

令和 3 年 10 月 14 日現在

機関番号：51303

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K11720

研究課題名(和文) グリーンケミストリ技術による自動施肥装置のためのアンモニア生成触媒の開発研究

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) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：窒素よりアンモニアを生成するための新規な触媒開発を行い、C60と β -シクロデキストリン(β -CyD)とで形成されるバイキャップ型の錯体を、三次元ボールミルを用いてグラムスケールで取得することが可能になった。さらに、この錯体触媒を用いて、窒素よりアンモニアを製造するプロセスを確立することができた。今後に向けて、より高性能の触媒を開発するために、C60を化学装飾した誘導体を合成し、その誘導体と β -CyDとからなるバイキャップ錯体を、三次元ボールミルを用いて合成することができた。また、触媒を担持するために、 β -CyDの6位に反応性の高い置換基を導入した化合物を合成し、C60との錯体の形成を確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

アンモニアは肥料として食料生産に欠かせないものであるが、一部の根粒細菌以外は、空気中の窒素をアンモニアに変換できない。そのためアンモニアは化学的に合成しなければならず、製造法として約100年前にハーバー・ボッシュ法が確立されているが、地球で使用される多くのエネルギーがこのために使用されている。本研究では、自然エネルギーのみを用いるアンモニアの製造プロセスを確立し、これを施肥装置に組み入れることによって圃場設置型の自動施肥装置として発展させる。アンモニア生産のエネルギーを省力化し、自動施肥装置により砂漠化の防止により、昨今の異常気象への対応、食料問題の解消を目指した研究である。

研究成果の概要(英文)：For the purpose of producing ammonia from nitrogen a new catalyst developed. This bicap type complex catalyst formed of C60 and β -cyclodextrin (β -CyD) can synthesized using a three-dimensional ball mill and was obtained on a gram scale. Furthermore, using this complex catalyst, we have done to establish a process for producing ammonia from nitrogen. In order to develop a higher performance catalyst for the future, we have been synthesized derivatives chemically decorated with C60 and synthesized a bicap complex consisting of the derivative and β -CyD using a three-dimensional ball mill. In addition, in order to support the catalyst on the polymers, a compound in which a highly reactive substituent was introduced at the 6-position of β -CyD was synthesized, and the formation of a complex with C60 was confirmed.

研究分野：有機化学

キーワード：アンモニア 三次元ボールミル フラーレン β -シクロデキストリン 施肥装置

1. 研究開始当初の背景

(1) 地球の異常気象の解決と地域の貧困の解消

地球の異常気象の解決と地域の貧困の解消を目指して科学技術を有効に活用するには、アンモニアの生産方法を検討することが必要である。20世紀初頭、世界の人口増に対応するための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(NH₃)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。

一方、昨今の地球上の地球温暖化に伴う異常気象への対策として、緑地の増加も解決策の一つである。伐採された熱帯雨林の修復は、社会的エネルギーの観点から無理であり、代替策として砂漠の緑地化が必要になる。過去の砂漠の緑地化の失敗を振り返ると、砂地における施肥も問題の一因であり、肥料を供給し続けられる施肥装置があれば砂漠の緑化を達成することも可能になり、ひいては貧困の解決方法にもなる。そこで自然のエネルギーのみを利用し、NH₃を生産するための技術として、光エネルギーを用いて、大気中の窒素からNH₃を製造するための触媒開発の検討を行うことにした。

(2) 地球の異常気象の解決と地域の貧困の技術的な克服

これまで述べてきたエネルギー的な観点、地球の異常気象に対応するための新たな技術として、自然エネルギーのみを用いるNH₃の合成があげられる。特に、NH₃は、その大部分が肥料に使用され、自然エネルギーのみのNH₃の合成が可能になれば、NH₃を製造する機能を内包した施肥装置の開発に繋げることができる。これらの核となるのが、窒素からNH₃を合成するための触媒開発と、その反応機構の解明である。自然界では一部の根粒細菌のみしかなしえない大気中の窒素の固定化を、人工的に行う空気中の窒素からNH₃を合成するための触媒開発を行い、さらにその反応を内包する自動施肥装置へ発展させることによって、将来の地球の持続的発展に寄与できる研究を行おうと考えた。

(3) 究極の施肥装置の開発を目指して

我々の研究の最終目標が自動施肥装置の開発にある。そのため、第一に窒素からNH₃を製造する効率的な触媒の探索を第一の目的とした。自然界で窒素をNH₃に直接変換できるのは一部の根粒細菌のみであり、バイオミメティクスの方法も使用するのも難しいと考えた。課題解決のための触媒に関しては、使用する物質についても環境に配慮した物質を用いることを軸に、触媒の探索を行うこととした。以上の条件を満たす触媒としては、フラレン(C₆₀)を β -シクロデキストリン(β -CyD)で包接したバイキャップ型の錯体((β -CyD)₂·C₆₀ 錯体)を用いることにより、窒素からNH₃を生成することができたとの報告¹⁾がなされていたが、その後、この触媒を用いたNH₃の合成に関する研究は報告されていない。そこで、この(β -CyD)₂·C₆₀ 錯体の合成方法の検討と、その触媒を用いた光エネルギーによるNH₃の合成方法を確立することを研究目標とした。

1) Y.Nishibayashi, Z.Yoshida et al., *Nature*, **2004**, 428, 279-280.

2. 研究の目的

(1) (β -CyD)₂·C₆₀ 錯体触媒の開発

触媒の合成において、従来から用いられていた、トルエンにC₆₀、水に β -シクロデキストリン(β -CyD)を溶解させ、還流法により反応を促進する溶液法による合成では、収量を増やそうとすると、長時間の反応時間が必要になり、触媒をグラムスケールで得るには、1週間以上の長時間の反応が必要なうえ、そこからさらに精製を行わなければならない。一方、振動ミルを用いて乾式で合成する方法も知られていたが、装置によっ

て反応のスケールが制限されるため、実際にはごく少量の合成が行えることのみが報告されていた。

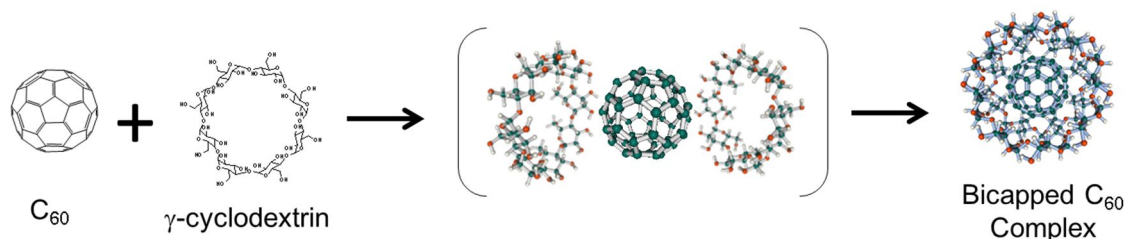


図 1. バイキャップ型 C_{60} 錯体の反応スキーム

本研究の触媒の開発には、研究開始当初は、文献に従い溶液法により合成を行ったが、反応時間、精製方法に長時間を要することから限界があった。その時に、ナガオシステムから、世界初の 2 軸での反応容器の攪拌を可能にした三次元ボールミル (3DBM) の試作機をお借りすることができ、2 時間程度で触媒合成が効率的に行えることが確認できた。すぐに装置を購入することはできなかったため、ナガオシステムから試作機をお借りし、合成条件の検討を行い、特許の出願²⁾を行った。

試作機は完全な実験条件が把握できなかったが、本科研費により 3 次元ボールミルの製品を仙台高専に導入できたため、水溶性のバイキャップ型 C_{60} 錯体の合成条件の詳細な検討、バイキャップ型錯体の構造検討が可能になり、これを第一の目的とした。

2) 特願 2017-153696, “水溶性フラーレンの製造方法”, 遠藤智明,
永弘進一郎, 長尾文喜, 長尾大輔, 渡邊康徳

(2) $(\gamma\text{-CyD})_2 \cdot C_{60}$ 錯体触媒を用いたアンモニアの生成方法の検討

これまでの研究で、 $(\gamma\text{-CyD})_2 \cdot C_{60}$ 錯体を用いた NH_3 の合成に関して NH_3 が生成していることは、アンモニア検出キットなどを用いて定性的に検出し、確認してきたが、 NH_3 の本格的な定量的同定までは行えなかった。今回の研究ではインドフェノール法による NH_3 の生成量の定量評価法を確立させ、この方法により NH_3 の生成量を把握しながら、反応装置についても修正を加えながらアンモニアの効率的な生成を検討する。

(3) 置換基の導入による触媒開発とアンモニア生成の反応機構の検討

研究資金を活用して、さらなる高性能触媒の開発を目指して、 C_{60} を化学修飾した誘導体の合成と、それらの誘導体と γ -シクロデキストリンとのバイキャップ型の包接錯体を、三次元ボールミルを用いて合成する検討を行う。シクロデキストリンの開口を覆うことによって窒素の位置を特定することを試みる。

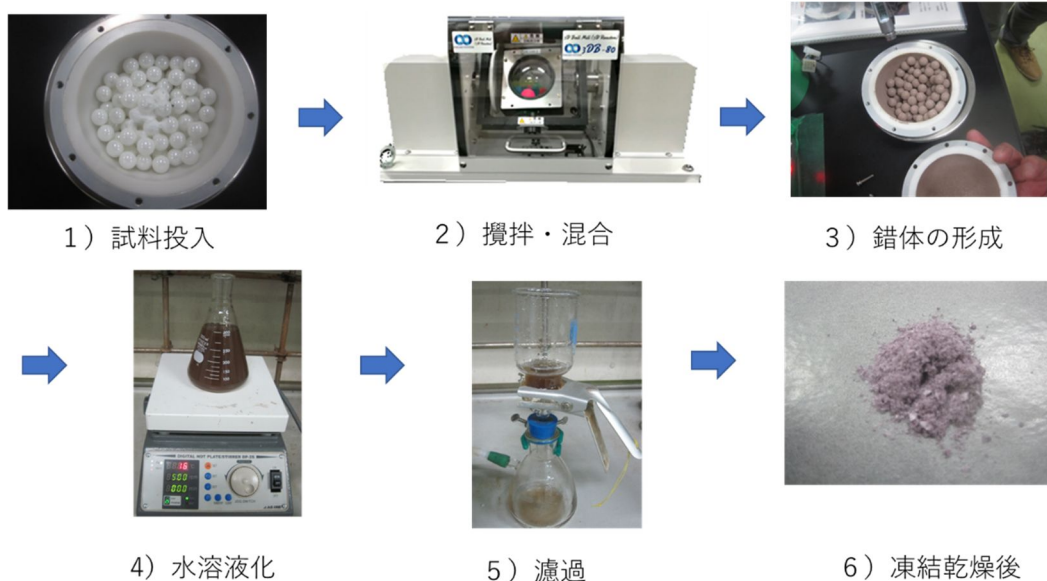
(4) 施肥装置に実装するための触媒の担持方法の検討

$(\gamma\text{-CyD})_2 \cdot C_{60}$ 錯体を施肥装置に組み入れるためには、水溶性の $(\gamma\text{-CyD})_2 \cdot C_{60}$ 錯体をポリマーなどに担持させ、固定化を試みる必要がある。そのため、 γ -シクロデキストリンの 6 位の水酸基を化学修飾し、反応性を持たせることにより、ポリマーなどに担持するための方法の基礎的な検討を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 3 次元ボールミルを用いた $(\gamma\text{-CyD})_2 \cdot C_{60}$ 錯体の合成条件の検討

長尾システムより導入した三次元ボールミルを用いた C_{60} と γ -シクロデキストリンを用いた錯体の合成条件の検討を行った。実験方法としては、試料を三次元ボールミルに投入した後、一定時間攪拌・混合を行い、攪拌・混合の終了後に容器に適量の水を加え、 $(\gamma\text{-CyD})_2 \cdot C_{60}$ 錯体を含む溶液を得た。その溶液を濾過することで、紫色の透明な溶液が得られた。これを凍結乾燥機にかけ粉体を得た。



1) 試料投入

2) 攪拌・混合

3) 錯体の形成

4) 水溶液化

5) 濾過

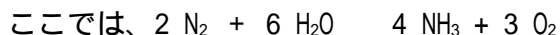
6) 凍結乾燥後

図2. 三次元ボールミルによる $(-CyD)_2 \cdot C_{60}$ 錯体の製造

(2) 3次元ボールミルを用いて合成した $(-CyD)_2 \cdot C_{60}$ 錯体を用いた窒素より NH_3 を製造するための検討

(1)の方法によって調整した $(-CyD)_2 \cdot C_{60}$ 錯体の水溶液 10 mL をシュレンク管に入れ、これにヒドロサルファイトナトリウム ($Na_2S_2O_4$) と反応の活性化試薬を加え、高純度窒素を満たした容器を接続する。シュレンク管の三方コックの先にガス配管をつなぎ、バッファを介して、生成したアンモニアを吸収するための吸収液を入れた容器を接続し、吸収液を入れた容器の先に真空ポンプを接続する。

反応は、シュレンク管を一定温度の水浴に浸し、これに蛍光灯の光を照射することで一定時間反応を行った。その後、吸収液に接続してある真空ポンプを稼働させ、シュレンク管から得られた気体成分を、吸収液を通すことによってアンモニア成分を得た。



で示された化学反応式の反応が起きていると考えられた。

生成したアンモニアの量は、インドフェノール法によって定量した。

(3) 高機能な新規触媒の開発検討結果

C_{60} に小さな置換基を導入し β -シクロデキストリンとの包接錯体をつくるために、今回は、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、水素を導入した C_{60} を合成し、構造を確認した後、三次元ボールミルを用いて、 β -シクロデキストリンとの錯体の合成を行った。以降、 C_{60} とマロン酸ジメチル、マロン酸ジエチルと反応させたものを、 $C_{60}DMM$ 、 $C_{60}MDE$ と略記する(図3)。

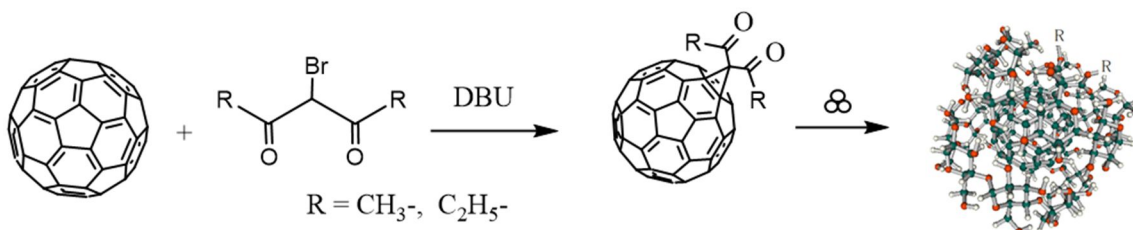


図3. ビンゲル反応による C_{60} の化学修飾とそれを用いた錯体の合成

ホウ素と C_{60} と反応させ、 C_{60} の水素化体 ($C_{60}H_2$) を合成した後、三次元ボールミルを用いて β -シクロデキストリンと反応させ、包接錯体を得た(図4)。

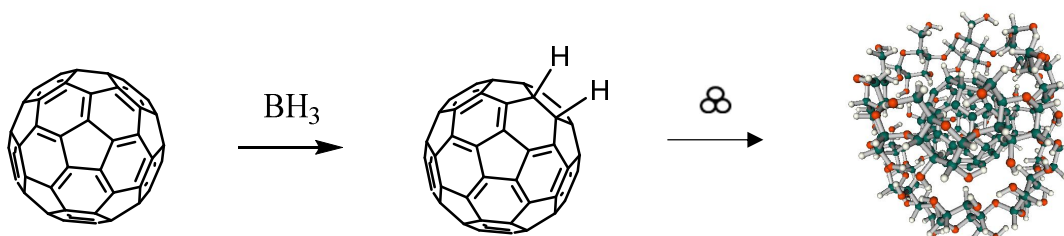


図4. C₆₀の水素化体の合成とそれを用いた錯体の合成

(4) 施肥装置に実装するための触媒の担持方法の検討

(-CyD)₂・C₆₀ 錯体を装置に組み込み利用するには、錯体を担持することが必要になる。この方法として、 γ -シクロデキストリンの水酸基をトシル化し、反応性を持たせたのち、三次元ボールミルを用いてトシル化した γ -シクロデキストリンとC₆₀とを反応させ、包接錯体を得た(図5)

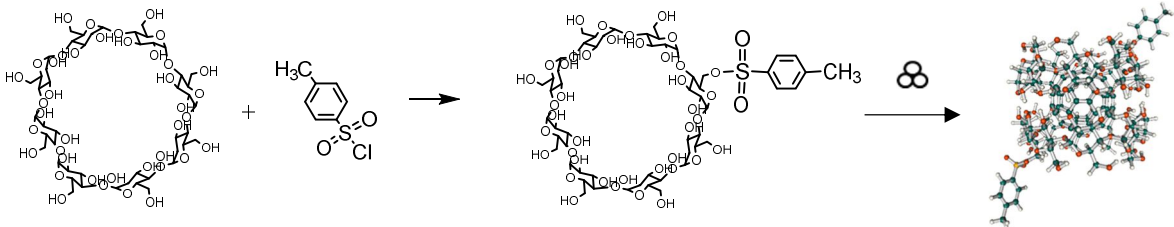


図5. γ -シクロデキストリンのトシル化と、それを用いたC₆₀との錯体の合成

4. 研究成果

1) (-CyD)₂・C₆₀ 錯体の三次元ボールミルを用いた合成方法の検討

1バッチで、グラムスケールで触媒を得ることが可能になった。

2) 三次元ボールミルを用いて合成した(-CyD)₂・C₆₀ 錯体を用いた窒素よりNH₃を製造するための検討

上記(1)で製造した触媒を用いて、水と窒素から、アンモニアの合成することが確認できた。確認には、インドフェノール法を用いた。

3) 高機能な新規触媒の開発検討

方法の項で示した3錯体について、図6に示した錯体を得た。

4) 施肥装置に実装するための触媒の担持方法の検討

錯体触媒を担持するために、 γ -シクロデキストリンの6位にトシル基を装飾した化合物を合成し、この化合物を用いて錯体が形成されていることが確認した(図7)。

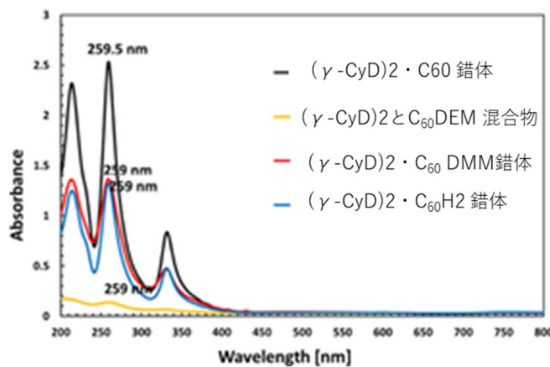


図6. C₆₀誘導体の錯体のUVスペクトル

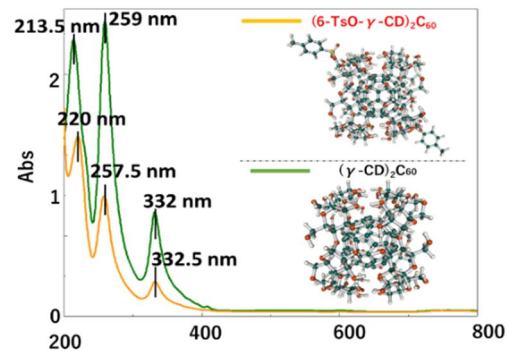


図7. トシル化 γ -CyDとのC₆₀錯体

(5) 三次元ボールミルの有機合成への活用

三次元ボールミルに、テフロン製の容器を装着できるような治具を新たに開発し、様々な有機合成についても検討した。様々な反応に適用可能であり、これを発展させれば、化学プラントでの大量生産方式から、必要な場所で必要量を生産する「地産地消型」の化学産業へ変革するパラダイムシフトを行うことが可能と考える。

また、有機ELの材料であるMEH-PPVをテフロン容器で合成できることを見出した。現在の三次元ボールミルを用いた有機化学反応では、光を遮断した環境で合成を行っており、なおかつ、摩擦熱の発生が少ない条件で反応を行っている。以上の点を踏まえると、これまで反応に必要なとされてきた熱、光エネルギーについて再考することができ、これまで考えられてきた有機化学反応の反応機構の再評価が可能になると考えられた。

以上、本科研費をいただいたことで、新たなアンモニア合成方法とそれを用いた自動施肥装置の開発に大幅に近づくことができた。感謝申し上げます。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

| | |
|---|-------------------------------|
| 1. 著者名 Mohd Izham Nur Zafirah, Yusoff Hanis Mohd, Ul Haq Bhat Irshad, Endo Tomoaki, Fukumura Hiroshi, Kwon Eunsang, Yoshida Shin-ichiro, Asari Asnuzilawati, Osman Uwaisulqarni M., Mohd Yusof Mohd Sukeri | 4. 巻 30 |
| 2. 論文標題 Data on synthesis and characterization of new p-nitro stilbene Schiff bases derivatives as an electrochemical DNA potential spacer | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Data in Brief | 6. 最初と最後の頁 105568 ~ 105568 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.dib.2020.105568 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 該当する |

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 1件/うち国際学会 3件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 Tomoaki Endo, Daisuke Nagao, Fumiyoshi Nagao, Eunsang Kwon, Shin-ichiro Nagahiroa |
| 2. 発表標題 The Three-dimensional Ball Mill (3DBM) for the Synthesis of Aromatic Compounds |
| 3. 学会等名 The 18th International Symposium on Nobel Aromatic Compounds (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 ENDO, Tomoaki; NAGAO, Fumiyoshi; NAGAO, Tomoharu; YAMAOKA, Yasuaki; KWON, Eunsang; NAGAIRO, Shinichiro |
| 2. 発表標題 Synthesis of aromatic compounds with Three-dimensional Ball Mill |
| 3. 学会等名 第100回日本化学会春年会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Tomoaki Endo, Daisuke Nagao, Fumiyoshi Nagao, Yasuaki Yamaoka, Eunsang Kwon, Shin-ichiro Nagahiro |
| 2. 発表標題 Organic Synthesis with Three-dimensional Ball Mill using Liquid Materials as Starting Materials |
| 3. 学会等名 第99回日本化学会春年会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Tomoaki Endo, Daisuke Nagao, Fumiyoshi Nagao, Yasuaki Yamaoka, Eunsang Kwon, Shin-ichiro Nagahiro |
| 2. 発表標題 Efficient and Convenient Mechanochemical Synthesis using Three-Dimensional Ball Mill |
| 3. 学会等名 The 14th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC - 14) (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Tomoaki Endo, Daisuke Nagao, Fumiyoshi Nagao, Eunsang Kwon and Shin-ichiro Nagahiro |
| 2. 発表標題 Three-Dimensional Ball Mill for New Mechanochemical Synthesis Method |
| 3. 学会等名 International Congress on Pure & Applied Chemistry Langkawi (ICPAC Langkawi) 2018 (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

〔図書〕 計1件

| | |
|---|-----------------|
| 1. 著者名 編著者 福村 裕史、飯箸 泰宏、後藤 顕一 著者 白水 始、伊藤 克治、山岡 靖明、遠藤 智明 | 4. 発行年 2020年 |
| 2. 出版社 化学同人 | 5. 総ページ数 96 |
| 3. 書名 すぐにできる！ 双方向オンライン授業 | |

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|---------------------------|-----------------------|----|
| | | |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
| | |

| | | | | |
|-------|-----------------------------------|--|--|--|
| マレーシア | Universiti Malaysia Terengganu | | | |
|-------|-----------------------------------|--|--|--|