

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 7 月 31 日現在

機関番号：13903

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655048

研究課題名(和文) 特異なイオン液体を反応場とした金属錯体による窒素の還元

研究課題名(英文) Dinitrogen Reduction by Metal Complexes in Specific Ionic Liquid Reaction Field

研究代表者

増田 秀樹 (MASUDA, HIDEKI)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50209441

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：アンモニアは肥料や日常の化成品の原料であるだけでなく、化石燃料に代わる次世代エネルギー源としても注目されている。現在の合成法は100年前に開発された、高温高圧条件で遂行するハーバー•ボッシュ法に依存しており、低環境負荷な方法が求められている。我々は特異なイオン液体中に窒素固定化能を有する錯体触媒を担持することにより、空中窒素を電気化学的に還元し、アンモニアに変換する画期的な方法を開拓した。

研究成果の概要(英文)：Ammonia attracts attention as not only raw materials of manures and chemical products but also a next-generation energy source for the fossil fuel. We developed a new synthetic method of ammonia environmental-friendly as follows. We prepared the ammonia from dinitrogen gas and water-originated hydrogen in an ionic liquid electrochemically.

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：イオン液体 金属錯体 窒素固定化 アンモニア

1. 研究開始当初の背景

窒素からアンモニアを合成する方法は、20世紀最大の発明としてのハーバー・ボッシュ法が知られている。しかしその発明以来、100年経った今日でも、少しの改良が加わったものの、主たる合成法は全く変わっていない。即ち、鉄系触媒の存在下、高温高压下、窒素と水素から合成しており、しかも収率は15%程度と決して高くなく、低環境負荷が求められる今日としては極めて重要な課題である。一方で、レンゲソウ等の豆科植物に共生する根粒細菌やアゾトバクターのニトロゲナーゼが空中窒素を固定化し、アンモニアに変換していることが古くから知られていた。ニトロゲナーゼの結晶構造は、1997年に Rees らが解析し (Science, 387, 370 (1997)) その構造の概略が見えてきたが、その反応メカニズムについては全く分かっていない。窒素固定に関しては日本が先駆的であるが、これらはモリブデン錯体による窒素固定であり、アンモニアへの変換には至っていない。最近になって Hidai, Chatt, Schrock, Nishibayashi らがアンモニアへの変換に成功しているが、その TON はまだまだ数十から百回を超えた程度である。これらは分子触媒としての反応であり、触媒として使うには限界がある。本研究では特殊反応場としてイオン液体を用い、水由来の水素存在下で電気化学的に窒素を還元するものであり、極めて画期的と考えられる方法の開拓である。

2. 研究の目的

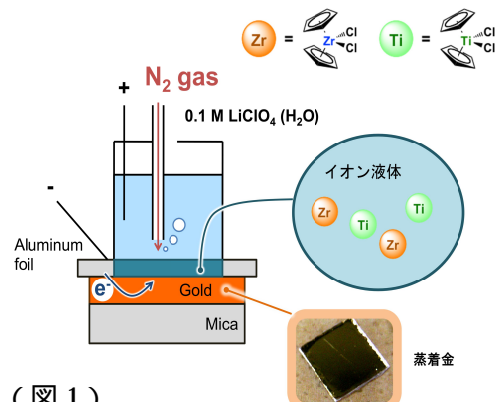
環境への負荷が小さく、高効率に窒素をアンモニアへ変換する画期的な触媒及び方法論を開拓することを目的としている。通常、窒素分子からアンモニアへの還元反応機構は、ラジカル反応と酸化還元反応の大きく2つに分類される。我々は既に、イオン液体を反応場とした系において、マイルドな条件下でアンモニアの合成に成功しており、本挑戦的萌芽研究ではさらにリファインした特殊反応場の探索と高効率物質変換を触媒する錯体の開発を目指している。

3. 研究の方法

窒素分子からアンモニアへの還元反応機構は、ラジカル反応と酸化還元反応の大きく二つに分けられる。前者は現在の工業的手法であるハーバー・ボッシュ法であり、後者は天然の窒素固定細菌であるニトロゲナーゼが触媒している反応機構である。現在、アン

モニアの殆どが前者のハーバー・ボッシュ法により大気中の窒素を用いて合成されている。しかし、高温・高压という環境負荷の厳しい反応条件を必要とするため、多くのエネルギーを必要とするだけでなく、もう一つの原料である水素源を化石燃料に依存しており、環境に対する負荷の少ない新たな窒素分子還元プロセスの開発が求められている。本提案技術は酸化還元反応機構を利用するもので、次の2つの技術からなる。1つは、イオン性液体の特性を利用するもので、これにより疎水環境でのマイルドな反応を促進でき、触媒には窒素分子を還元できる金属錯体を用い、エネルギー源には電力を用いる。

これまでに電気エネルギーによる還元反応の検討は行われてきているが低効率であった。その原因の1つとして、これまでの反応系は有機溶媒中で行われることが多く、窒素分子の還元には大きな負の電位を必要とするため、金属錯体の溶解性や窒素分子の溶解度の低さの問題が生じた。これらの欠点を補うため、負の電位に対して安定であり、金属錯体を溶解し、かつ自身が導電体となるイ



(図1)

オン液体を溶媒として利用することとした。このイオン性液体を用いる概念は溶融塩における窒素分子の還元と類似しているが溶融塩の場合、高温条件を必要とし、反応装置が大がかりになる。しかし、本技術ではより単純な図1のようなシステムである。この手法で、触媒としてチタノセン、イオン性液体としてテトラ n-ヘキシルホスフィンを使い窒素を還元する。

4. 研究成果

電気化学的手法を用いた窒素分子の還元に関する研究はいくつか報告されている。理論上では、-0.88 ボルト (vs. Ag/AgCl) という比較的小さい印加電圧で窒素分子からア

定電位電解を行った結果を表1にまとめた。表1のアンモニアの生成量は窒素ガスに由来するアンモニアの量を示している。得られた結果は、過去に報告されている電流効率に比べて10倍以上効率は向上し、かつ、水由来のプロトンを使用することが出来ていることから、大きな成果が得られていると考えられる。しかしながら、過電圧が大きく、より省エネルギーでアンモニア合成を行うために、より正側の電位でアンモニア合成を行う必要があると考えられ、今後の課題である。

5. 主な発表論文等 〔雑誌論文〕(計8件)

Deprotonation/Protonation-Driven Change of The σ -Donor Ability of a Sulfur Atom in Iron(II) Complexes with a Thioamide SNS Pincer Type Ligand, T. Suzuki, Y. Kajita, and H. Masuda DOI: 10.1039/c4dt00524d, *Dalton Trans.*, in press (2014).

Adsorption and Detection of Escherichia coli using an Au substrate modified with a catecholate-type artificial siderophore-Fe³⁺ complex, T. Inomata, H. Tanabashi, Y. Funahashi, T. Ozawa, and H. Masuda, DOI:10.1039/c3dt51448j, *Dalton Trans.*, **42**(45), 16043- 16048 (2013).

Enantioselective monofluoromethylation of aldehydes with 2-fluoro-1,3-benzodithiole-1,1,3,3-tetraoxide catalyzed by a bifunctional cinchona alkaloid-derived thiourea-titanium complex, H. Ma, K. Matsuzaki, Y. Yang, E. Tokunaga, D. Nakane, T. Ozawa, H. Masuda, and N. Shibata, DOI: 10.1039/C3CC46544F, *Chem. Commun.*, **49**(95), 11206- 11208 (2013).

SuperOxide Disproportionation Driven by Zinc Complexes with Various Steric and Electrostatic Properties, A. Wada, K. Jitsukawa and H. Masuda, DOI: 10.1002/anie.201305459, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**(47), 12454-12459 (2013).

A Phosphonium-type Ionic Liquid-modified Au Electrode: A New Platform for Entrapping Functional Molecules on Substrate Surfaces, T. Kitagawa, T. Inomata, Y. Funahashi, T. Ozawa, and H. Masuda, DOI: 10.1039/C3CC45251D, *Chem Commun.*, **49**, 10184-10186 (2013).

Synthesis and Characterization of Tricarbonyl-Molybdenum Complexes Bearing Monoaza-Trithia-Macrocyclic Ligands, T. Ogawa, K. Koike, J. Matsumoto, Y. Kajita, and H. Masuda, DOI: [10.1016/j.ica.2013.03.027](https://doi.org/10.1016/j.ica.2013.03.027), *Inorg. Chim. Acta*, **401**,101-106 (2013).

Highly selective binding of nitric oxide by Co^{III} and Fe^{III} complexes,

Z. Zhang, T. Suwabe, M. Ishikawa, Y. Funahashi, T. Inomata, T. Ozawa and H. Masuda, *Dalton Trans.*, **42**(13), 4470-4478 (2013).

Preparation, Characterization, and Reactivity of Dinitrogen Molybdenum Complexes with Bis(diphenylphosphino) amine Derivative Ligands that Form a Unique 4-Membered P-N-P Chelate Ring, T. Ogawa, Y. Kajita, Y. Wasada-Tsutsui, H. Wasada, and H. Masuda, DOI: 10.1021/ic301577a, *Inorg. Chem.*, **52**(1), 182-195 (2013).

〔学会発表〕(計7件)

Syntheses and Reactivities of Dinuclear Copper Complexes as Structural/Functional Models of Tyrosinase, H. Masuda, The 2nd Japan-France Coordination Chemistry Symposium 2013

Nara, Japan, 24-28/Nov./2013 (招待講演).

Electrochemical Hydrogenation of Dinitrogen to Ammonia Using Titanocene Dichloride in an Ionic Liquid, H. Masuda, 4th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC4), Jeju, Korea, 04-08/Nov/2013 (招待講演).

金属錯体の配位環境制御による機能発現, 増田秀樹, 錯体化学会第63討論会(2013年11月2-4日)(琉球大学)(特別講演).

金属酵素活性中心を規範とした金属錯体による酸素の活性化戦略, 増田秀樹, 第45回酸化反応討論会(2012年11月16-17日)(名古屋市立大学)(招待講演)

金属酵素を模倣した金属錯体による酸素の活性化, 増田秀樹, 第22回金属の関与する生体関連反応シンポジウム(2012年5月31日-6月1日)(金沢大学)(特別講演).

Electro-chemical Reduction of Dioxygen by Diiron(II) Complex in an Ionic Liquid Modified on Gold Electrode, H. Masuda, 9th Japan-China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds Fukuoka, Japan, 13-16/Aug/2012 (招待講演).

Selective Preparation of (μ - η^2 : η^2 -peroxo)dicopper(II) and Bis(μ -oxo)dicopper(III) Species as Hemocyanin and/or Tyrosinase Model, H. Masuda, 7th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-7), Jeju, Korea, 1-6/July/2012 (招待講演).
〔図書〕(計2件)

「物質・エネルギー変換の未来を拓く高機能材料の開発」超ハイブリッド材料 ポリマーフロンティア 2 1 講演録シリーズ 3 4

増田秀樹 177-198 (2012).

「健康・環境センサーの開発」, 増田秀樹、
小澤智宏、猪股智彦 (共著) ケミカルエン
ジニアリング、化学工業社、Vol. 57, No.1,
43-54 (2012).

〔その他〕ホームページ

<http://www.ach.nitech.ac.jp/~inorg/masuda/Japanese/>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

増田 秀樹 (MASUDA HIDEKI)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号 : 5 0 2 0 9 4 4 1