

フェロセニウム塩存在下での混合金属—硫黄クラスター (C₅H₅)₂(Ph₂C₂S₂)₂Fe₂Mo₂S₄ およびメチルイソシアニドの反応

(福島大共生システム理工¹⁾) ○大内 壮人¹・高瀬 つぎ子¹・猪俣 慎二¹

Reaction of mixed-metal sulfur cluster (C₅H₅)₂(Ph₂C₂S₂)₂Fe₂Mo₂S₄ and methyl isocyanide in the presence of ferrocenium salt (¹*Faculty of Symbiotic System Science, Fukushima University*)
○Akito Ouchi,¹ Tsugiko Takase,¹ Shinji Inomata¹

We have already reported synthetic method of a mixed-metal cluster (C₅H₅)₂(Ph₂C₂S₂)₂Fe₂Mo₂S₄ by the reaction of Fe₂S₂(S₂C₂Ph₂)₂, (C₅H₅)₂Mo₂(CO)₆ and elemental sulfur.¹⁾ We report here the reactivity of the cluster with methyl isocyanide in order to know the activation ability of small molecules like nitrogenase.

In the presence of [(C₅H₅)₂Fe](PF₆), the reaction of (C₅H₅)₂(Ph₂C₂S₂)₂Fe₂Mo₂S₄ with methyl isocyanide²⁾ was carried out in acetonitrile at room temperature for 1h. The color of the reaction mixture changed from blue to green. The infrared spectrum of the product showed the strong CN stretching band at 2234 cm⁻¹. This value was shifted to high wave number compared to free methyl isocyanide (2165 cm⁻¹). The mass spectrum showed molecular ion peak at *m/z* = 1112 suggesting a formula [(C₅H₅)₂(Ph₂C₂S₂)₂Fe₂Mo₂S₄ · CH₃NC + Na]⁺. These data indicate that the isocyanide is very likely to coordinate to the cluster.

Keywords : *mixed-metal cluster; methyl isocyanide*

我々は硫黄架橋鉄ジチオレン二核錯体 Fe₂S₂(S₂C₂Ph₂)₂, モリブデンカルボニル二核錯体 (C₅H₅)₂Mo₂(CO)₆ および硫黄との熱反応により, 混合金属—硫黄クラスター (C₅H₅)₂(Ph₂C₂S₂)₂Fe₂Mo₂S₄ が得られることを報告している。¹⁾ 今回, ニトロゲナーゼのような小分子の活性化能を明らかにするためにメチルイソシアニドとの反応を行ったので報告する。

アセトニトリル中, (C₅H₅)₂(Ph₂C₂S₂)₂Fe₂Mo₂S₄ およびメチルイソシアニド²⁾を [(C₅H₅)₂Fe](PF₆)存在下, 室温で1時間反応させると, 反応溶液の色は青色から緑色へ変化し, 最終的に緑色粉末が得られた。その赤外吸収スペクトルは 2234 cm⁻¹ に CN 伸縮振動を示した。この値は配位していない場合の値(2165 cm⁻¹)より高波数シフトしており, イソシアニドが+電荷を帯びた金属中心へ配位している可能性が高いことを示唆して

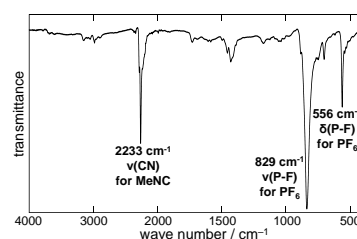


図 生成物の赤外吸収スペクトル

いる。質量スペクトルでは, *m/z* = 1112 に分子イオンピークを与え, クラスターに1分子のメチルイソシアニドが配位した生成物にナトリウムイオンが付加した物質に帰属できる。以上より, 酸化に伴うクラスターへのイソシアニドの配位が起こった可能性が高い。

- 1) Akito Ouchi, Takanori Inomata, Tsugiko Takase, Shinji Inomata, The 101st CSJ Annual meeting, P01-3vn (2021).
- 2) Schuster, R. E.; Scott, J. E.; Casanova, J., Jr. *Org. Synth. Coll.* **1973**, 5. 772.