text{R}$  の分子設計が可能なイソシアニド誘導体 ( $\text{CNR}$ ) に置き換えるなどの手法を試みたが, 力及ばずして目的物である 4 電子分の配位不飽和ヒドリドクラスターを単結晶として取り出すことは出来なかった.

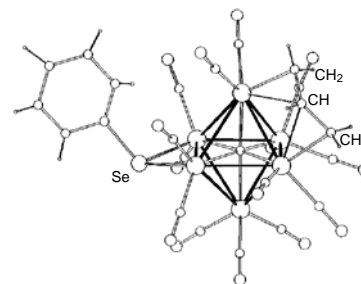


図8  $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{14}(\mu\text{-}\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\mu\text{-SeC}_6\text{H}_5)]$  (**8**)

特別な脈絡は無く, いろいろな試薬とクラスターを組み合わせることで反応させれば, 効率良く結晶性の良い新規クラスター錯体は得られるであろうし, そのような研究方法を取っておられる研究者も居た. しかし, 方向性を持ったクラスター錯体の合成については脇道は少なく, 明らかに反応の進行は認められる系についてですら, 結晶化の成功率は私の場合は 1% かそれ以下であった. 当初の目的であるクラスター錯体の分子デザインや合成, それらを用いた分子触媒反応を追いかけるはずの研究だったが, その大部分は結晶化という化学反応以外の作業に割かれたのが実態であった. 約 18 年目にしてついに逃げ出した. ただ, このテーマから去る頃になると, 分子の対称性は高いほど, 配位子相互の大きさがあまり変わらないほど, また対カチオンについてはクラスターアニオンと同じ程度の大きさを持つほど結晶性が高いことが, 自らの実験結果や結晶化という目的意識を持ち他人の論文を読むことを通じ分かってきた. しかし, 本来なら早い時期からこれらのことをあらかじめ考慮した攻め方が必要であった. さらに置換基  $\text{R}$  に水素結合や非配位性極性基を持つイソシアニドの利用など, 結晶化を促進する配位子の開発など, 新たな手段が不可欠であることも明らかとなっていった. 私が学生だった 40 年ほ

ど前とは違い、比較的短時間に成果が求められるようになってきたこともあり、可能なら化学で勝負する時間の多いテーマに従事したかったので、テーマを変えることとした。

## ハライドクラスター

ここまで得られた結果と反省を踏まえ、クラスター触媒の可能性を求めて以下の方針を立てた。

(i) 熱的にクラスター骨格が安定な錯体を利用し、(ii) お膳立てに対してではなく、本来の勝負どころである触媒反応の開発に時間をかけられるテーマを選択することである。

ハライドクラスターと呼ばれる合成化合物群が知られている。歴史は古く、1859年に最初のハライドクラスター $\text{MoCl}_2$ が合成された。当初は3量体 $\text{Mo}_3\text{Cl}_6$ と考えられていたが、1967年X線解析により6量体の固体クラスター構造 $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ すなわち、 $[\text{Mo}_6\text{Cl}^i_8]\text{Cl}^a_2\text{Cl}^{a-a}_{4/2}$ (図9)が確定された。

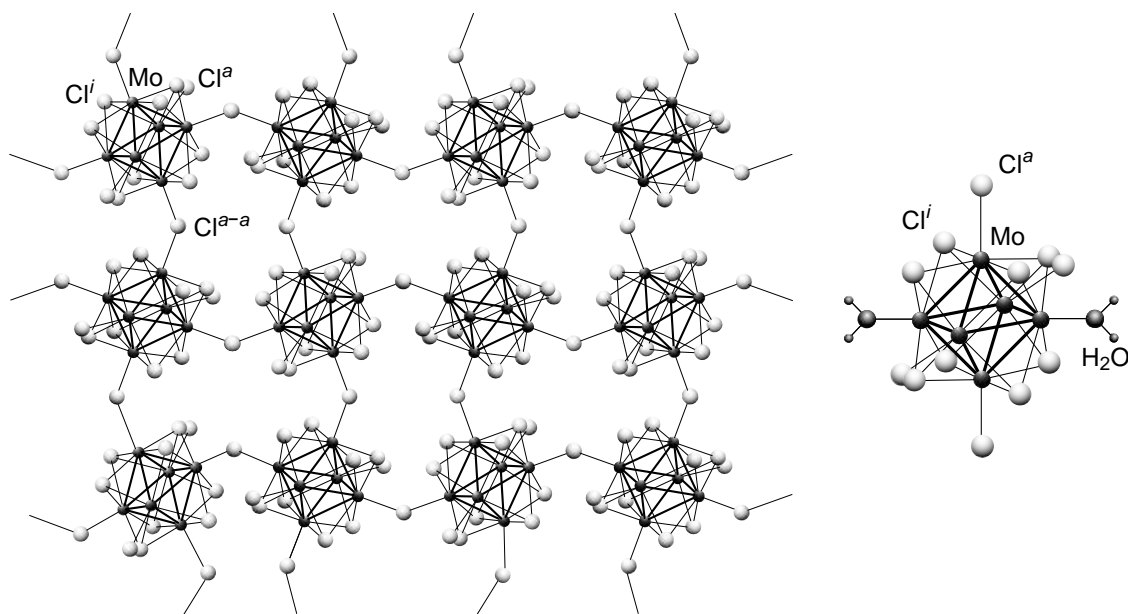


図9 固体  $\text{MoCl}_2$  クラスター ( $[\text{Mo}_6\text{Cl}^i_8]\text{Cl}^a_2\text{Cl}^{a-a}_{4/2}$ ) と分子性  $(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_2$  クラスター

固体クラスターを配位子で切り出すことにより、分子性のクラスターを得ることが出来る。たとえば、 $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ を濃塩酸中還流後、引き続き200℃で結晶水と対カチオン中の水分子を除去すると、分子性のクラスター $(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ を得ることが出来る。Paulingは、 $\alpha$ -ヘリックスの予言や、DNAの構造決定でケンブリッジグループとせりあつたことは良く知られているが、ハライドクラスターの6量体を予測した人の一人でもあり、主著「General Chemistry」のペーパーバック版表紙には、 $\text{Mo}_6\text{Cl}_8$ の構造が大きく描かれている。合成には650℃以上の高温が必要で、金属骨格は最密充填構造の母体である正八面体を取るため、骨格は熱的には安定なことが予想される。また、3族から7族までの広範な金属でハライドクラスターが合成され、金属のバリエーションが大きいことも特徴である。その中で5-7族金属のハライドクラスターは室温下、水や酸素に対して安定であるため取り扱いやすい。そこでこれらを触媒として反応を試みることにした。文献を調べると、 $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ が触媒調製の際の添加物として用いられ、分解して触媒の一部となる報告例はあったが、それ自体を触媒として用いた例は無かった。

合成されたままの正八面体骨格を持つハライドクラスター錯体には配位不飽和サイトや金属-金属多重結合は無く、触媒活性は期待できない。活性化する必要がある。考えられる方法のひとつは、配位ハロゲンにハロゲン化物イオンとして化学的に除去し、配位不飽和サイトを生じさせることであろう。これは溶液反応である。一方、配位という化学反応は、金属がLewis酸として、配位子がLewis塩基

として反応し、塩を作る反応である。その際、金属の電荷も配位子の電荷も実態としては変わらない。従って、加熱により中性の配位子を錯体から解離させることは可能であり、もともとの配位子は中性でなくても適当な原子の組み合わせで中性の分子を解離させることは可能であると考えた。これは気相反応でも可能である。錯体が安定であるということは、当該配位子の配位平衡定数は非常に大きい、すなわち配位子の解離が起きても再配位は容易に起きることが予想される。以上のことを踏まえ、錯体を加熱することによる中性配位子、または配位子間の反応による中性分子の解離を期待して、気相流通系で活性化を行うこととした(図 10)。

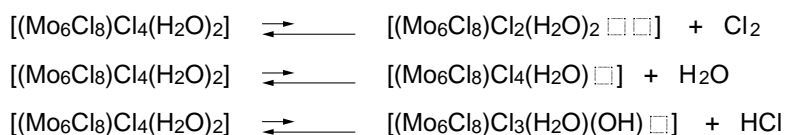
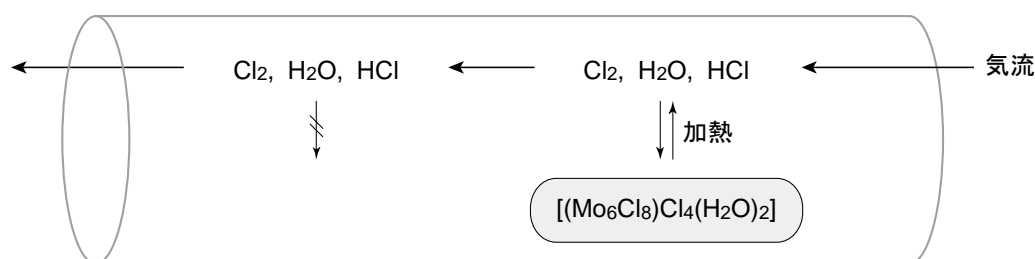


図10 [(Mo<sub>6</sub>Cl<sub>8</sub>)Cl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]から中性分子が脱離する可能性と、それを期待した気相流通反応系でのハライドクラスター活性化予想図

流通系を選んだのは、一旦解離した配位子が錯体に再配位できないようにするためであり、気相反応を選んだのは実験装置が比較的簡単に作れ、実験結果の解釈が容易なためであり、さらに、溶媒を用いた場合のように沸点による実験条件の制限は無いからでもある。水素やヘリウム気流中に流し込んだ原料の有機物が反応したかどうか、先ほどの小型耐圧反応容器を用いた合成実験と同じ要領で、漸次温度をかけながら様子を調べればよい。その際、期待通りクラスター骨格を残したまま活性化が行われれば望むところである。一方、カルボニルクラスターのところで述べたが、クラスター骨格の崩壊が先におきても触媒反応が進行すれば、すなわちクラスターが触媒の前駆体になった場合でも興味ある反応が進行すれば、最低限それでも良しとする立場を取った。

たとえば、物理化学の研究においては、分析・解析装置が決まればそこから得られる情報の限界が予想できるように、触媒反応では触媒種が決まれば進行する反応はおおよそ予想できる。すなわち、類似した物質がすでに触媒として用いられた場合は、それを参考にして似たような反応を試みればよい。しかし、今回は参考になりそうな触媒は無かった。そこで、いわば試薬棚の端から順に試薬を取り出し反応させ、進行した反応をリストアップし適切に分類することにより、出現した触媒活性点の本質を推察する方法を取った。その詳細と結果については既に本誌に報告したのでそちらを参照されたい<sup>3)</sup>。

## まとめ

上述したが、触媒反応全般を眺めると触媒が決まれば反応はほぼ決まる傾向がある。したがって、新規反応を目指す場合は、まったく新しいタイプの物質を触媒として用いるのが一つの方法で、その候補の一つとしてクラスター錯体を我々は選択した。クラスター錯体は多中心多電子系であるため、単核錯体には無い機能が期待されているが、その答えのひとつとして、活性点の構造が単核錯体とは若干異なることが分かった。すなわち、カルボニルクラスターでは、配位子である一酸化炭素のフラ

クシヨナリティー(流動性)により配位不飽和サイトが分子全体に非局在化する一方, 詳細は省略したがいろいろな活性基と共存できることが分かった. ハライドクラスターの場合も似たような状況で, 複数の活性点, すなわち配位不飽和サイトと Brønsted 酸点が共存出来た. これら複数の活性点が協奏的に機能した反応の開発が, クラスター触媒に期待されている.

一方, 同じクラスター錯体でも, カルボニルクラスターとハライドクラスターとでは, 基本的に中心金属が異なる. すなわち d 電子の数が異なるため, 主たる配位子がそれぞれ  $\pi$ -受容性配位子( $\pi$ -酸)と  $\pi$ -供与性配位子( $\pi$ -塩基)であり, その結果性質がまったく異なり同一に論じることは難しいことも明らかである. カルボニルクラスターは d 電子が余り気味で金属-金属結合が弱かったが, ハライドクラスターは d 電子数が 5 前後であるため金属-金属結合が強く, その結果熱的に安定であった. 加えて分子量が大きいため蒸気圧が低く, 400 °C 程度まで気相で分子性の固体触媒として使えることも分かった. 高温に耐える固体酸触媒は, 従来からゼオライトやヘテロポリ酸, Nafion-H が知られている. ゼオライトは 600 °C 以上にも耐える Brønsted 酸で, 形状選択性を持つことが特徴で, ヘテロポリ酸は 400 °C 程度に耐える Brønsted 酸で, 酸化作用を備えたことが特徴である. Nafion-H は, スルホン酸基をテフロン樹脂で繋ぎとめたような構造の酸で, 200 °C 以上では分解する. これらに比べハライドクラスターは, 400 °C 程度に耐え, 分子性オキソ酸であるため酸強度は弱い酸強度分布が狭く( $1.1 < H_0 \leq 1.5$ ), 白金族金属のように水素分子の活性化能を備えたことが特徴である.

今回は, レニウムスルフィドクラスター  $\text{Eu}_2[\text{Re}_6\text{S}_8]\text{S}_{6/2}$  やモリブデンスルフィドクラスター(シェブレル相化合物)  $\text{Cu}_3\text{Mo}_6\text{S}_8$  のようなカルコゲンを配位子とするカルコゲニドクラスターの触媒作用については割愛したが, これらもそれぞれ特徴ある触媒作用を示すことがわかっている<sup>4)</sup>.

## 注釈と引用文献

1. 論文として発表できなかったデータを一部含む. 一部は以下を参照: Y. Wakatsuki, T. Chihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72** (1999) 2357–2363.
2. 単核錯体の触媒反応機構のモデルで, 1 個の配位不飽和サイトと 1 個のヒドリド配位子があればオレフィンの水素化は進行することが示されている. S. Siegel, *J. Catal.*, **30** (1973) 139–145.
3. 長島, 千原, *CACS FORUM*, **3** (2012) 30–33.
4. レニウムスルフィドクラスターについては以下を参照: S. Kamiguchi, N. Ikeda, S. Nagashima, H. Kurokawa, H. Miura, T. Chihara, *J. Clust. Sci.* **20**, (2009) 683–693. モリブデンスルフィドクラスターについては以下を参照: S. Kamiguchi, K. Takeda, R. Kajio, K. Okumura, S. Nagashima, T. Chihara, *J. Clust. Sci.* **24**, (2013) 559–574.