

鉄原子を集めたナノサイズの分子
の合成に初めて成功*

First Isolation of a Nanosized Molecule Accumulated Iron Atoms

京都大学 化学研究所 田中 奏多 Kanata Tanaka

1 はじめに

不活性ガスと呼ばれるほど安定な窒素分子(N_2)を変換する反応は、化合物に窒素原子を供給する手段として重要な反応であり、そのためには触媒が必須となる。天然での窒素の変換反応は、酵素の活性中心として機能する多数の鉄と硫黄原子で構成されたクラスター錯体が触媒している。また工業用されている窒素の変換反応はハーバー・ボッシュ法で達成されており、その際にはバルク鉄^(注1)が触媒として用いられる。両変換反応の共通項として多くの『鉄(Fe)と水素(H)』が絡んだ反応となっており、鉄と水素の二つの要素を併せ持つ分子を具現化できれば、従来では困難であった窒素や二酸化炭素の変換反応に対する新しい触媒を開発するヒントとなる。その一つになり得る分子として、「鉄ヒドリドクラスター錯体」が挙げられる。

「鉄ヒドリドクラスター錯体」は、数個から数十個の鉄原子を水素原子(ヒドリド)とともに組み上げた分子性化合物であり、バルク金属^(注1)よりも比表面積が大きく、単原子当たりの触媒活性が高いことが期待される。しかし従来の鉄ヒドリドクラスター錯体の報告例は最大でも10個程度の鉄原子からなるサブナノスケール(1 nm未満)の分子までに限られている。これは、クラスター錯体の金属原子は低原子価状態をとりやすいために金属原子だけで凝集が進み、金属ナノ粒子(大きさや構造に分布がある金属化合物)にまで成長してしまうためである。そのため、ナノサイズの巨大鉄ヒドリドクラスター錯体は、多くの合成化学者が挑戦を続けつつも未達であった化合物であり、その詳細な性質は長年謎と

されてきた。

(注1) バルク鉄、バルク金属：ここでは、塊状の金属であることを意味する。

2 鉄ナノクラスター錯体の合成戦略

従来の鉄ヒドリドクラスター錯体の合成戦略は、鉄原子を供給する手段として重要な反応であり、そのためには触媒が必須となる。天然での窒素の変換反応は、酵素の活性中心として機能する多数の鉄と硫黄原子で構成されたクラスター錯体が触媒している。また工業用されている窒素の変換反応はハーバー・ボッシュ法で達成されており、その際にはバルク鉄^(注1)が触媒として用いられる。両変換反応の共通項として多くの『鉄(Fe)と水素(H)』が絡んだ反応となっており、鉄と水素の二つの要素を併せ持つ分子を具現化できれば、従来では困難であった窒素や二酸化炭素の変換反応に対する新しい触媒を開発するヒントとなる。その一つになり得る分子として、「鉄ヒドリドクラスター錯体」が挙げられる。

本論文では、鉄ヒドリドクラスター錯体の合成戦略として、鉄原子を供給する手段として重要な反応であり、そのためには触媒が必須となる。天然での窒素の変換反応は、酵素の活性中心として機能する多数の鉄と硫黄原子で構成されたクラスター錯体が触媒している。また工業用されている窒素の変換反応はハーバー・ボッシュ法で達成されており、その際にはバルク鉄^(注1)が触媒として用いられる。両変換反応の共通項として多くの『鉄(Fe)と水素(H)』が絡んだ反応となっており、鉄と水素の二つの要素を併せ持つ分子を具現化できれば、従来では困難であった窒素や二酸化炭素の変換反応に対する新しい触媒を開発するヒントとなる。その一つになり得る分子として、「鉄ヒドリドクラスター錯体」が挙げられる。

3 [Fe₅₅] クラスター錯体の構造・性質

本論文では、鉄ヒドリドクラスター錯体の合成戦略として、鉄原子を供給する手段として重要な反応であり、そのためには触媒が必須となる。天然での窒素の変換反応は、酵素の活性中心として機能する多数の鉄と硫黄原子で構成されたクラスター錯体が触媒している。また工業用されている窒素の変換反応はハーバー・ボッシュ法で達成されており、その際にはバルク鉄^(注1)が触媒として用いられる。両変換反応の共通項として多くの『鉄(Fe)と水素(H)』が絡んだ反応となっており、鉄と水素の二つの要素を併せ持つ分子を具現化できれば、従来では困難であった窒素や二酸化炭素の変換反応に対する新しい触媒を開発するヒントとなる。その一つになり得る分子として、「鉄ヒドリドクラスター錯体」が挙げられる。

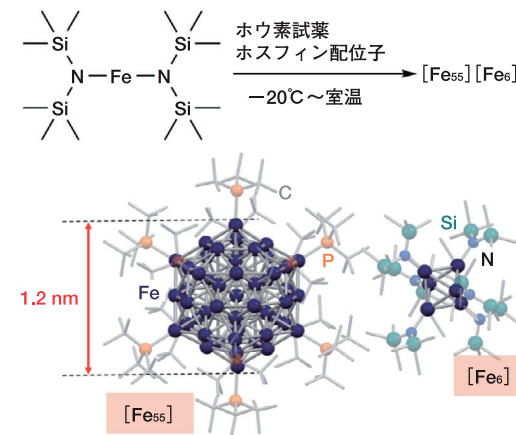


図1 [Fe₅₅]クラスター錯体の合成と構造。六つの鉄原子を八面体型に配列した[Fe₆]クラスター錯体(右)が対イオンとして共存している。図内の記号: Fe(鉄・濃青色), P(リン・橙色), C(炭素・灰色), Si(ケイ素・緑色), N(窒素・水色)

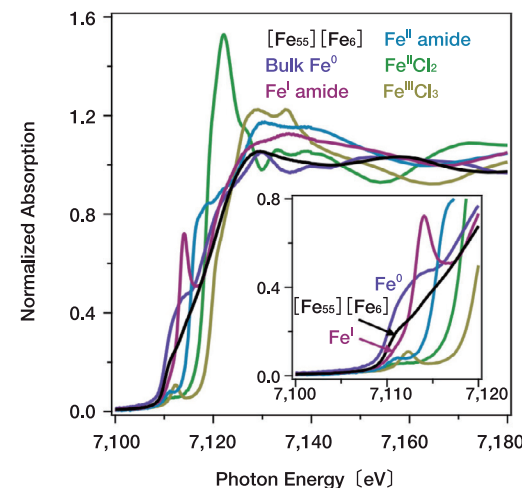


図2 X線吸収分光法により得られたグラフ。[Fe₅₅][Fe₆](黒)は鉄0価(紫)と鉄1価(赤紫)の間に位置している

従来の鉄ヒドリドクラスター錯体の合成戦略は、鉄原子を供給する手段として重要な反応であり、そのためには触媒が必須となる。天然での窒素の変換反応は、酵素の活性中心として機能する多数の鉄と硫黄原子で構成されたクラスター錯体が触媒している。また工業用されている窒素の変換反応はハーバー・ボッシュ法で達成されており、その際にはバルク鉄^(注1)が触媒として用いられる。両変換反応の共通項として多くの『鉄(Fe)と水素(H)』が絡んだ反応となっており、鉄と水素の二つの要素を併せ持つ分子を具現化できれば、従来では困難であった窒素や二酸化炭素の変換反応に対する新しい触媒を開発するヒントとなる。その一つになり得る分子として、「鉄ヒドリドクラスター錯体」が挙げられる。

本論文では、鉄ヒドリドクラスター錯体の合成戦略として、鉄原子を供給する手段として重要な反応であり、そのためには触媒が必須となる。天然での窒素の変換反応は、酵素の活性中心として機能する多数の鉄と硫黄原子で構成されたクラスター錯体が触媒している。また工業用されている窒素の変換反応はハーバー・ボッシュ法で達成されており、その際にはバルク鉄^(注1)が触媒として用いられる。両変換反応の共通項として多くの『鉄(Fe)と水素(H)』が絡んだ反応となっており、鉄と水素の二つの要素を併せ持つ分子を具現化できれば、従来では困難であった窒素や二酸化炭素の変換反応に対する新しい触媒を開発するヒントとなる。その一つになり得る分子として、「鉄ヒドリドクラスター錯体」が挙げられる。

[Fe₅₅][Fe₆]について、構造に関する情報も得

参考文献

- 1) T. Tanaka, J. Am. Chem. Soc., 144, 11111 (2022).
- 2) T. Tanaka, J. Am. Chem. Soc., 144, 11111 (2022).

鉄原子を集めたナノサイズの分子の合成に初めて成功

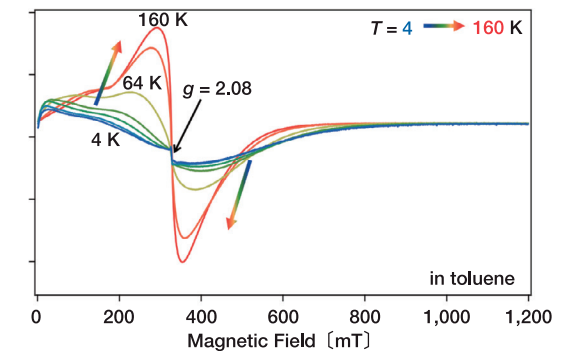


図3 電子スピン共鳴法によるグラフ。グラフの青線から赤線にかけて測定温度が上昇している

た。電子スピン共鳴法による分析を行ったところ、[Fe₅₅][Fe₆]は、[Fe₅₅]と[Fe₆]の両方から構成されていることが明らかになった。このうち、[Fe₆]は八面体型の鉄原子のクラスター錯体であり、[Fe₅₅]は鉄原子が集まったナノサイズの分子である。この結果は、鉄原子を集めたナノサイズの分子の合成に成功したことを示している。また、この結果は、鉄原子を集めたナノサイズの分子の合成に成功したことを示している。また、この結果は、鉄原子を集めたナノサイズの分子の合成に成功したことを示している。

(注1) バルク鉄、バルク金属：ここでは、塊状の金属であることを意味する。

4 まとめ

本論文では、鉄ヒドリドクラスター錯体の合成戦略として、鉄原子を供給する手段として重要な反応であり、そのためには触媒が必須となる。天然での窒素の変換反応は、酵素の活性中心として機能する多数の鉄と硫黄原子で構成されたクラスター錯体が触媒している。また工業用されている窒素の変換反応はハーバー・ボッシュ法で達成されており、その際にはバルク鉄^(注1)が触媒として用いられる。両変換反応の共通項として多くの『鉄(Fe)と水素(H)』が絡んだ反応となっており、鉄と水素の二つの要素を併せ持つ分子を具現化できれば、従来では困難であった窒素や二酸化炭素の変換反応に対する新しい触媒を開発するヒントとなる。その一つになり得る分子として、「鉄ヒドリドクラスター錯体」が挙げられる。

鉄原子を集めたナノサイズの分子の合成に初めて成功