

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 30 年 6 月 26 日現在

機関番号：51303

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K00608

研究課題名(和文) 究極のエコ型施肥装置のためのアンモニア生成触媒の基礎研究

研究課題名(英文) The study of ammonia production catalyst for automatic fertilization using green chemistry technique

研究代表者

遠藤 智明 (Endo, Tomoaki)

仙台高等専門学校・総合工学科・教授・副校長(研究・産学連携担当)

研究者番号：60369915

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：2010年にアンモニアは全世界で1.5～1.6億トン生産されており、その8割～9割が肥料として使用されている。国内では、原料費の高騰、設備の老朽化の問題があり、製造プラントの停止も相次いでいる。地球の持続可能な発展のためには、施肥のためのアンモニアの供給方法を新たに考える必要がある。ここでは、アンモニアを短時間に大量に生成する必要はなく、継続的に安定供給できる方法が必要となる。この目的でシクロデキストリンとC60誘導体の包接錯体をアンモニア合成の触媒とする研究を行った。本研究期間で、3次元ボールミルを用いた触媒の新たな製造プロセスを確立した。

研究成果の概要(英文)：Ammonia is produced about 1.5 million tons worldwide in 2010, and 80 to 90% of ammonia is used as fertilizer. Domestically, there are problems of soaring raw material costs and aging facilities, some company is stopping production plants. For the sustainable development of the Earth, it is necessary to develop a newly method to consider how to supply ammonia for fertilization. Here, it is unnecessary to produce ammonia in large quantities in a short time, and a method capable of continuously and stably supplying ammonia is required. For this purpose, we studied the inclusion complex of gamma-cyclodextrin and C60 derivative as catalyst for production of ammonia synthesis. In this research period, we have established a new manufacturing process of catalyst using three-dimensional ball mill.

研究分野：有機化学、環境化学

キーワード：包接錯体 3次元ボールミル フラーレン シクロデキストリン アンモニア 触媒

## 1. 研究開始当初の背景

20世紀初頭、世界の人口増に対応した食糧の増産が、人類の必須課題であり、その解決手段として、大気中の窒素を固定化し、アンモニアを製造するハーバー・ボッシュ法(H-B法)が確立され、今日の人口増加にも対応できる肥料供給の道を開いた。H-B法の欠点として、多大なエネルギーを浪費するという未だに解決すべき課題がある。また、アンモニアは、2010年には、全世界で1.5~1.6億トン生産され、その需要は今後とも増加している。

アンモニアの合成触媒に関しては、これまでもH-B法に代わる新たな方法が研究されており、モリブデン、タングステンの有機金属錯体、その後、クロム、ジルコニウム、ニオブなどの有機金属錯体が研究されてきた。

本研究はこのような有機金属錯体を用いた工業的なアンモニア生成のための触媒の研究とは一線を画し、施肥のためのアンモニア合成法として、原料として、水と窒素、エネルギー源として太陽光を利用する究極のアンモニア合成法を目指している。

このようなアンモニア生成に関する先見的な研究は、京都大学名誉教授の吉田らが(”A non-metal system for nitrogen fixation”, Nishibayashi, Y; Saito, M; Uemura, S; Takekuma, S; Takekuma, H; and Yoshida, Z; Nature, 2004, 428, 279.)の論文で、C<sub>60</sub>をγ-シクロデキストリン2分子で包接したバイキャップ型の包接錯体((γ-CyD)<sub>2</sub>·C<sub>60</sub>)が、蛍光灯のもとで、窒素と水からアンモニアを生成したという報告をしていた。本研究では、この報告を発展させ、新たに合成したC<sub>60</sub>誘導体を用いた水溶性のシクロデキストリン包接錯体の合成と、その触媒能の評価、触媒サイクルでのアンモニアの安定的な生成を研究課題とした。

## 2. 研究の目的

研究の最終的な目的は、空気、水を原料として、自然エネルギーのみからアンモニアを生成し、日常のメンテナンスの必要のないよう圃場に固定設置できる自動施肥装置を開発することである。前節に述べたように、2010年にアンモニアは全世界で1.5~1.6億トン生産されており、その8割~9割が肥料として使用されている。日本国内では、2011年の東日本大震災以降の電力の供給不安(原発問題)、原料費の高騰の問題に加えて設備の老朽化の問題があり2012年には、120万トン台まで生産量が低下し、さらに製造プラントの停止も相次いでいる。このような現状の中で、地球の持続可能な発展のためには、施肥のためのアンモニアの供給方法を抜本的に更新する新たな方法を考える必要がある。

この観点からみると、アンモニアを短時間に多量に生成する従来の概念は必要はなく、作物の要求量に合わせてアンモニアを生成でき、アンモニアの生成を安定的に継続する新たなアンモニアの合成法が鍵となる。この手段としてシクロデキストリン(CyD)に包接したC<sub>60</sub>誘導体の化学装飾により、水溶化されたフラレーンの電子的な機能を利用した施肥装置に適したアンモニア生成触媒の開発を目的とする。特に化学装飾したC<sub>60</sub>誘導体とγ-シクロデキストリン(γ-CyD)から構成されるバイキャップ型の包接錯体を触媒として、大気中の窒素と水から、再生可能エネルギー(太陽光)のみを利用して窒素よりアンモニアを生成する触媒の開発に関する基礎研究を行い触媒的にアンモニアの生成を行えるプロセスと触媒の開発を目的とする。

## 3. 研究の方法

まず初めにγ-シクロデキストリンに包接するC<sub>60</sub>誘導体の合成を行った。C<sub>60</sub>誘導体としてビンゲル反応を用いて、ジベンジイルメタン、1-フェニル-1,3-ブタンジオン、ジメドンのC<sub>60</sub>付加体を合成した。

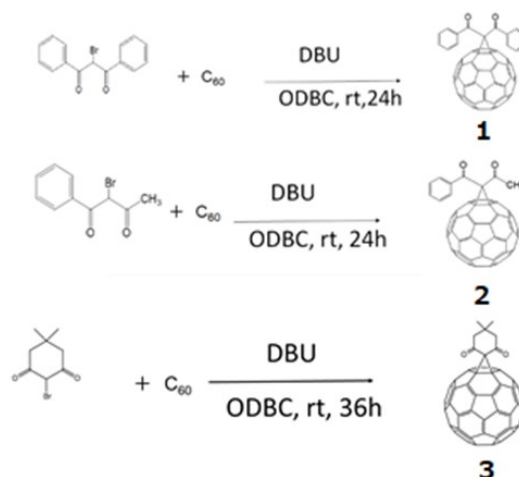


図1. ビンゲル反応により合成したC<sub>60</sub>誘導体

次にγ-CyDとC<sub>60</sub>、また、図1に示したC<sub>60</sub>誘導体との包接錯体について、錯体形成による安定性について理論計算(MND0-PM7法)を用いて評価した。評価の結果、包接による安定化が確認されたので、C<sub>60</sub>のジベンジイルメタン、1-フェニル-1,3-ブタンジオン、ジメドンのC<sub>60</sub>付加体との包接錯体を合成し、<sup>1</sup>H-NMRを用いて錯体の形成を評価した。

以上の研究を進めていたところ、C<sub>60</sub>とγ-CyDのバイキャップ錯体の合成に、日本のベンチャー企業が開発した3次元ボールミルを用いることが有効であることが判明した。これまでは、溶液法により、1週間以上の反応時間をかけて錯体合成を行いγ-CyDとC<sub>60</sub>およびC<sub>60</sub>誘導体との錯体を得ていたが、3次元ボールミルを利用することにより、数時間の

攪拌時間で合成が行え、その後の精製も、フィルターを通すのみで、簡単に行えることが判明した。このため、 $C_{60}$  誘導体の形成にも 3 次元ボールミルが有効であることから、とりあえず  $C_{60}$  と  $\gamma$ -CyD を原料として、攪拌時間、仕込み比などの 3 次元ボールミルの実験パラメーターの検討を行った。

また  $[(\gamma\text{-CyD})_2 \cdot C_{60}]$  錯体の電子状態の詳細を検討するために、3 次元蛍光スペクトルを測定し、評価した。

#### 4. 研究成果

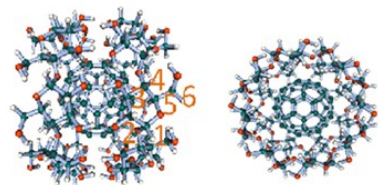
##### (1) 理論計算による包摂錯体の安定性の評価

理論計算 (MNDO-PM7 法) を用いての評価結果を表 1 に示した。また、その構造を、図 2 に示した。計算は、 $\gamma$ -CyD と  $C_{60}$  誘導体、包摂錯体のそれぞれについて計算を行い、包摂錯体の生成熱から、それぞれの構成要素となる化合物単体の生成熱を引くことにより、安定化のエネルギー (Stability) を求めた。

表 1. 理論計算による包摂錯体の安定性

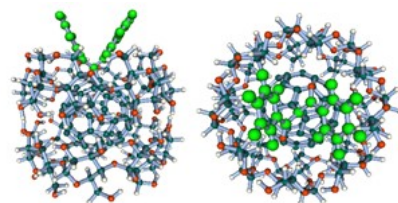
Inclusion complex	Stability (kcal/mol)	$\Delta H_f$ (kcal/mol)	LUMO (eV)	HOMO (eV)
$[(\gamma\text{-CyD})_2 \cdot C_{60}]$	241	-3027.68	-3.44	-10.04
$[(\gamma\text{-CyD})_2 \cdot \text{dimedone-C}_{60}]$	173	-3060.06	-3.30	-9.57
$[(\gamma\text{-CyD})_2 \cdot 1\text{-Phenyl-1,3-butanedione-C}_{60}]$	380	-3106.64	-3.29	-9.82
$[(\gamma\text{-CyD})_2 \cdot \text{dibenzoyl-C}_{60}]$	265	-3079.33	-3.24	-9.78

A)



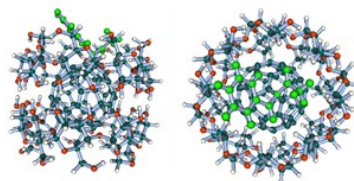
4

B)



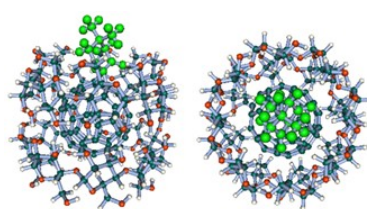
5

C)



6

D)

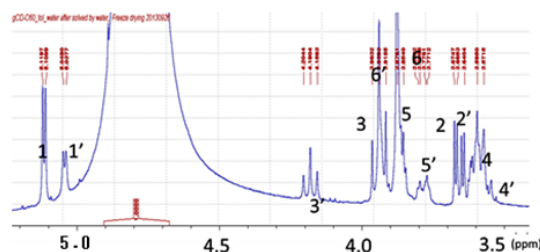


7

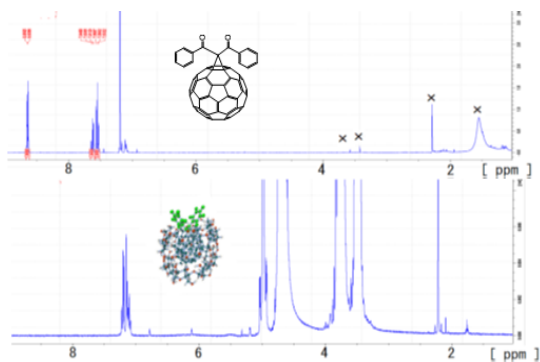
図 2. 包摂錯体の理論計算による立体構造 (A)  $[(\gamma\text{-CyD})_2 \cdot C_{60}]$  錯体, (B)  $[(\gamma\text{-CyD})_2 \cdot \text{Dibenzoylmethane-C}_{60}]$  錯体, (C)  $[(\gamma\text{-CyD})_2 \cdot 1\text{-Phenyl-1,3-butanedione-C}_{60}]$  錯体, (D)  $[(\gamma\text{-CyD})_2 \cdot \text{Dimedone-C}_{60}]$  錯体の構造

##### (2) 合成した錯体の評価 ( $^1\text{H-NMR}$ )

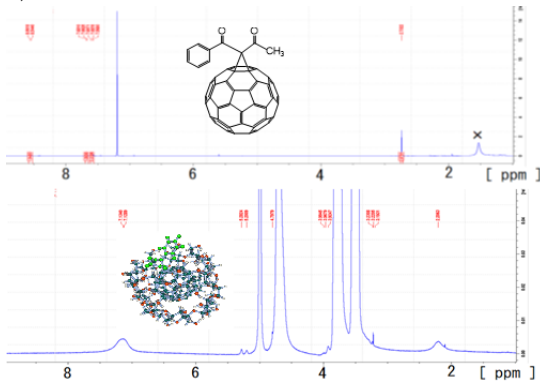
$C_{60}$  誘導体と  $\gamma$ -CyD を用いて合成した錯体についての  $^1\text{H-NMR}$  の測定結果を図 3 に示した。A)



B)



C)



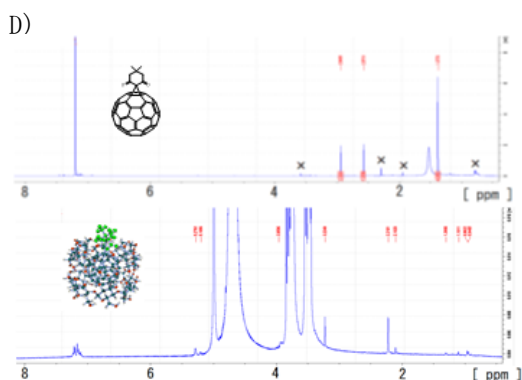


図 3. 包接錯体の  $^1\text{H-NMR}$  結果 ((A)  $[(\gamma\text{-CyD})_2 \cdot \text{C}_{60}]$  錯体 (4), (B)  $[(\gamma\text{-CyD})_2 \cdot \text{Dibenzoylmethane-C}_{60}]$  錯体 (5), (C)  $[(\gamma\text{-CyD})_2 \cdot 1\text{-Phenyl-1,3-butanedione-C}_{60}]$  錯体 (6), (D)  $[(\gamma\text{-CyD})_2 \cdot \text{Dimedone-C}_{60}]$  錯体 (7))

図 3 では、それぞれの化合物の  $^1\text{H-NMR}$  チャートを上段に、下段には、包接錯体の  $^1\text{H-NMR}$  チャートを示した。図 3 の A では、図 2 中の A に示した糖中の原子に番号づけした原子に帰属されるピークに、原子の番号を示した。ダッシュのない番号は、遊離した  $\gamma\text{-CyD}$  の番号であり、番号にダッシュをつけたものが、包接体のピークである。A では系中に  $\gamma\text{-CyD}$  単体と包接体の両者のピークが観測され、 $\text{C}_{60}$  に対してキャップした  $\gamma\text{-CyD}$  と遊離している  $\gamma\text{-CyD}$  との交換が行われていることにより両方のピークが観測されると考えられている。

B では、芳香族環に起因すると考えられるピークが、もとの誘導体では 3 本観測されるのに対し、包接体ではひとつかたまりになっており、 $\gamma\text{-CyD}$  がジベンゾイルメタンのフェニル基に輪投げの輪のようにひっかかった構造をしているのではと考えた。C では、メチル基とフェニル基に起因すると考えられるピークがブロードになっており、それらの回転運動が束縛されているものと考えられたが、バイキャップ型錯体として存在するかどうかは、質量分析などの他の手段によって判断する必要がある。D では、ジメドンに由来する 3 本のピークが包接により 2 本になっており、包接によりメチレン部位の運動が束縛されたものと考えられた。以上の結果により、 $^1\text{H-NMR}$  を用いた  $\gamma\text{-CyD}$  と付加された部位の相互作用を観測することができた。さらに検討を進めるため、理論計算 (Gaussian-09) による  $^1\text{H-NMR}$  のケミカルシフトの推算を行ったが、分子が大きすぎるため、磁場計算の過程で計算を収束させることができず、ケミカルシフトの予測を行うことはできなかった。

### (3) 3次元ボールによる $[(\gamma\text{-CyD})_2 \cdot \text{C}_{60}]$ 錯体の合成

3次元ボールミルは、日本のベンチャー企業 (ナガオシステム) で開発されたユニーク

な機構を有するボールミルである。従来のローラ型、振動型、遊星型のボールミルが、一軸での回転運動により力を得るのに対し、3次元ボールミルは 2 軸での回転を行うことにより、ミル容器内のボールが 3 次元運動する。これまでの一軸回転のミルにみられた一定量の粉砕に達した後の、ボールがミル容器内の壁面を滑る運動 (臨界運動) を防ぐことができる。試行により 3 次元ボールミルにより、 $[(\gamma\text{-CyD})_2 \cdot \text{C}_{60}]$  錯体の合成が確認できたので、反応条件の検討を行った。条件として最も大きなものは、攪拌時間と  $\text{C}_{60}$  と  $\gamma\text{-CyD}$  の仕込み比となる。最初に攪拌時間について検討した。攪拌時間を、 $\text{C}_{60}$  (0.144 g, 0.2 mmol)、 $\gamma\text{-CyD}$  (1.038 g, 0.8 mmol) を投入し、30 分、60 分、90 分、120 分攪拌した。UV-Vis スペクトルの測定結果を図 4 に示した。結果から、120 分の攪拌で反応が十分進行したことが確認できた。

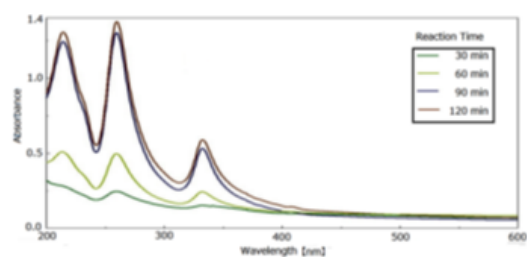


図 4. 錯体形成に対する 3 次元ボールミルの攪拌時間の影響

一方、仕込み比に関しては、 $\gamma\text{-CyD}$  と  $\text{C}_{60}$  の等量比を、2.5:1 から 6:1 まで変化させ十分な時間での攪拌を行った後、その UV-Vis スペクトルを評価した (図 5)。図 5 に見られるように、 $\gamma\text{-CyD}:\text{C}_{60}$  の仕込み比は、4.5:1 が最適な仕込み比と考えられた。

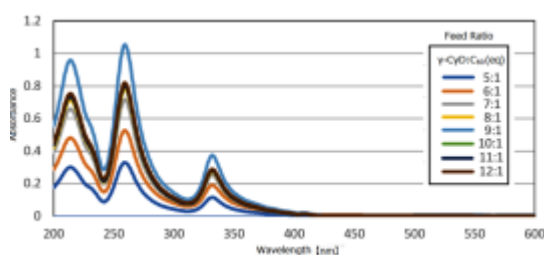


図 5.  $\gamma\text{-CyD}$  と  $\text{C}_{60}$  の仕込み比の影響

仕込み比を変化させた研究において、包接錯体の形成に関しては、図 5 に示したピークより、4.5:1 が最適な仕込み比と判明したが、見かけ上は、図 6 に示したように、 $\gamma\text{-CyD}$  の量が増えるにつれ、溶液の色が濃くなる現象が見られた。

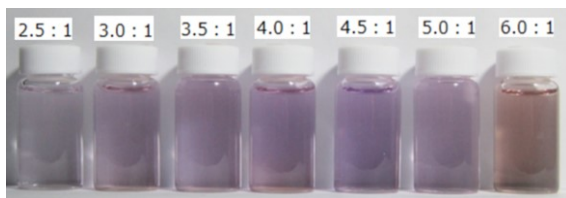


図 6.  $\gamma$ -CyD と  $C_{60}$  の仕込み比による溶液色の変化

溶液の色が変化した現象について、可視領域での UV-Vis スペクトルを測定した結果を図 7 に示した。

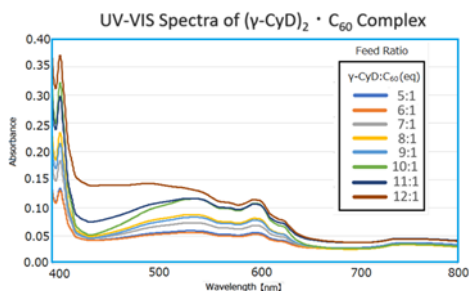


図 7. 仕込み比を変化させたときの可視領域での UV-Vis スペクトル

図 7 から明らかなように、 $\gamma$ -CyD の増加とともにフラーレンに固有の 408 nm のピークが強くなっており、これにより色が濃くなって見えるものである。この現象は、 $\gamma$ -CyD が増えるにつれ、錯体を形成しない  $\gamma$ -CyD と絡み合った状態の  $C_{60}$  が、溶液中に取り込まれるものと考えている。以上の現象も含めて、最適な仕込み比は、4.5 : 1 であると結論づけられた。

#### (4) 3次元蛍光スペクトルによる $[(\gamma\text{-CyD})_2 \cdot C_{60}]$ 錯体の評価

$[(\gamma\text{-CyD})_2 \cdot C_{60}]$  錯体の電子状態を評価するために、3次元蛍光スペクトルの測定を行った結果を図 8 に示した。

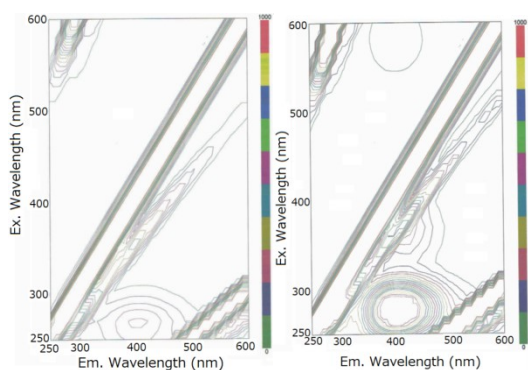


図 8.  $[(\gamma\text{-CyD})_2 \cdot C_{60}]$  錯体の 3次元蛍光スペクトル (左 :  $[(\gamma\text{-CyD})_2 \cdot C_{60}]$  錯体 in  $H_2O$ , 右 :  $C_{60}$  in Hexane)

図 8 には、水中での  $[(\gamma\text{-CyD})_2 \cdot C_{60}]$  錯体とヘキサン中での  $C_{60}$  の 3次元蛍光スペクトル

の測定結果を示した。それぞれの電子軌道との関連については現在も検討を継続しているが、水中とヘキサン中の違いはあるものの、蛍光スペクトルはほぼ同じであり、両者とも同様な電子的性質を示すものと考えられた。もし、アンモニア生成に関して関連があるとすれば、励起波長 370 nm 近傍のところで、励起光が  $C_{60}$  にはみられ、 $[(\gamma\text{-CyD})_2 \cdot C_{60}]$  錯体には見られなかった。この点が電子移動に影響を及ぼし、 $[(\gamma\text{-CyD})_2 \cdot C_{60}]$  錯体でアンモニア生成が行える一因となるものとも考えられた。

以上の研究により、3年間でアンモニアを生成する触媒の開発に関する基礎研究が完了した。この期間中に、3次元ボールミルが触媒合成に有効に活用できることを発見できた。またこの装置をメカノケミストリに応用していくことは、今後大きく飛躍するグリーンケミストリ領域の新手法の開発につながり、大きな一歩踏み出すための基礎研究となったと考えている。

#### 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 2 件)

- (1) Ryohei Eguchi, Naoaki Ono, Hisayuki Horai, Md. Altuf-Ul Amin, Aki Morita Hirai, Jun Kawahara, Shoji Kasahara, Tomoaki Endo, Shigehiko Kanaya, "Classification of Alkaloid Compounds Based on Subring Skeleton (SRS) Profiling: On Finding Relationship of Compounds with Metabolic Pathways", *Journal of Computer Aided Chemistry*, 35(3), 2017, 58-75.  
DOI: 10.2751/jcac.18.58

- (2) 遠藤智明、速水健一, "地域創生、産学連携にも必要なケモメトリクス", *CICSJ Bulletin*, 34, 2016, 85-88.  
DOI: 10.11546/cicsj.34.85

[学会発表] (計 7 件)

- ① Tomoaki Endo, Daisuke Nagao, Fumiyoshi NAGAO, Yasuaki Yamaoka, Eunsang Kwon, "Large Scale Synthesis of water-soluble  $(\gamma\text{-Cyclodextrin})_2\text{-}C_{60}$  Complex using Three Dimensional Ball Mill", 第 98 回日本化学会春年会 4F4-19.  
2018/03/20 ~ 2018/03/23 (日本大学工学部、千葉)

- ② Tomoaki Endo, Daisuke Nagao, Fumiyoshi NAGAO, Yasuaki Yamaoka, Eunsang Kwon, "Large Scale Synthesis of water-soluble ( $\gamma$ -Cyclodextrin)<sub>2</sub>-C<sub>60</sub> Complex using Three Dimensional Ball Mill", 第 98 回日本化学会春年会 IPC-049.  
2018/03/20～2018/03/23(日本大学理工学部、千葉)
- ③ Tomoaki Endo, Yasuaki Yamaoka, Daisuke Nagao, Fumiyoshi Nagao, Eunsang Kwon, "Large Scale Synthesis of  $\gamma$ -Cyclodextrin Bicapped C60 Complex using 3-Dimensional Ball Mill", The 17th International Symposium for Nobel Aromatic Compounds (ISNA-17).  
2017/07/23～2017/07/28, (Stony Brook University, USA)
- ④ Tomoaki Endo, Yasuaki Yamaoka, Eunsang Kwon, "Synthesis and evaluation of new type of water-soluble fullerene materials", THE INTERNATIONAL CHEMICAL CONGRESS OF PACIFIC BASIN SOCIETIES 2015 (PacifiChem 2015).  
2015/12/15 ~ 2015/12/20 (Honolulu, USA)
- ⑤ Tomoaki Endo, Yasuaki Yamaoka, Eunsang Kwon, "Synthesis and Evaluation of New Type of Water Soluble Inclusion Complex of  $\gamma$ -Cyclodextrin with 1,3-Dione Adduct [60] Fullerene", The 13th International Kyoto Conference on New Aspect of Organic Chemistry (IKCOC-13).  
2015/11/09 日 ~ 2015/11/13 (Kyoto, Japan)
- ⑥ Eunsang Kwon, Kazuhiko Kawachi, Yasuhiko Kasama and Tomoaki Endo, "Dynamics of Lithium-Cation in a C<sub>60</sub> Fullerene Cage", The 16th International Symposium for Nobel Aromatic Compounds (ISNA-16).  
2015/07/05 ~ 2015/07/10 (Madrid, Spain)
- ⑦ Tomoaki Endo, Eunsang Kwon, "Synthesis and Structure of a New Type of  $\gamma$ -Clodextrin Complexed Bulky [60] Fullerene Derivative", The 16th International Symposium for Nobel Aromatic Compounds (ISNA-16).  
2015/07/05 ~ 2015/07/10 (Madrid, Spain)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称:

発明者: 遠藤 智明、永弘 進一郎、長尾 文喜、長尾 大輔、渡邊 康德

権利者:

独立行政法人 国立高等専門学校機構

種類: 特許

番号: 特願 2017-153696

出願年月日: 29年7月21日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

遠藤 智明 (TOMOAKI ENDO)

仙台高等専門学校・総合工学科・教授

研究者番号: 60369915