

金属-硫黄クラスターの合成, 反応, および生体関連機能の研究

京都大学化学研究所附属元素科学国際研究センター錯体触媒変換化学 谷藤一樹

研究成果概要

本研究では、酵素の触媒活性にならう金属-硫黄補酵素を参考に、複数の金属と硫黄からなるクラスターを化学合成し、触媒応用を目指している。特に最近、立方体型の構造を持つ $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{M}]$ クラスター (M は遷移金属) が還元的な条件下でも非常に高い安定性を示し、窒素分子 (N_2) や二酸化炭素 (CO_2) の還元反応を触媒することを見出している (Figure 1)。

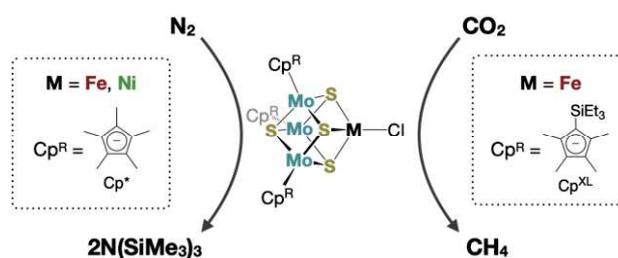


Figure 1. 立方体型 $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{M}]$ クラスターの構造とその N_2 ならびに CO_2 還元反応。

本年度は、上述の立方体型クラスターの M としてニッケル (Ni) を導入したものが、 N_2 シリル化反応を触媒することを見出し、理論計算によってこのクラスターと N_2 間の相互作用を詳しく解析した。また M に鉄 (Fe) を有する場合の計算結果と比較を行い、M の違いによる N_2 との相互作用様式 (静電相互作用や軌道相互作用による安定化) への影響を評価した。より高い触媒活性を示す Fe では、M- N_2 間により大きな軌道相互作用による安定化が働き、基質である N_2 の捕捉能が高いことが示唆された。この成果は、*Coordination Chemistry Research* 誌に査読付き研究論文として掲載された。

また現在、様々な $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{M}]$ クラスターに対して N_2 シリル化反応の触媒活性を評価し、機械学習を用いてクラスターの構造と触媒活性間の相関を予測する、というプロジェクトを進めている。クラスターの性質を示すパラメータとして、各クラスターの DFT 計算による構造最適化を行い、HOMO、LUMO エネルギー準位などの情報を得るための手段として利用する試みを進めている。反応サイト M として 5 種類の第一遷移金属 (Mn、Fe、Co、Ni、Cu) の検討を進めており、順次 DFT 計算による構造最適化に着手する予定である。

発表論文 (謝辞なし)

Matsuoka, Y.; Sakai, Y.; Izu, H.; Shimoyama, S.; Fujisawa, M.; Tada, M.; Lakshan, N. M.; Sameera, W. M. C.; Tanifuji, K.; Ohki, Y. Silylation of N_2 Catalyzed by Cubic $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Ni}]$ Clusters Bearing Mo-Bound Cyclopentadienyl Ligands. *Coord. Chem. Res.* **2024**, *1* (100001), 100001.