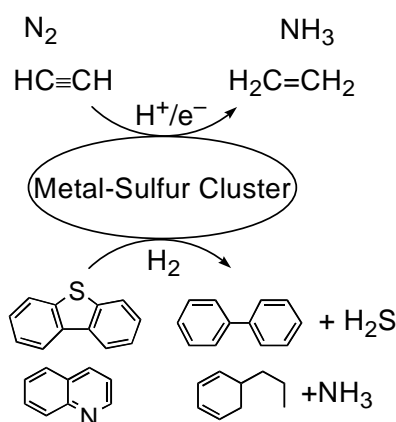


ディビジョン番号	5
ディビジョン名	錯体化学・有機金属化学

大項目	2. 有機金属化学
中項目	2-2. 有機金属クラスター
小項目	2-2-2. 基幹化学物質合成のための金属-硫黄クラスター触媒

### 概要

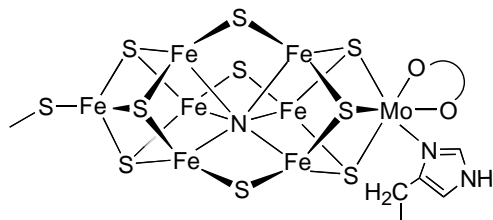
工業的に用いられている金属-硫黄化合物触媒には、石油などの水素化処理に高温高压で使用される Mo-Co-S 相などの例がある。一方、生体内には遷移金属と硫黄からなる特異なクラスター構造活性部位を有する金属酵素の存在が知られ、窒素固定を触媒したり、様々な生体内反応の電子伝達を担っていることが明らかになってきた。これら工業的および生体内触媒反応の詳細を解明し、新規な高活性触媒を開発することが今後の課題である。



### 現状と最前線

#### (1) 酵素活性部位モデルとしての金属-硫黄クラスター

生体内酵素の活性部位に、スルフィドやチオラートなどの硫黄原子で架橋された金属多核構造が広く存在することが知られている。そのうち、下に示した窒素固定酵素ニトロゲナーゼの  $\text{Fe}_7\text{MoS}_9\text{X}$  クラスター ( $\text{X} = \text{N}, \text{C}, \text{or O}$ ) は、その構造の複雑さや触媒する反応の重要性から最も大きな関心を集めている。しかしながら、resting state の構造が判明したのみで、 $\text{N}_2$  の配位場所、配位様式、アンモニアの生成機構などの詳細についてはいまだに不明である。モデルクラスターの合成と、その各種ニトロゲナーゼ基質との反応性の研究が現在活発に行われている。今後は、アンモニアよりさらに高付加価値の含窒素化合物を温和な条件下に直接合成できる、自然界の酵素を超える次世代の触媒の開発が期待される。



また水素分子のプロトンと電子への分離とその逆反応を触媒するヒドロゲナーゼは、チオラート架橋 Fe-Fe または Fe-Ni 二核サイトを有することが明らかとなっており、これから化石資源を補填する重要なエネルギー源となると推定されている水素分子の効率的合成法の開発との関連から、その反応機構の解明とモデル化合物合成がさかんに検討されている。

## (2) 不均一系水素化処理触媒モデルとしての研究

金属-硫黄化合物はきわめて多様であり、かつ広汎に存在しているが、それらが実用触媒として利用されている例はあまり多くない。その中で特筆すべきは、石油精製工業における原料油の hydrotreating プロセスであり、芳香族化合物を含めた不飽和炭化水素の水素化の他、より重要な反応として硫黄、窒素、金属などを除去する水素化脱硫、水素化脱窒、水素化脱金属反応に触媒として利用されている。工業的に行われている触媒反応として、規模からいえば最大のものといえる。用いられている触媒は共通であり、その典型的な例は、アルミナ上に担持した硫化モリブデンにコバルトを添加したものであり、層状の  $\text{MoS}_2$  シートのエッジにコバルトが加わって生成した  $\text{Mo-Co-S}$  のクラスター骨格部分が活性種ではないかと推定されている。しかし、その詳細は明らかではない。環境問題から、例えばさらなる深度脱硫の達成は緊急に解決すべき課題であり、脱硫の困難であった置換ジベンゾチオフェン類などからも脱硫可能な高活性触媒の開発が求められている。また、既存の不均一系触媒プロセスが必要とする高温高压の反応条件の緩和も必要である。分子性の混合金属-スルフィドクラスターを新規に合成し、脱硫等のモデル反応を行いその反応機構を明らかにするとともに、温和な条件下で稼働する高効率触媒を開発することは、この領域の発展に大きく寄与するものと考えられる。

## (3) 新規均一系水素化触媒の開発

遷移金属-硫黄多核化合物上での水素分子の活性化・切断では、従来の金属多核上でのホモリティックなヒドリド2つへの変換とは異なり、金属と硫黄原子を利用したヘテロリティックなヒドリドとプロトンへの開裂が可能となる。この性質を利用すると、異種原子からなる不飽和結合に対して高い選択性を有する、新規な高活性水素化触媒の設計・合成が可能となると期待される。

## 将来予測と方向性

### ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

酵素の硫黄架橋金属複核サイトにおける小分子活性化機構の解明

不均一系実用触媒の混合金属スルフィドクラスターサイトにおける水素化脱硫機構の解明

### ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

金属-硫黄クラスター触媒を用いた、窒素分子の高付加価値含窒素化合物への温和な条件下での直接変換反応の開発

金属-硫黄クラスター上での水素分子ヘテロリティック開裂を利用した高効率水素化反応の開発

## キーワード

金属-硫黄クラスター・金属酵素モデル・不均一系触媒モデル・小分子活性化・水素化触媒

(執筆: 溝部裕司)