

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月30日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009～2012

課題番号：21350033

研究課題名（和文） 新規窒素固定法に供する金属-硫黄クラスター分子の開発

研究課題名（英文） Development of Metal-Sulfur Cluster Molecules Leading to Novel Nitrogen Fixation

研究代表者

清野 秀岳 (SEINO HIDETAKE)

東京大学・生産技術研究所・助教

研究者番号：50292751

研究成果の概要（和文）：複数の金属原子と硫黄原子が集合した窒素固定酵素の活性部位構造に倣い、窒素分子変換の反応場につながる遷移金属-硫黄クラスターの開発を行った。立方体の頂点に金属と硫黄が四つずつ交互に配置されたクラスター骨格を、段階的な合成経路を用いて構築した。窒素分子の配位活性化能を持つクラスターの反応性を解明するとともに、クラスターを構成する金属元素を種々変更し、窒素固定と関連するヒドラジンや一酸化炭素などの小分子の特異な配位と変換を達成した。

研究成果の概要（英文）： Aiming at the reaction sites for conversion of nitrogen, transition metal-sulfur clusters were investigated as the models for the active site of nitrogenase, which was assembled from multiple metal and sulfur atoms. Stepwise synthetic routes were applied to construct the cluster skeletons, in which four metal and four sulfur atoms were located alternately at the corners of a cube. Reactivity of the cluster that could activate coordinated nitrogen molecule was revealed. Analogous clusters composed of different metal elements were prepared, and specific binding and conversion of hydrazine and carbon monoxide etc. on these clusters were achieved.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	5,900,000	1,770,000	7,670,000
2010年度	3,000,000	900,000	3,900,000
2011年度	3,000,000	900,000	3,900,000
2012年度	3,000,000	900,000	3,900,000
年度			
総計	14,900,000	4,470,000	19,370,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：有機金属化学、合成化学、触媒・化学プロセス、金属-硫黄クラスター、窒素固定酵素、水素生成、小分子活性化

1. 研究開始当初の背景

窒素は生命体を構成する主要元素の一つであるとともに、様々な産業資材の中で広汎に利用されている。その最も大きな資源は大気中に豊富に存在する窒素分子であるが、化学的にきわめて不活性であるため直接利用

することは生化学的にも工業的にも非常に困難である。自然界では窒素固定酵素（ニトロゲナーゼ）を持つ細菌が窒素分子をアンモニアへと変換し、それに由来する窒素化合物を植物が吸収して生長する。そのため、窒素肥料は食糧の増産に有効であり、人工的なア

ンモニア合成が大規模に行われている。ここで用いられるハーバー法では窒素と水素からアンモニアを合成するが、高温高压の過酷な反応条件 (Fe 系触媒で 500°C / 150 atm, Ru 系では 400°C / 70 atm) と原料水素ガス製造のため、大量の化石資源を必要とする (全世界のエネルギー総消費量の 1% 以上)。世界人口の増加に応じるため合成窒素肥料の需要はますます高まるが、化石資源依存を低減するためには新しい概念の反応系が強く望まれる。そこで次世代の窒素固定法の鍵として多くの研究者に注目されているのがニトロゲナーゼであり、これは常温常圧の温和な条件下で機能し、電子とプロトンを用いる機構で窒素を還元するのが特徴である。

近年になってニトロゲナーゼの活性部位構造が明らかにされたため、人工的な合成が精力的に試みられているが、未だ達成されていない。ニトロゲナーゼ中に鉄とモリブデンが存在することは古くから知られていたため、遷移金属錯体による窒素分子変換の可能性はるか以前から予測されて来た。窒素分子が配位した錯体は、 $[\text{Ru}(\text{N}_2)(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ が 1965 年に初めて合成された後、現在に至るまでほとんどの遷移金属について報告されている。それらの中には、配位窒素の変換が可能なものや、既に窒素分子の結合が開裂したものであり、常温常圧で触媒的にアンモニアやシリルアミンを合成した例もある。しかしながら、触媒回転数や還元剤の選択肢に限界があり、産業レベルでの有効性は見出し難い。

2. 研究の目的

常温常圧で窒素分子を触媒的に還元できる反応場が作れば、ハーバー法を代替する省資源型窒素固定法の実現に大いに貢献すると期待される。この反応場開発を目標とする研究は非常に挑戦的であるが、現実はこの条件で窒素固定をしているニトロゲナーゼの構造と機構を手本にすることで突破口が開けると考えられる。

最も活性の高い FeMo ニトロゲナーゼにおいて、実際に窒素分子の還元が行われる部位には、FeMo-co と呼ばれる $\text{Fe}_7\text{MoS}_9\text{X}$ のクラスター構造が存在することが明らかとなっている (注: 2011 年に X が炭素と決定された)。しかしこれは酵素の休息状態での構造であり、窒素分子の配位・変換の様子を直接観測することが困難なため、反応機構は未だ不明のままである。これを解明するための化学的アプローチとして、理論計算とモデル化合物合成とが検討されているが、人工的に FeMo-co を忠実に再現するのは容易ではない。しかも意外なことに、Fe, Mo に限らず全ての金属元素の硫黄クラスター化合物について、窒素分子が配位するものはこれまで全く無かった。

そこで本申請者らのグループでは、金属-硫黄クラスター上に窒素分子が配位するための条件を探索するため、FeMo-co の構造を模しつつ金属を Fe, Mo に限定せずに硫黄架橋多核錯体の合成研究を行って来た。このような独自のアプローチから、世界初となる窒素分子が配位した金属-硫黄クラスター $[\{\text{Ru}(\text{N}_2)(\text{tmeda})\}(\text{Cp}^*\text{Ir})_3(\mu_3\text{-S})_4]$ (**1**: tmeda = $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$, $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) の合成に 2007 年に成功した。金属元素が異なることを除けば、**1** のクラスター骨格は FeMo-co の部分構造とよい一致を示している (図 3-1 参照)。Ru 上の窒素分子は end-on 様式で配位しており、他のいかなる Ru 窒素錯体よりも強く活性化されている。end-on 配位は、触媒的に窒素分子を変換できる既知の錯体すべてにおいて見られる様式である。**1** は異種金属多核錯体とみなせるが、これまでの多核窒素錯体は同種二核錯体がほとんどであり、**1** では新たに異種元素の相乗効果を機能に盛り込むことが可能である。

本研究は現在最も生体系に近い窒素錯体である **1** を土台に、金属元素や補助配位子を変更して窒素分子の配位活性化能・化学変換能を系統的に検討することを目的とする。また、窒素分子と等電子的な小分子や、ニトロゲナーゼ基質と呼ばれる窒素固定関連分子も対象とし、金属-硫黄クラスターを触媒とした温和な条件下での変換反応を開発する。

3. 研究の方法

窒素が配位した金属-硫黄クラスター $[\{\text{Ru}(\text{N}_2)(\text{tmeda})\}(\text{Cp}^*\text{Ir})_3(\mu_3\text{-S})_4]$ (**1**: tmeda = $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$, $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$; 図 3-1) では、Ru 金属からの逆供与のために配位窒素の結合は比較的強いものの、プロトン化によるアンモニアへの変換が達成されるには至っていない。そこで、このクラスターの反応の様態を明らかにするため、プロトン以外の求電子剤との反応を検討した。また、Ru 上の補助配位子を換えることによって、電子的・立体的に反応性のチューニングを試みた。

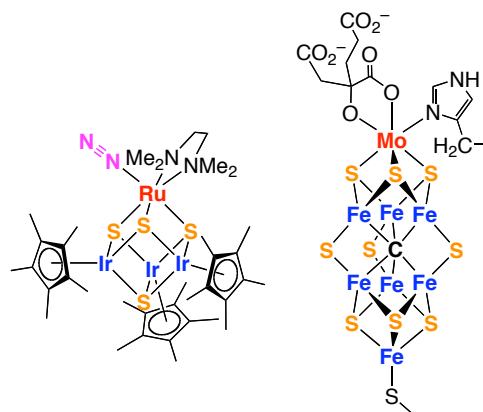


図 3-1. 人工の窒素配位クラスター**1** (左) と FeMo-co (右) の構造

続いて、配位窒素への逆供与を強めることを目的として、窒素分子の配位活性化および変換能力が高いクラスター分子の開発を行った。クラスター1にあるキューバン型の中心骨格は四つの金属原子を段階的に集積させたものであり、この手法を応用して別の金属組成を有するクラスターを合成した。窒素分子の配位サイトにあたる金属は、活性化に最も大きく寄与すると考えたため、これをRu以外の元素に変更したクラスターを合成した。ここではとりわけ、窒素分子の変換反応の報告が多く、ニトロゲナーゼの鍵金属でもある5, 6族金属と鉄の導入を行った。

ニトロゲナーゼは窒素以外にも、ヒドラジン、ニトリル、イソシアニド、アルキンなどの小分子を還元する能力を持っている（これらはニトロゲナーゼ基質と呼ばれる）。従来知られている窒素錯体も、窒素分子が配位するサイトで様々な基質を変換できる。酵素反応の機能モデルとして、本研究で新規に合成されたクラスターとこれら小分子との反応を検討した。

ニトロゲナーゼの機能に倣い、電子とプロトンを与えることによってクラスター上で基質分子の還元を進行させる反応系の開発を行った。ここでは触媒となるクラスターの他、電子源とプロトン源として用いる試薬が反応の選択性に影響を与える因子となる。窒素分子のアンモニアへの変換を第一の目標としつつ、他のニトロゲナーゼ基質も検討の対象とした。

4. 研究成果

(1) 窒素配位クラスターの性質の解明

配位窒素の変換を目的として、クラスター1（以下 $[\{Ru(N_2)(tmeda)\}@Ir_3S_4]$ のように表記し、類縁クラスターもこれに倣う）とプロトン供与体との反応を検討したが、いかなる条件においても含窒素化合物の生成は見られなかった。このクラスターは電子供与体として反応しており、プロトン還元して水素ガスを生成するとともに、窒素を解離した二電子酸化体 $[\{Ru(tmeda)\}@Ir_3S_4]^{2+}$ (2^{2+})に変化していることが判明した。このクラスターをアセトニトリルに溶解すると生成する $[\{Ru(MeCN)(tmeda)\}@Ir_3S_4]^{2+}$ ($2^{2+}+MeCN$)は、窒素下で試薬により二電子還元すると1に変換されることが既に報告済みである。今回改めて溶液中での $2^{2+}+MeCN$ のNMRおよび電気化学測定を行ったところ、非配位性溶媒中ではMeCN配位子の速い解離と再配位を示唆する結果が得られた。 $2^{2+}+MeCN$ の電気化学的還元では二電子目の導入過程が複数観測されたが、その中で正側の電位に位置するものは窒素雰囲気下でのみ現れ、過剰のMeCNの添加やアルゴン置換により消失した。これとほぼ等しい電位において、窒素雰囲気下での 2^{2+}

の還元過程が準可逆的に観測されたが、アルゴン雰囲気下では大きく負側にシフトし非可逆となった。これらの結果は窒素分子の配位が、クラスターへの電子移動とほぼ同時に起こり、還元型クラスターの安定化に寄与していることに対応すると考えられる。なお、低酸化状態にしても窒素配位能が認められないクラスター（Ru上の補助配位子が異なる類縁体で、後述する）は、上記のような電気化学的特徴を示さない。

プロトン源に加え穏やかな還元剤の Cp_2Co を共存させた系では、1は水素発生触媒として機能する。これは、高酸化状態の 2^{2+} が二電子還元を受けて1と同じ酸化状態に戻ることで説明される。1を500当量の $[LutH][BF_4]$ ($Lut = 2,6$ -lutidine)および Cp_2Co とともにTHF中室温で攪拌すると、1時間で206当量の水素が生成した。プロトン源を $[LutH][BF_4]$ よりも pK_a の大きい $[Et_3NH][BF_4]$ に換えると著しい反応速度の低下が見られた（1時間後の回転数15回、24時間後の回転数172回）。

クラスター1とMeOTf ($Tf = SO_2CF_3$)との反応では、メチル化は配位窒素上では起こらずに、Ruに隣接するスルフィド上で選択的に進行した（図4-1）。

これから、クラスターのプロトン化において硫黄原子が優位な反応点となっていることが推測される。

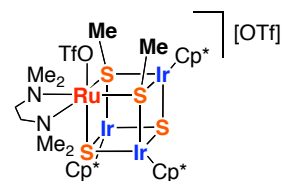


図4-1.

(2) 補助配位子の効果の検討

クラスター1のRuサイトに結合している補助配位子を変更することによって、クラスターの性質がどう変化するか検討した。1の類縁体となる窒素配位クラスターを得るため、 $[\{Ru(MeCN)(dmpe)\}@Ir_3S_4]^{2+}$ ($dmpe = Me_2PCH_2CH_2PMe_2$)を窒素雰囲気下で還元したところ、 $[\{Ru(MeCN)(dmpe)\}@Ir_3S_4]$ が得られた。単結晶X線回折法により決定した分子構造は1のものと類似しているが、Ru-N結合距離が約2.1 Åと長いことからMeCN配位子への逆供与が弱いことを示している。Ru上に二座ホスフィンを有するクラスターでは、ジアミンの場合に比べクラスターの電子供与能が低いことが電気化学的測定により明らかになっており、窒素分子が配位しにくい原因と考えられる。別の補助配位子も検討したが、窒素の配位には至らなかった。

$[\{Ru(MeCN)_3\}@Ir_3S_4][PF_6]_2$ にMeCN中でピロリジンを加えると、MeCNへの付加生成物 $MeC(=NH)NC_4H_9$ を配位したクラスターが得られたが、触媒的な有機変換反応にはならなかった。一方、 $[\{Ru(PPh_3)\}@Ir_3S_4][PF_6]_2$ をEtCNに溶解したのち結晶化させると、EtCN二分子が配位したもの（図4-2、上）の他に、少

量成分として二つの Ru 原子間がシアノ配位子で架橋されたダブルキューバン型クラスターが単離された(同下)。シアノ配位子は EtCN から脱離したものと考えられ、MeCN では本反応が進行しない。ニトロゲナーゼ基質の一つであるシアノ化物イオンがクラスターの間に取り込まれていることは興味深く、クラスターへの電子付加によってどのように変換されるか、今後検討の余地がある。

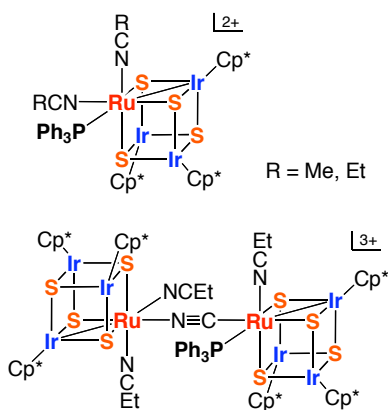


図 4-2.

プロトン源と電子源を組み合わせると水素を発生する触媒活性が、クラスター1と同様に Ru 上の補助配位子が異なる類縁クラスターやその酸化体にも認められた。Ru 上の配位子によって活性に差が生じ、反応後にはいくつかの異なるタイプのクラスターが回収された。反応系中から単離同定されたクラスターを中間体と仮定し、水素生成反応の機構を図 4-3 のように推定した。

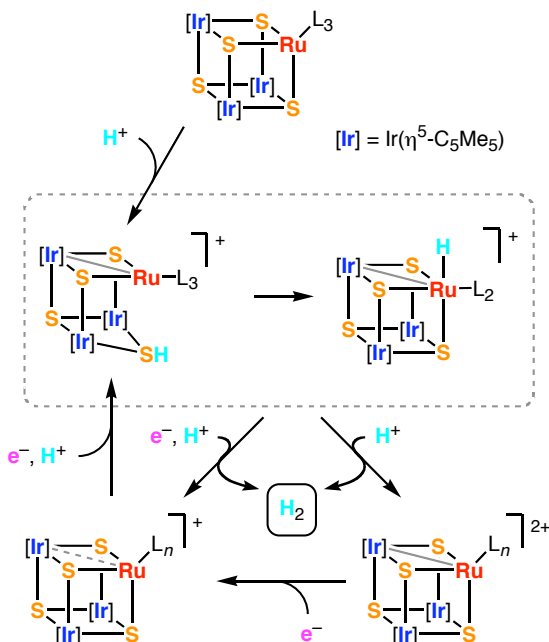


図 4-3.

(3) 6 族サイトを持つクラスターの開発

1 のクラスター骨格構築においてテンプレートにした $[(Cp^*Ir)_3(\mu_3-S)(\mu_2-SH)_3]Cl$ (3)

を用い、Mo, W の 0 価カルボニル錯体との反応によって $[(M(CO)_3)@Ir_3S_4]$ (4: M = Mo, W) を合成した。Mo クラスター **4_{Mo}** は加熱下に $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$ (dppe) によって CO 配位子二つが置換され、 $[(Mo(CO)(dppe))@Ir_3S_4]$ (**5_{Mo}**) に変換された。**5_{Mo}** の CO 伸縮振動は 1725 cm^{-1} に観測されるが、これは末端配位 CO としては極めて低波数であり、Mo 中心の π 電子供与性が極めて強いことを示唆している。同程度の低波数シフトが $[Mo(CO)(NCMe)(dppe)_2]$ について報告されている (1738 cm^{-1}) が、これに対応する窒素錯体 $[Mo(N_2)(NCMe)(dppe)_2]$ では配位窒素がプロトン化やアシル化を受けるほど高度に求核的であることが知られている。従って **5_{Mo}** の CO を N_2 で置き換えたクラスターでは、配位窒素と求電子剤との反応が十分に期待できる。そのため残りの CO 配位子の解離を試みたが、本研究期間中では達成できなかった。試薬によって **5_{Mo}** を二電子酸化すると CO への逆供与は弱まる(伸縮振動: 1925 cm^{-1}) が、ここから CO の解離が選択的に進行しなかったためであり、他の経路を探索する必要がある。

一方、クラスター4 と置換 σ -キノンとの反応ではすべての CO が解離し、カテコラート配位子 (cat) とオキノ配位子とが 6 族サイトに結合したクラスター $[(Mo(cat))@Ir_3S_4]$ が中程度の収率で得られた。電子供与試薬とプロトン源存在下において、このクラスターはヒドラジンの還元的 N-N 結合切断を触媒し、活性は 6 族金属 M とカテコラート配位子に依存した。中でも活性が顕著であった Mo-テトラクロロカテコラート誘導体の反応を以下に記述する。 Cp_2Co を電子源とする $PhMeNNH_2$ の還元が、5 mol% のクラスターを用いることにより、プロトン存在下に室温で進行し、ほぼ定量的に $PhMeNH$ と NH_3 とが生成した。各種プロトン源の中では $[Et_3NH][BF_4]$ を用いたときが最も選択性が良好で、酸性度が上がると水素生成の割合が増加した。一置換ヒドラジンに対しては同様の触媒活性を示したが、1,2-二置換ヒドラジンでは効率が低下した。無置換ヒドラジンの還元ははるかに速く進行したが (TOF > 60/h)、窒素ガスの生成から不均化反応もわずかに併発していることが判明した。実際にヒドラジンのみをクラスター (1-5 mol%) と反応させたところ、 NH_3 と N_2 が 4:1 のモル比で生成した。 Cp_2Co を添加する還元反応に比べると反応は遅いが、室温で進行するという点では、硫黄架橋多核錯体の中で最も高活性な触媒と言える。

(4) 5 族サイトを持つクラスターの開発

不完全キューバン型テンプレート **3** と $M(NMe_2)_5$ (M = Nb, Ta) を反応させた後、 Me_3SiCl で処理することによってキューバン型クラスター $[(MCl_3)@Ir_3S_4]$ (**6**) を良好な収率で得ることに成功した。Ta クラスター **6_{Ta}** に水存在

下で塩基を作用させると、オキソ三架橋ダブルキューバン型クラスター**7**に変換された。さらに、これをエタノールに溶解し結晶化させると、オキソ-エトキソ架橋体**8**が得られた(図4-4)。

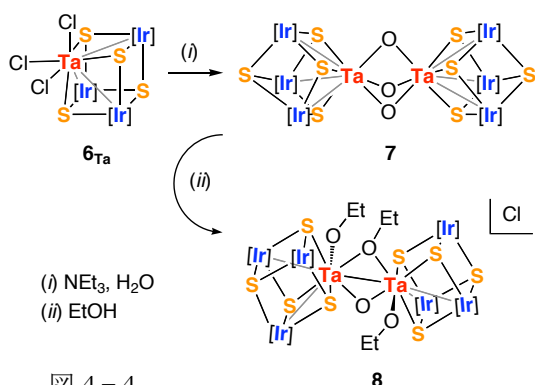


図4-4.

6_{Ta}を過剰のヒドラジンと反応させたとこ、オキソ配位子とヒドラジンが二つのTa原子間を架橋したダブルキューバン構造が形成された。水を添加すると収率は向上し、モノ架橋オキソ型の**9**が単離された。反応系にK[PF₆]を添加すると、ビス架橋オキソ型の**10**が得られた(図4-5)。これらのクラスターにおいて、架橋ヒドラジンとTa原子の結合距離は非常に長く(> 2.3 Å)、配位は弱いと考えられる。**9**, **10**は八つの金属原子からなるスルフィドクラスターで、窒素分子の還元中間体の一つに挙げられるヒドラジンが内部に取り込まれている。ニトロゲナーゼ活性部位における窒素分子の還元過程としてある理論計算から提案されている中間構造は、本クラスターとよく類似している。

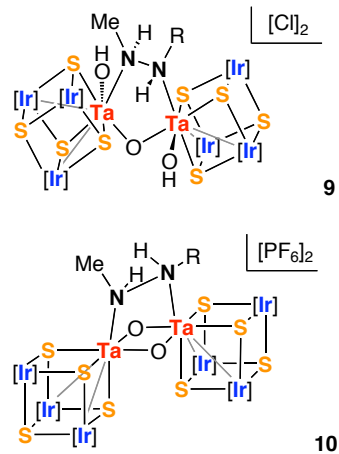


図4-5.

(5) 鉄サイトを持つクラスターの開発

テンプレートクラスター**3**とFeCl₃またはFe[BF₄]₂を反応させると、[(FeCl)@Ir₃S₄]が中程度の収率で得られた。窒素分子の配位を狙い還元を試みたが、同定可能な生成物は得られていない。このクラスターは酸素分子と容易に反応し、架橋スルフィドの一つが酸素化されたクラスター**11**を与えた(図4-6)。

(6) 金属-硫黄クラスターと酸素分子の反応 金属-硫黄クラスターと無機小分子との相

互作用を解明する観点から、擬キューバン型骨格を有する[(Cp[∧]Ru)₂(MCl₂)₂(μ₃-S)₂(μ₃-Cl)₂](M = Sb, Bi; Cp[∧] = η⁵-C₅Me₄Et)と酸素分子との反応を行った。このクラスターはPPh₃の酸素酸化を触媒し、その触媒活性種としてクラスターの酸素化によって生成する三核クラスター**12**および**13**が見出された(図4-6)。Sbを含むクラスター**12_{Sb}**を常圧の酸素と反応させると**13**が生成し、**13**にPPh₃または水素を作用させると**12_{Sb}**が再生した。

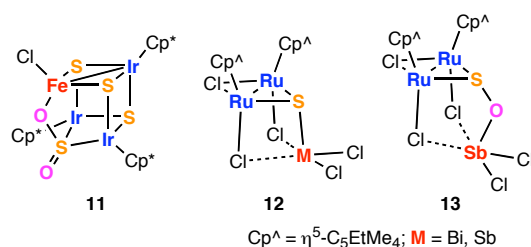


図4-6.

(7) 硫黄クラスター骨格の幾何構造変化

キューバン型クラスター骨格は、四つの金属原子が四面体型に配置し、その四つの面上に硫黄原子がキャップした構造と見なすことができる。同じ金属組成でも、金属原子が菱形に配列し、面の上下に硫黄原子が二つずつμ₃-配位した幾何構造のクラスターも存在する。これらの骨格構造は、合成経路よりはむしろ、クラスター全体の電子状態や、個々の金属の配位幾何構造などを反映していることを示した(図4-7)。不完全キューバン型Re₂IrS₄クラスター**14**とPt(0)ホスフィン錯体の反応からは、平面型のM₄S₄クラスター**15**が生成した。一方、**14**と1当量のPd(0)ホスフィン錯体からはキューバン型クラスター**16**が生成することを以前報告している。これらは、電子供与能の高いPtがクラスター内で+2価の平面四配位となるのに対し、Pdは0価で四面体型であるためと説明される。**16**に二座ホスフィンを加えると、Pd-S結合の一つが開裂して、平面型のクラスター骨格**17**に移行した。**16**は過剰量のPd(0)錯体と反応し、三つの三角形が頂点を共有して連結した七核クラスター**18**を生成した。

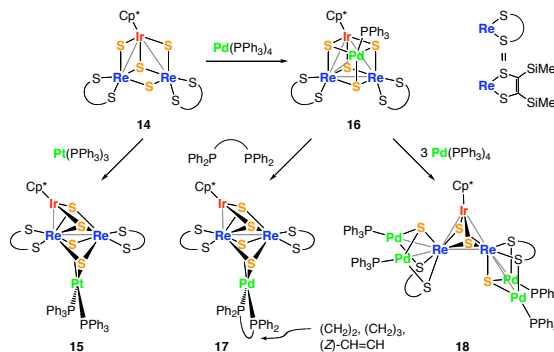


図4-7.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計10件)

① Kazumasa Oya, Hidetake Seino, Midori Akiizumi, Yasushi Mizobe; Preparation of Incomplete Cubane-Type $Ru_2M(\mu_3-S)(\mu_2-Cl)_3$ Clusters (M = Sb, Bi) and Isolation of the Ru_2Sb Cluster Having a Novel μ_3-SO Ligand. Functions in Oxygen Atom Transfer and Catalytic Oxidation of PPh_3 to $O=PPh_3$ by Molecular O_2 ; *Organometallics*, **30**(11), 2939-2946 (2011), DOI: 10.1021/om101095a; 査読有

② Hidetake Seino, Masanobu Hidai; Catalytic functions of cubane-type M_4S_4 clusters; *Chemical Science*, **2**(5), 847-857 (2011), DOI: 10.1039/c0sc00545b; 査読有

③ Rie Shibata, Hidetake Seino, Shunpei Fujii, Yasushi Mizobe; Core Conversion Reactions of the Cubane-Type Metal-Sulfido Clusters: Shape Shift, Contraction, and Expansion of the $MM'Re_2S_4$ Cubanes (M = Ir, Rh, Ru; M' = Pt, Pd); *Inorganic Chemistry*, **49**(15), 6889-6896 (2010), DOI: 10.1021/ic100339f; 査読有

④ Hidetake Seino, Hiroyuki Mori, Aya Shinozaki, Yasushi Mizobe; Incorporation of Fe into the void corner of the incomplete cubane-type $Ir_3S(SH)_3$ sulfido-hydrosulfido cluster to give new cubane-type Ir_3FeS_4 clusters; *Journal of Organometallic Chemistry*, **695**(15-16), 1878-1882 (2010), DOI: 10.1016/j.jorganchem.2010.04.030; 査読有

⑤ Hiromasa Tanaka, Fumihiro Ohsako, Hidetake Seino, Yasushi Mizobe, Kazunari Yoshizawa; Theoretical Study on Activation and Protonation of Dinitrogen on Cubane-Type MIr_3S_4 Clusters (M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Ru, and W), *Inorganic Chemistry*, **49**(5), 2464-2470 (2010), DOI: 10.1021/ic902414n; 査読有

⑥ Kentaro Iwasa, Hidetake Seino, Fumiya Niikura, Yasushi Mizobe; Preparation of a bis(hydrosulfido) complex of Mo having a tetrakisphosphine co-ligand and its transformation into $MoRh_2$ and $MoIr_2$ mixed-metal sulfido clusters; *Dalton Transactions*, **2009**(31), 6134-6140 (2009), DOI: 10.1039/b902386k, 査読有

[学会発表] (計12件)

① 清野秀岳; 貴金属元素を含むキュバン型スルフィドクラスターと含窒素小分子の反応; 第43回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2012年11月11日、名古屋工業大学

② Hidetake Seino, Yusuke Watanabe, Yuta Manaka, Yasushi Mizobe; Reactions of Cubane-type $MoIr_3S_4$ and $TaIr_3S_4$ Clusters with Hydrazine Compounds; 40th International Conference on Coordination Chemistry, 2012年9月12日、バレンシア (スペイン)

③ 柴田祐介、清野秀岳、溝部裕司; キュバン型 $TaIr_3S_4$ クラスターの合成と架橋ヒドラジン配位子を有するダブルキュバン構造の形成; 第61回錯体化学討論会、2011年9月19日、岡山理科大学

④ 清野秀岳、間中勇太、溝部裕司; カテコラート配位子を有するキュバン型 $MoIr_3S_4$ スルフィドクラスターによるヒドラジンの触媒的還元反応; 日本化学会第91春季年会、2011年3月29日、神奈川大学・横浜キャンパス

⑤ Yasushi Mizobe, Hidetake Seino; Preparation of Metal-Sulfido Clusters as the New Models of the Active Site of Nitrogenase; *Pacificchem 2010*, 2010年12月17日、ホノルル (アメリカ合衆国)

⑥ 清野秀岳、平田恵一、森浩之、溝部裕司; 窒素分子配位キュバン型金属-硫黄クラスターの反応性とプロトン還元における触媒機能; 第57回有機金属化学討論会、2010年9月18日、中央大学多摩キャンパス

⑦ Hidetake Seino, Yasushi Mizobe; Syntheses of the Cubane-type Transition-Metal Sulfido Clusters for Activation of Molecular Dinitrogen; *The 14th International Conference on Biological Inorganic Chemistry*, 2009年7月26日、名古屋国際会議場

[図書] (計2件)

① Yasushi Mizobe, Hidetake Seino; Metal-Sulfur Clusters as the Model for the Active Sites of Metalloenzymes, in "Handbook of Chalcogen Chemistry," F. Devillanova, W.-W. Du Mont Eds.; RSC Publishing; 18 pages, in press (2013); ISBN (print): 978-1-84973-622-0.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

清野 秀岳 (SEINO HIDETAKE)
東京大学・生産技術研究所・助教
研究者番号: 50292751

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

溝部 裕司 (MIZOBE YASUSHI)
東京大学・生産技術研究所・教授
研究者番号: 40175609