

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 2 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2015

課題番号：15K13687

研究課題名(和文) 常温常圧下での窒素と水からの触媒的アンモニア合成反応開発への挑戦

研究課題名(英文) Challenge toward development of catalytic ammonia formation from molecular dinitrogen and water under ambient reaction conditions

研究代表者

西林 仁昭 (Nishibayashi, Yoshiaki)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40282579

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究代表者らがこれまでに達成した知見を踏まえて、「温和な条件下での窒素ガスと水からの触媒的アンモニア合成反応の開発」に挑戦した。

研究課題を実現する為に、光誘起電子移動反応を利用する、水をプロトンと電子とへ変換する反応を、アンモニア合成へ適用する検討を行った。最初に、水分子からプロトンと電子を取り出す反応のモデル系として、ルテニウム錯体を触媒として用いた水分子の触媒的酸化反応を行った。次に、この水分子の触媒的酸化反応に関する知見を踏まえて、既に関係に成功している窒素ガスからの触媒的アンモニア生成反応に対して、この水分子の触媒的酸化反応を適用し、触媒的なアンモニアの生成を試みた。

研究成果の概要(英文)：We tried to develop ammonia formation from molecular dinitrogen and water under mild reaction conditions based on our previous finding on the catalytic formation of ammonia from molecular dinitrogen by using transition metal-dinitrogen complexes as catalysts. At first, we investigated the catalytic oxidation of water by using photo-induced catalysts in details. Then, we applied the catalytic oxidation of water to the catalytic formation of ammonia from molecular dinitrogen. As a result, we found only a stoichiometric amount of ammonia from the reaction of molecular dinitrogen with water in the presence of a catalytic amount of the catalysts under ambient reaction conditions. However, further study is necessary to achieve the catalytic formation of ammonia from molecular dinitrogen and water under mild reaction conditions.

研究分野：化学

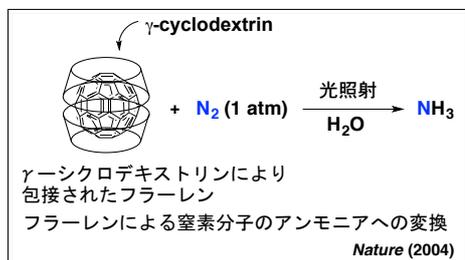
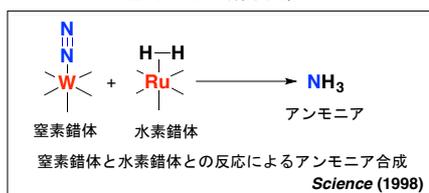
キーワード：窒素固定

1. 研究開始当初の背景

工業的な窒素固定法として、高温高压の厳しい反応条件下で窒素と水素からアンモニアを得るハーバー・ボッシュ法が20世紀初頭に開発されて以来現在まで長年にわたり用いられている。しかし、これはエネルギー多消費型のプロセスであり、より効率的な窒素固定法の開発は化学が達成すべき最重要研究課題の一つである。根粒バクテリアである窒素固定酵素ニトロゲナーゼが常温常圧で窒素分子をアンモニアに変換していることを考慮すると、決して達成不可能な研究課題ではない。

本研究者は、この解決すべき研究課題について、性質の大きく異なる2種類の小分子である窒素分子と水素分子を、2つの遷移金属錯体上で活性化しながら直接反応させるといった独創的な発想により、極めて温和な反応条件下での窒素と水素からのアンモニア合成に成功してきた(Nishibayashi, et al, *Science*, 1998)。さらに、フラーレンと糖の一種であるγ-シクロデキストリンとから合成できる包接化合物が窒素分子をアンモニアへと変換する窒素固定能を有することを見出した(Nishibayashi, et al, *Nature*, 2004)。以上のように、本研究者は、独創的な着眼点からの錯体化学的アプローチにより化学者の長年の夢であった非常に温和な反応条件下でのアンモニア合成を達成している。これら達成してきた研究成果は、錯体化学のみならず、その周辺研究領域にも大きなインパクトを与える非常に先駆的かつ独創的な研究成果であり、基礎ならび応用化学の発展に大きく貢献するものとして、国の内外で高く評価されている。

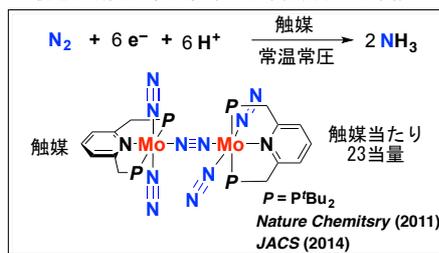
これまでの研究成果



上述した様に、本研究者は触媒的なアンモニア生成には成功している(Nishibayashi, et al, *Nature Chemistry*, 2011)が、その後の改良により触媒当たりの50当量のアンモニア生成量に成功した(Nishibayashi, et al, *JACS*, 2014)。しかし、本触媒反応には、化学試薬を還元剤及びプロトン源として利用する必要があった。これらの研究背景を踏まえ、これまで開発が達成されていない、水素ガスを還元剤及びプロトン源として利用する窒素ガスと水

素ガスとからの触媒的アンモニア生成反応の開発を着想した。

最近の研究成果：触媒的窒素固定反応の開発

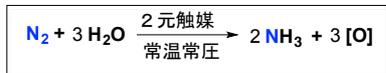


2. 研究の目的

本申請書の研究代表者がこれまで達成した温和な反応条件下での窒素分子からの触媒的アンモニア合成反応の開発に関する知見を踏まえて、これまで達成されていない化学の検討課題である「温和な反応条件下での窒素ガスと水とからの触媒的アンモニア合成反応の開発」に挑戦する。本研究課題は極めて挑戦的な内容であるが、本研究代表者が新たに提案する光誘起電子移動反応系を利用して水分子からプロトンと電子とを取り出す系を本研究課題に適用することで、実現は決して不可能ではないと思われる。本研究課題が実現できれば関連研究分野で有る触媒化学、錯体化学などの研究分野に対して大きなブレークスルーになることは間違いない。

本研究課題の目標

：窒素と水から触媒的のアンモニア合成



3. 研究の方法

本申請研究課題を実現するために、光誘起電子移動反応を利用する、水をプロトンと電子とへ変換する変換反応を、アンモニア合成反応へ適用可能かどうかの検討を行う。特に、現在のアンモニア合成反応で利用可能な還元剤やプロトン源を生成可能であれば、原理的には実現可能な反応となるので、詳細な検討を行う。反応が速やかに進行しない場合には、錯体レベルでの化学量論反応を行い、どの段階に問題が生じているかの原因を究明し、問題解決に取り組む。

化学量論量以上のアンモニア生成が観測出来れば、本研究課題の目的は達成できたとと言える。得られた知見に基づき、触媒活性については、次年度以降に別の新しい研究課題として応募し、更に研究を推進する予定である。

4. 研究成果

本申請研究課題を実現するためには、次に示す順序で検討を行った。最初に鍵反応で有る水分子をプロトンと電子とへ変換する触媒的変換反応について詳細に検討すると共に、その反応機構を明らかにすることを行った。次に、得られた知見を踏まえて、窒素分子の

触媒的還元反応にこの水分子の変換反応を組み合わせることを行った。

既報の反応系である、光誘起電子移動システムを利用し、ルテニウム錯体 [Ru(tpy)(bpy)(OH₂)]²⁺ を触媒に用いた水分子の酸素分子発生を伴うプロトンと電子とへ変換する反応の再現実験には成功した。この反応系について、適用可能な電子受容体（酸化剤）やプロトンアクセプターの見極めを行い、同時に反応温度や溶媒効果などの諸条件と反応性との相関関係を明らかにした。特に、触媒的窒素還元反応によるアンモニア合成反応における還元剤及びプロトン源であるコバルトセンヤルチジン共役酸を本反応系で生成させることを試みた。しかし、残念ながら、検討を行った反応条件下では、コバルトセンヤルチジン共役酸を本反応系で生成させることは成功できなかった。

上述した実験データを踏まえて、連携研究者である星薬科大学・准教授坂田先生との共同研究として、本触媒反応の反応機能の解明に取り組んだ。DFT 計算により錯体内のルテニウム上に配位・活性化された水分子がどの様な反応経路で進行するかを明らかにし、水分子からどの様に電子が遊離してくるのかについて解明を試みた。現時点では詳細な解明には成功していない。

次に、上述した水分子の触媒的な変換反応の開発を行う過程で得た知見を踏まえて、窒素ガスと水とからのアンモニア合成反応について検討を行った。最初の試みとして、窒素分子を活性化するモリブデン窒素錯体と水分子を活性化するルテニウム錯体とを共存させた、2元系触媒を用いた直接的なアンモニア合成反応の検討を行った。残念ながら化学量論量のアンモニア生成を観測するに留まった。その実験結果を踏まえて、水分子の触媒的な変換反応で生成するプロトンと電子を授受可能なプロトン受容体及び電子受容体を反応系中に共存させて、間接的な触媒的アンモニア合成反応の検討を行った。残念ながら化学量論量のアンモニア生成を観測するに留まった。

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4件）

① Construction of Chiral Tri- and Tetra-arylmethanes Bearing Quaternary Carbon by Using Copper-Catalyzed Enantioselective Propargylation of Indoles with Propargylic Esters

K. Tsuchida, Y. Senda, K. Nakajima, and Y. Nishibayashi

Angew. Chem. Int. Ed., **55**, accepted (2016).

DOI: 10.1002/anie.201604182R1

⑤ Visible Light-Mediated Aromatic Substitution Reactions of Cyanoarenes with

4-Alkyl-1,4-dihydropyridines via Dual Carbon-Carbon Bonds Cleavage

K. Nakajima, S. Nojima, K. Sakata, and Y. Nishibayashi

ChemCatChem, **8**, 1028-1032 (2016).

DOI: 10.1002/cctc.201600037

③ Interplay between Theory and Experiment for Ammonia Synthesis Catalyzed by Transition Metal Complexes

H. Tanaka, Y. Nishibayashi, and K. Yoshizawa

Acc. Chem. Res., **49**, 987-995 (2016).

DOI: 10.1021/acs.accounts.6b00033

④ Catalytic Dinitrogen Fixation to Form Ammonia at Ambient Reaction Conditions Using Transition Metal-Dinitrogen Complexes

Y. Tanabe and Y. Nishibayashi

Chemical Record, **16**, 0000-0000 (2016).

DOI: 10.1002/cctc.201600037

〔学会発表〕（計5件）

① 結城雅弘、中島一成、西林仁昭
チオラート架橋二核ルテニウム錯体による水中での水素分子の触媒的酸化反応
日本化学会第96春季年会
2016年3月24-27日（26日）
同志社大学 京田辺キャンパス

② Yoshiaki Nishibayashi

Molybdenum-Catalyzed Reduction of Molecular Dinitrogen into Ammonia under Ambient Conditions

The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies

December 15-20, 2015

Hawaii, USA（依頼講演）

③ Yoshiaki Nishibayashi

“Molybdenum-Catalyzed Reduction of Molecular Dinitrogen into Ammonia under Ambient Conditions”

第10回日中クラスター会議

2015年10月23日-27日

福州、中国（招待講演）

〔図書〕（計0件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計0件）

名称：

発明者：

権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況（計0件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/nishiba/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西林 仁昭 (NISHIBAYASHI Yoshiaki)
東京大学・大学院工学系研究科・教授
研究者番号：40282579

(2) 連携研究者

坂田 健 (SAKATA Ken)
星薬科大学・薬学部・准教授
研究者番号：90328922