

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 1 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620075

研究課題名(和文) 常温常圧下での窒素と水素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 dihydrogen 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素ガスとからの触媒的アンモニア合成反応の開発」に挑戦した。

最初に、水素分子の触媒的分解反応について、触媒として働く硫黄架橋2核ルテニウム錯体を利用した詳細な検討を行った。次に、この水素ガスの分解反応に関する知見を踏まえて、既に開発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、この水素ガスの分解反応を適用し、触媒的なアンモニアの生成を試みた。その結果、化学量論量のアンモニア生成に留まることを明らかにした。触媒的アンモニア生成反応の開発には更なる検討が必要で有ることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：We tried to develop ammonia formation from molecular dinitrogen and dihydrogen 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 catalytic oxidation of molecular dihydrogen by using thiolate-bridged diruthenium complexes as catalysts in details. Then, we applied the catalytic oxidation of dihydrogen to the catalytic formation of ammonia from molecular dinitrogen. As a result, we found a stoichiometric amount of ammonia from the reaction of molecular dinitrogen with dihydrogen 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 dihydrogen under mild reaction conditions.

研究分野：化学

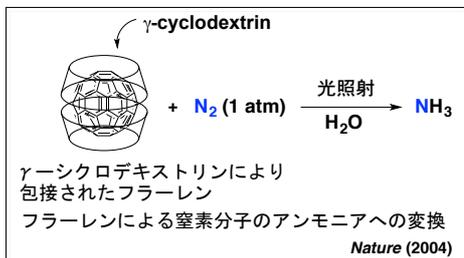
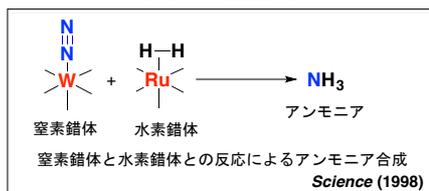
キーワード：窒素固定

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。

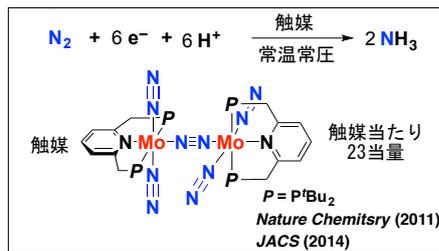
これまでの研究成果



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素ガスとからの触媒的アンモニア合成反応の開発」に挑戦することが本研究課題の目標である。本研究課題は非常に挑戦的な内容であるが、本研究代表者が新たに見出した水素分子の触媒的分解反応(Nishibayashi, et al, *JACS*, 2015)に関する知見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。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
：窒素と水素からのアンモニア合成



3. 研究の方法

本申請研究課題の目的を実現するために、最初に、水素分子の触媒的分解反応の反応性を詳細に検討する。予備的知見として既に見出している硫黄架橋二核ルテニウム錯体の水素ガスの触媒的分解反応について、その触媒能について詳細な検討を行う。この触媒的水素分解反応に関する知見を得た後に、窒素ガスと水素ガスとからのアンモニア合成反応について検討を行う。最初は、窒素分子を活性化するモリブデン窒素錯体と水素分子を活性化するルテニウム錯体を共存させた直接的な協奏的触媒反応の検討を行う。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、次に示す順序で検討を行った。

- (1) 水素分子の触媒的分解反応の反応性を詳細に検討すると共に、その反応機構を明らかにする。

(2) (1)で開発した水素分解反応に関する知見を踏まえて、窒素分子の触媒的還元反応に適用する。

予備的知見として既に見出していた硫黄架橋二核ルテニウム錯体の水素ガスの触媒的分解反応について、類縁体の二核錯体を含めてその触媒能について詳細な検討を行った。適用可能な酸化剤及びプロトンアクセプターの見極めを行うと共に、反応温度や圧力と反応性との相関関係を明らかにすることに成功した。

上記で得られた実験結果を踏まえて、連携研究者である星薬科大学・准教授の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・活性化された分子状水素がどのような反応経路で水素-水素原子の開裂が進行するかを明らかにすることに成功した。更に、錯体内に存在する二つのルテニウムが触媒能に及ぼす影響についても詳細に検討を行い2つのルテニウム間での電子移動が特異な反応促進の鍵であることを明らかにした。

上述した触媒的水素分解反応に関する知見を踏まえて、窒素ガスと水素ガスとからのアンモニア合成反応について検討を行った。最初に、窒素分子を活性化するモリブデン窒素錯体と水素分子を活性化するルテニウム錯体を共存させた直接的な協奏的触媒反応の検討を行ったが、化学量論量以上のアンモニア生成は確認できなかった。その結果を考慮し、水素分子の触媒的分解反応で生成するプロトンと電子を授受可能なプロトンアクセプターや電子アクセプターを反応系に加えて、間接的な協奏的触媒反応の検討を行った。しかし、残念ながらこの反応系でも化学量論量以上のアンモニア生成は確認できなかった。

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 1 1 件)

① M. Yuki, K. Sakata, Y. Hirao, N. Nonoyama, K. Nakajima, and Y. Nishibayashi
Thiolate-Bridged Dinuclear Ruthenium- and Iron-Complexes as Robust and Efficient Catalysts toward Oxidation of Molecular Dihydrogen in Protic Solvents
J. Am. Chem. Soc., **137**, 4173-4182 (2015).
DOI: 10.1021/jacs.5b00584

② Y. Senda, K. Nakajima, and Y. Nishibayashi
Cooperative Catalytic Reactions: Enantioselective Propargylic Alkylation of Propargylic Alcohols with Enecarbamates Using Ruthenium and Phosphoramidate Hybrid Catalysts
Angew. Chem. Int. Ed., **54**, 4060-4064 (2015).
DOI: 10.1002/anie.201411601

③ K. Nakajima, M. Shibata, and Y. Nishibayashi
Copper-Catalyzed Enantioselective Etherification of Propargylic Esters with Alcohols
J. Am. Chem. Soc., **137**, 2472-2475 (2015).
DOI: 10.1021/jacs.5b00004

④ R. Imayoshi, H. Tanaka, Y. Matsuo, M. Yuki, K. Nakajima, K. Yoshizawa, and Y. Nishibayashi
Cobalt-Catalyzed Transformation of Molecular Dinitrogen into Silylamine under Ambient Reaction Conditions
Chemistry-A European Journal, **21**, 8905-8909 (2015).
DOI: 10.1002/chem.201501088

⑤ K. Nakajima, S. Takata, K. Sakata, and Y. Nishibayashi
Synthesis of Phosphabenzene by Iron-Catalyzed [2+2+2] Cycloaddition Reaction of Dienes with Phosphaalkynes
Angew. Chem. Int. Ed., **54**, 7597-7601 (2015).
DOI: 10.1002/anie.201502531

[学会発表] (計 1 0 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