

平成22年 3月 5日現在

研究種目：基盤研究（A）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19205009
 研究課題名（和文）水溶性ニッケル-ルテニウム複核錯体を触媒とする水中窒素固定法の開発
 研究課題名（英文）Development of Nitrogen-Fixation Catalyzed by Water-Soluble NiRu Catalysts in Water

研究代表者

小江 誠司（OGO SEIJI）
 九州大学・工学研究院・教授
 研究者番号：60290904

研究成果の概要：本研究は、水中・常温・常圧でニッケル-ルテニウム複核錯体を触媒とする水素発生を伴う窒素固定法を開発に挑んだ。その結果、新規水溶性ニッケル-ルテニウムヒドリド錯体の合成と構造解析に成功した（2007年4月25日にプレスリリース）。さらに、ヒドリド錯体を触媒とする銅イオンの電子還元にも成功した（2008年8月5日にプレスリリース）。合成した新規水溶性ルテニウム窒素錯体を溶存窒素センサーへと応用した。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	26,500,000	7,950,000	34,450,000
2008年度	8,500,000	2,550,000	11,050,000
年度			
年度			
年度			
総計	35,000,000	10,500,000	45,500,000

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：水中・水素・窒素・錯体・触媒

1. 研究開始当初の背景

窒素分子と水素分子からアンモニアを高温・高圧で合成するハーバー・ボッシュ法が1913年に工業的に開始されてから、アンモニア合成法は様々な開発・改良が行われてきたが、約一世紀を経た現在においても依然として高温・高圧の条件が必要とされている。一方、自然界におけるアンモニア合成は、ニトロゲナーゼにより、窒素分子をアンモニアに常温・常圧下で変換する。これまでの研究でニトロゲナーゼの触媒活性部位は多核ジヒドリド硫化物構造を持つことがわかっている。しかし、その詳細な反応メカニズムは未

だ解明されていない。

ニトロゲナーゼによる窒素固定反応は、常に水素発生を伴う。これまでも多くの窒素錯体の還元が試みられてきたが、天然のニトロゲナーゼのように水素発生と共役させた例はない。本研究は、水素発生と窒素還元の共役がアンモニア合成の鍵であると考えた。

水素分子の活性化を考えたとき、水素分子をヘテロリティックに活性化し、ヒドリドイオンを取り出す反応と、水素分子からヒドリドイオンを経由して、2電子を取り出す反応に分類できる。単核錯体を用いて水素分子をヘテロリティックに切断しヒドリド錯体の

生成を行った例は、高温・高圧、常温・常圧に関わらず多数報告されている。しかし、硫黄架橋の錯体を用いて水素の活性化を行った例は非常に少ない。例えば、干鯛眞信教授の研究グループの *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1494-1499 や、巽和行教授の研究グループの *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 7978-7988 である。水素分子からヒドリドイオンを經由して2電子を取り出す反応は、これまでに、4報しか報告されていない。例えば、我々の研究グループの *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 597-601 である。

ニトロゲナーゼによる窒素固定の反応は、十分に窒素がある条件でも常に水素発生を伴う。そのため、研究の初期にはニトロゲナーゼはヒドロゲナーゼの一種であると考えられていた。しかし、ニトロゲナーゼの触媒反応における水素発生の理由については、現在でも依然として明らかになっていない。本研究ではニトロゲナーゼの触媒反応における水素発生をヒドロゲナーゼの行う水素分子の活性化に当てはめた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、水溶性ヒドリド硫化物錯体を触媒とし、水素発生と窒素還元が共役する触媒反応の開発である。遷移金属ヒドリド錯体は水に不安定なものが多く、水溶液中で遷移金属ヒドリド種を用いる触媒反応はほとんど知られていない。「水溶性ヒドリド硫化物錯体を合成し、水中で水素発生と窒素還元を連動させる触媒として用いる」という考えは本研究独自のものであり、国内外に類似の研究はない。

我々はこれまでに「水素発生を伴う水素活性化が常温・常圧下での窒素固定の鍵である」と考え、常温・常圧下で水素発生を伴う水素分子の活性化の研究を行ってきた。本研究は、これらの研究で培ってきた水中での水素活性化のノウハウを基に、「水溶性ニッケル-ルテニウム複核錯体を触媒とする水中窒素固定法の開発」を行った。「水中で水素発生と窒素還元を連動させる触媒の開発」は化学のみならず科学技術に携わる多くの人々が多大な関心を持つ研究課題であり、それを達成する意義は非常に大きい。

3. 研究の方法

- (1) ニッケル-ルテニウムアクア錯体の合成: ニッケル-ルテニウムヒドリド錯体の合成前駆体となるニッケル-ルテニウムアクア錯体を合成した。
- (2) ニッケル-ルテニウムヒドリド錯体の合成: 合成したニッケル-ルテニウムアクア錯体と水素を水中・常温・常圧で反応させ、ニッケル-ルテニウムヒドリド錯体を合成した。
- (3) ニッケル-ルテニウムヒドリド錯体の中

性子回折による構造解析: 合成したニッケル-ルテニウムヒドリド錯体を中性子回折により構造解析を行った。

(4) ニッケル-ルテニウムヒドリド錯体の水素発生を伴う還元: 合成したニッケル-ルテニウムヒドリド錯体を用いて、水素発生を伴う銅イオンの電子還元を行った。

(5) ルテニウム窒素錯体の合成と性質: 水中、酸性条件で安定なルテニウム窒素錯体を合成し、性質を調べた。

(6) ヒドリド錯体と窒素錯体の反応: 水中でニッケル-ルテニウムヒドリド錯体とルテニウム窒素錯体を反応させ、水素発生を伴う還元反応を検討した。

4. 研究成果

(1) ニッケル-ルテニウムヒドリド錯体(ヒドロゲナーゼの活性化状態モデル)の合成・構造解析に成功した。研究成果は、2007年4月25日にプレスリリースし、*Science* **2007**, 316, 585-587 に発表した(図1)。

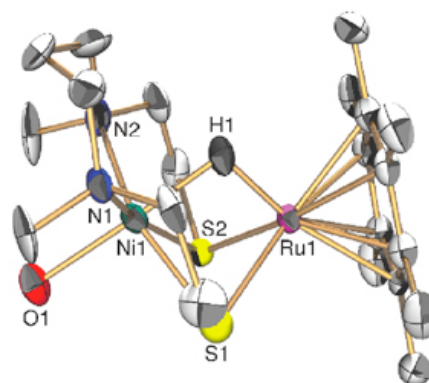


図1 本研究で明らかにした新規ニッケル-ルテニウムヒドリド錯体の中性子構造解析図 *Science* **2007**, 316, 585-587 (2007年4月25日にプレスリリース)

本研究は、自然界で水素を活性化する酵素であるヒドロゲナーゼの活性化状態のモデル化合物の合成に成功した。ヒドロゲナーゼは分子量 88 万という大きなタンパク質である。1995年にフランスのグループによって、[ニッケル・鉄]ヒドロゲナーゼの結晶構造が報告され、その活性中心の構造はシステイン由来の2つのイオウ配位子と、1つの謎の配位子(X)がニッケルと鉄を架橋していることが示された。しかし、謎のX配位子は水素を活性化する前は水(H₂O)又は水に由来したイオン(OH⁻またはO²⁻)であり、水素を活性化した後は、ヒドリドイオン(H⁻)になると推測されたが、その詳細は今日まで不明であり、ヒドロゲナーゼによる水素活性化の作用原理は謎に包まれていた。我々は、鉄の代わりに同族元素であるルテニウムを用い、X配

位子として水を有するニッケル-ルテニウムアqua錯体を合成した。そして、そのニッケル-ルテニウムアqua錯体と水素を水中・常温・常圧で反応させ、ヒドロゲナーゼの活性化状態のモデルとなる、X配位にヒドリドイオンを有するニッケル-ルテニウムヒドリド錯体の合成に初めて成功した。

(2) 水中・常温・常圧で水素から電子を取り出すニッケル-ルテニウム触媒の開発に成功した。研究成果は、2008年8月5日にプレスリリースし、*Chem. Lett.* **2008**, *37*, 970-971に発表した。図2において a: 触媒サイクルへの2電子注入(赤字 $+2e^-$ で示す) 1回目、b: 触媒サイクルへの2電子注入(赤字 $+2e^-$ で示す) 2回目、c: 触媒サイクルから2電子の取り出し(赤字 $-2e^-$ で示す) 1回目、d: 触媒サイクルから2電子の取り出し(赤字 $-2e^-$ で示す) 2回目である。

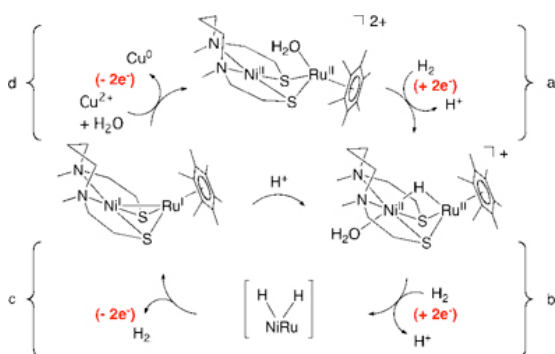


図2 本研究で明らかにした水素から電子取り出しの4電子系メカニズム
Chem. Lett. **2008**, *37*, 970-971
(2008年8月5日にプレスリリース)

本研究は、水中・常温・常圧で水素から電子を取り出すニッケル系触媒(ニッケル-ルテニウム複合触媒)の開発に世界で初めて成功した。そして、その触媒反応がこれまでの燃料電池(燃料極)や水素活性化酵素(ヒドロゲナーゼ)で考えられてきたものとは全く違うメカニズムで進行することを明らかにした。燃料電池は実用化に向け多くの研究が進められているが、低温駆動型燃料電池では白金触媒が不可欠である。現在の技術では、車1台の燃料電池に約100gの白金触媒が必要である。しかし、原料となる白金の埋蔵量は限られており、その価格は非常に高価なため、全ての車に燃料電池用の白金触媒を搭載することは不可能である。そのため、白金以外の埋蔵量が豊富で安価な金属を使った触媒の開発が世界規模で行われている。白金代替金属の第一候補が、白金と同族元素であり埋蔵量が豊富で安価なニッケルである。しかし、常温で高効率に駆動する燃料電池用の

ニッケル触媒は未だ開発されていない。本研究は、ヒドロゲナーゼを範とし、水中・常温・常圧で水素から電子を取り出すニッケル-ルテニウム触媒の開発に成功した。明らかにされた水中・常温・常圧で水素から電子を取り出すメカニズムは、これまでの燃料電池(燃料極)やヒドロゲナーゼで提案されてきた2電子系メカニズムとは大きく異なる、誰もが想像しなかった4電子系メカニズムである。

(3) pH制御により溶存窒素を吸脱着する水溶性ルテニウム錯体の開発に成功した。水中でニッケル-ルテニウムヒドリド錯体とルテニウム窒素錯体を反応させ、水素発生を伴う還元反応を検討したが、還元反応は進行しなかった。そこで、ルテニウム窒素錯体の新規溶存窒素センサーの可能性を検討した。研究成果は、*Chem. Lett.* **2010**, *39*, 128-129に発表し、Editor's Choiceに選ばれた(図3、4)。

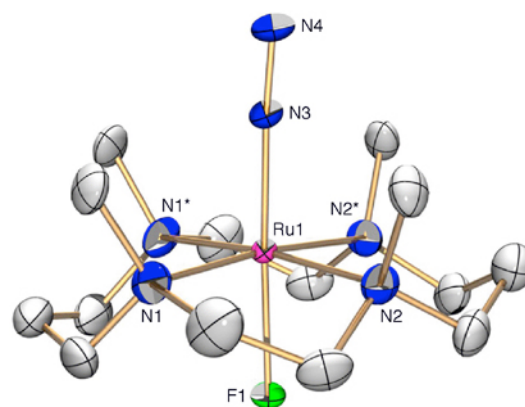


図3 本研究で明らかにした新規水溶性ルテニウム窒素錯体のX線構造解析図
Chem. Lett. **2010**, *39*, 128-129
(Editor's Choice)

水溶液中の溶存窒素量を測定する窒素センサーは、半導体、食品加工、海洋学などの分野で多く利用されている。しかし、現行の窒素センサーは、窒素が半透膜を通過して検出器に到達するという仕組みであり、この場合の半透膜は、気体のみを通す微孔性膜であり、不純物などの微粒子が詰まると性能が劣化する。そのため、半透膜を使用しない窒素センサーの開発が必要とされてきた。本研究は、上記の点に注目し、水溶性ルテニウム錯体を比色指示薬とする、半透膜を使用しない溶存窒素センサーの開発を行った。その結果、溶存窒素センサーとして機能する水溶性ルテニウム錯体の開発に成功した。本溶存窒素センサーは吸収スペクトルによって溶存窒素濃度を簡便に決定することが可能であり、窒素センサーによる溶存窒素の測定結果の保存方法の開発にも成功した。このような溶

存窒素センサーはこれまでに開発されておらず、本研究は、新しい分野を開拓した。

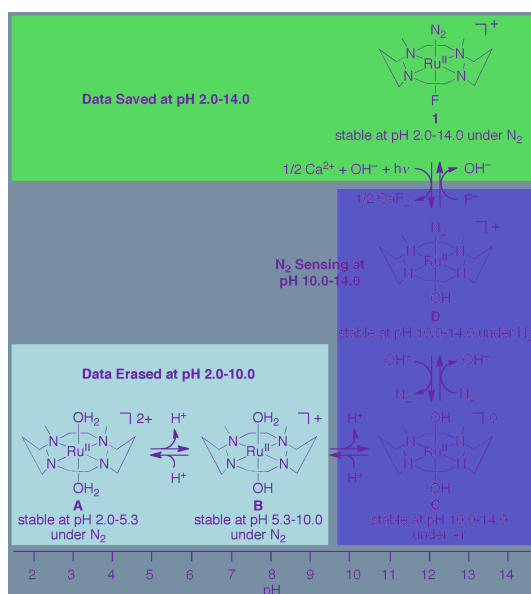


図4 本研究で開発した溶存窒素センサー
Chem. Lett. **2010**, *39*, 128-129
(Editor's Choice)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計10件)

- (1) Ichikawa, K.; Nonaka, K.; Matsumoto T.; Kure, B.; Yoon, K-S.; Higuchi, Y.; Yagi, T.; Ogo, S. (Guest Editor) *Dalton Trans.* **2010**, *12*, DOI: 10.1039/b926061g (Themed issue on Bioinspired Catalysis). 表紙。査読有り。
- (2) Kizaki, T.; Abe, T.; Matsumoto, T.; Ogo, S. *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 128-129 (Editor's Choice).
- (3) Ogo, S. *Chem. Comm.* **2009**, *23*, 3317-3325 (Feature Article). 表紙。査読有り。
- (4) Kanemitsu, H.; Uehara, K.; Fukuzumi, S.; Ogo, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17141-17147. 査読有り。
- (5) Matsumoto, T.; Kure, B.; Ogo, S. *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 970-971. 査読有り。
- (6) Kure, B.; Matsumoto, T.; Ichikawa, K.; Fukuzumi, S.; Higuchi, Y.; Yagi, T.; Ogo, S. *Dalton Trans.* **2008**, *35*, 4747-4755 (Hot Article, Top 10 Most-Accessed Article). 査読有り。
- (7) Ogo, S.; Kabe, R.; Uehara, K.; Kure, B.; Nishimura, T.; Menon, S. C.; Harada, R.; Fukuzumi, S.; Higuchi, Y.; Ohhara, T.; Tamada, T.; Kuroki, R. *Science* **2007**, *316*, 585-587. 査読有り。

〔学会発表〕(計20件)

- (1) 発表者名：小江誠司
発表標題：Hydrogen Activation in Water

学会等名：第58回錯体化学討論会「New Paradigm of Bioinorganic Chemistry」

発表年月日：平成20年9月20日～平成20年9月22日

発表場所：石川、金沢大学角間キャンパス

(2) 発表者名：小江誠司

発表標題：水中での水素の活性化

学会等名：2008年度錯体化学若手の会 夏の学校

発表年月日：平成20年7月30日～平成20年8月1日

発表場所：沖縄、琉球大学

(3) 発表者名：小江誠司

発表標題：Activation of Hydrogen in Water

学会等名：International Symposium on Bioorganometallic Chemistry (ISBOMC'08)

発表年月日：平成20年7月6日～平成20年7月10日

発表場所：アメリカ、モンタナ、モンタナ大学

〔図書〕(計2件)

(1) 小江誠司「生体機能を範とする水中物質変換反応の開発」ファインケミカル(シーエムシー出版)2007、Vol.36、No.6、58-64.

(2) 小江誠司「水素の世界」ものづくり化学の不思議と夢(クバプロ)2007、58-63.

〔産業財産権〕

○出願状況(計2件)

名称：ヒドリド金属錯体および低原子価金属錯体、並びにそれらを用いて、水素分子から電子を取り出す方法、基質を水素化する方法、および重水素から水素を製造する方法

発明者：小江誠司他

権利者：同上

種類：特許

番号：2008-58438

出願年月日：平成20年3月7日

国内外の別：国内

〔その他〕

報道関連情報

(1) プレスリリース、平成20年8月5日、場所：九州大学伊都キャンパス、説明者：小江誠司(九州大学未来化学創造センター教授)、解禁時間：テレビ・ラジオ・WEB：平成20年8月9日(土)午前10時、新聞：平成20年8月9日(土)付朝刊、タイトル：「水中・常温・常圧で水素から電子を取り出

すニッケル系触媒の開発に成功（誰も想像しなかった電子取り出しのメカニズム）」、毎日新聞、日経新聞、西日本新聞、読売新聞、日本化学会のホームページ、*Chem. Lett.* の Editorial 2009 で紹介された。

(2) プレスリリース、日時：平成 19 年 4 月 25 日、場所：九州大学伊都キャンパス、説明者：小江誠司（九州大学未来化学創造センター教授）、解禁時間：テレビ・ラジオ・WEB：平成 19 年 4 月 27 日（金）午前 3 時、新聞：平成 19 年 4 月 27 日（金）付朝刊、タイトル：「水素活性化酵素のモデル化に成功（水素エネルギー研究開発へ応用）」西日本新聞、日刊工業新聞、*Science* の Perspective、*Angew. Chem., Int. Ed.* の Highlight、米国化学会の *C&EN NEWS*、英国王立化学会の *Chemistry World* で紹介された。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小江 誠司 (OGO SEIJI)
九州大学・工学研究院・教授
研究者番号：60290904

(2) 研究分担者

なし。

(3) 連携研究者

なし。