

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 29 日現在

機関番号：12601
 研究種目：基盤研究(B) (一般)
 研究期間：2014～2016
 課題番号：26288044
 研究課題名(和文) エネルギーキャリアとしてのアンモニアを利用可能にする革新的な分子変換反応の開発

 研究課題名(英文) Development of novel transformation making ammonia available as energy carrier

 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) 13,200,000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、「温和な反応条件下でのアンモニア合成反応法の開発」と「温和な反応条件下でのアンモニアの分解反応の開発」に取り組んだ。前者では、トリホスフィン(PPP)型三座配位子やPCP型ピンサー配位子を持つ窒素架橋2核モリブデン錯体を設計・合成し、それらを触媒として利用した触媒的アンモニア生成反応を検討した。その結果大幅な触媒活性の向上を達成した。後者では、フェロセニルジホスフィンを配位子として有する窒素架橋2核モリブデン錯体の設計・合成に成功し、酸化還元による架橋窒素分子の窒素-窒素三重結合の開裂及び再結合を可逆的に制御できることを見出した。

研究成果の概要(英文)：Based on the previous findings we have achieved so far, we have investigated two research topics. One is the development of ammonia synthesis under mild reaction conditions. The other is the development of decomposition of ammonia under mild reaction conditions. As to the former research topic, we have designed and prepared new dinitrogen-bridged dimolybdenum complexes bearing triphosphine and PCP-type pincer ligand. In addition, these newly prepared molybdenum-dinitrogen complexes have been found to work as effective catalysts than the original complex bearing PNP-type pincer ligand. As to the latter case, we have designed and prepared in nitrogen-bridged dimolybdenum complexes bearing ferrocenyldiphosphine and we have disclosed a unique reactivity, where cleavage and recombination of the nitrogen-nitrogen triple bond of the bridged dinitrogen on the two molybdenum atoms have been reversibly controlled by the redox of the molybdenum centers.

研究分野：有機金属化学、錯体化学、有機合成化学

キーワード：窒素固定 アンモニア モリブデン 酸化還元

1. 研究開始当初の背景

(1) アンモニアは、その工業的合成法が(“空気”から“パン”を作る)ハーバー・ボッシュ法として20世紀初頭に開発され、肥料(=食糧)として利用されることで人類急増を支えてきた。しかし、ハーバー・ボッシュ法を用いる現法では化石燃料からの水素合成を含むそのプロセスに、地球上で使用されている全エネルギーの数%以上の莫大なエネルギーが使用されている。一方、化石燃料の代替のエネルギー媒体として水素を利用する社会である「水素社会」を実現することを目的として、水素使用の実用の際に水素貯蔵・運搬等の問題点を解決するために、適切な水素媒体を利用することが近年提案されている。現時点では、アンモニアが有力な水素媒体として候補物質の一つとして提案されている。しかし、アンモニアを水素貯蔵及びエネルギー媒体として利用する「アンモニア社会」の実現には、世界上で年間約1.5億トン以上合成されている現量の少なくとも十倍量以上のアンモニアが必要となる。現在使用されているハーバー・ボッシュ法を単純に利用してこれを達成するためには、原料である水素の製造に必要な化石燃料の量も少なくとも十倍量以上必要となり、現法のみでは実現が極めて困難となる。これらの研究背景を踏まえると、ハーバー・ボッシュ法の改良によるアンモニア合成法の開発ではなく、化石燃料を原料として利用する従来法とは異なる革新的なアンモニア合成法の開発に取り組む必要がある。

(2) アンモニアを水素貯蔵及びエネルギー媒体として利用するためには、物質エネルギーであるアンモニアから電気エネルギーへと効率的に変換する方法の開発が併せて必要となる。つまり、アンモニアを燃料電池の原料として利用する方法の開発が求められている。現状では比較的高温の反応条件下でのアンモニアの分解反応の開発でさえ十分な検討が成されているとは言えず、100°C以下等の比較的温和な反応条件下でのアンモニア分解反応の成功例は殆ど知られていない。

2. 研究の目的

(1) 上述した研究背景を踏まえて、本研究では、実用的に耐え得る革新的変換反応の開発を最終目標として、温和な反応条件下で進行する遷移金属錯体を用いた触媒的な窒素分子の還元反応の開発に取り組む。

(2) 上述した研究背景を踏まえて、本研究では、実用的に耐え得る革新的変換反応の開発を最終目標として、比較的温和な反応条件下で進行する遷移金属錯体を用いた触媒的なアンモニアの分解反応の開発にも取り組む。

3. 研究の方法

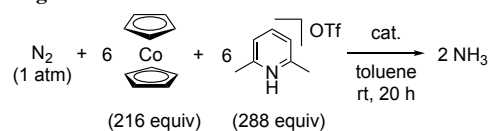
(1) 常温常圧の反応条件下で進行する触媒的アンモニア生成において触媒能を示すことが明らかになっているPNP型ピンサー配位子を有する窒素架橋2核モリブデン窒素錯体の配位子の種類を修飾することでより高活性な分子触媒の開発に取り組む。

(2) アンモニアを窒素分子へと分解する触媒反応を達成するための鍵反応であるニトリド錯体の2量化による窒素分子架橋2核錯体を生成する化学量論反応の開発に取り組む。

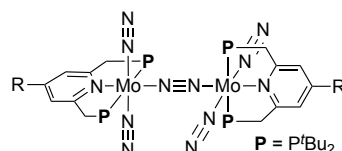
4. 研究成果

(1) PNP型ピンサー配位子のピリジン部位の4位に様々な置換基を導入した対応する窒素架橋2核モリブデン錯体を合成し、その触媒能を検証した結果、メチルやメトキシ基等の電子供与性基を存在させた場合に飛躍的に触媒活性が向上する結果が得られた(図1)。触媒反応の反応機構について実験的及び理論的な検証を加えることで、触媒反応のプロトン化の段階が加速される詳細な反応機構に関する知見を得ることができた。

Figure 01.



run	cat.	R	NH ₃ (equiv)	NH ₃ (%)	H ₂ (equiv)	H ₂ (%)
1	1a	H	23	31	46	43
2	1b	Ph	21	30	46	43
3	1c	Me ₃ Si	23	32	44	40
4	1d	^t Bu	28	39	45	41
5	1e	Me	31	44	36	33
6	1f	MeO	34	47	36	33

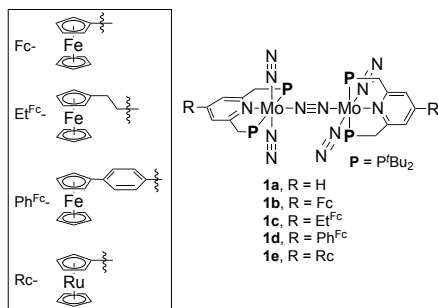
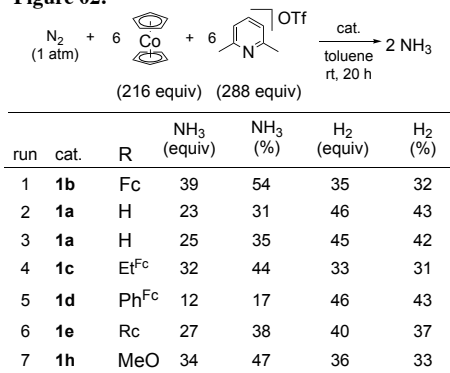


1a (R = H), 1b (R = Ph), 1c (R = Me₃Si),
1d (R = ^tBu), 1e (R = Me), 1f (R = MeO)

上述した電子供与性基の存在が触媒反応を促進させた結果を踏まえて、反応活性部位であるモリブデンとの電子的な相互作用が可能となるフェロセニル基をPNP型ピンサー配位子のピリジン部位の4位に導入した対応する窒素架橋2核モリブデン錯体を合成し、その触媒能を検証した。その結果、フェロセニル基を存在させた場合にも飛躍的に触媒活性が向上する結果が得られた(図2)。触媒反応の反応機構について実験的及び理論的な検証を加えることで、反応活性点であるモリブデンとフェロセニル基に存在する鉄との電子的な相互作用により触媒反応の還元反応の段階が加速される詳細な反応機構に関する知見を得ることができた。

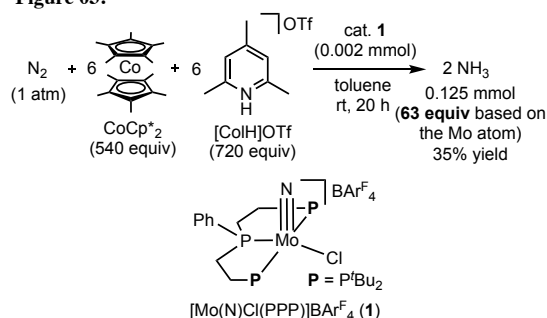
PNP型ピンサー配位子の代わりに、より強い電子供与能を持つトリホスフィン型(PPP)三座配位子を有するモリブデン錯体を合成

Figure 02.



し、その触媒能を検証した。その結果、より高活性な触媒として働くことを見出した(図3)。この結果は、ピンサー配位子が与える特異な構造が触媒能の発現に必要不可欠ではないことを示した今後の配位子の分子設計に対して貴重な知見を与えるものである。

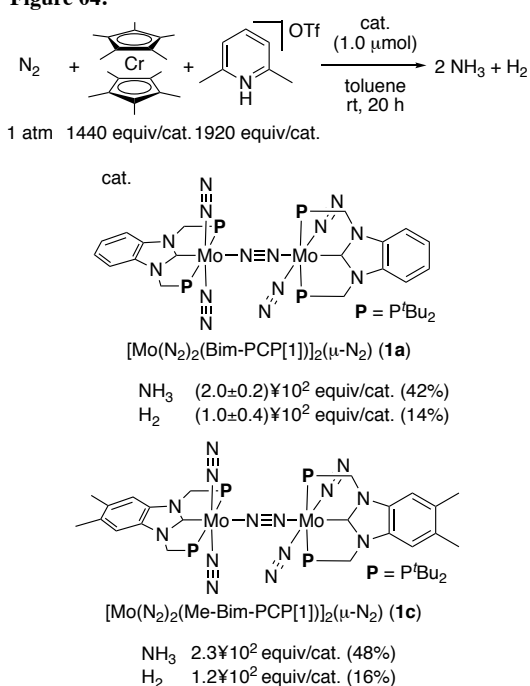
Figure 03.



PNP型ピンサー配位子に存在するピリジン環をNHC(N-heterocyclic carben)に置き換えたPCP型ピンサー配位子を有する窒素架橋2核モリブデン錯体を合成し、これを触媒として用いた触媒的アンモニア生成反応を検討したところ、触媒当たり200当量以上のアンモニアを与える極めて高活性な触媒能を有することを明らかにした(図4)。DFT理論計算を行うことで、PCP型ピンサー配位子に存在するNHCからモリブデンに対する逆供与能が触媒の高寿命化に有効に働いていることを見出した。

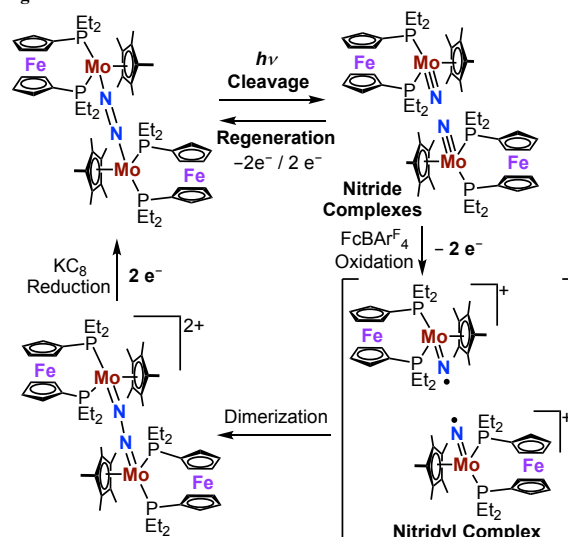
(2) ペンタメチルシクロペンタジエニル配位子とフェロセニルジホスフィンを有するモノカチオン性窒素架橋2核モリブデン錯体を新しく設計及び合成した。この錯体は一電子還元及び酸化反応が可能であり、対応する中性及びジカチオン性窒素架橋2核モリブデン錯体の生成がそれぞれ観測された。還

Figure 04.



元された中性2核モリブデン錯体を光照射すると、架橋窒素分子の窒素-窒素三重結合の切断反応が起こり、対応する単核ニトリド錯体が生成した(図5)。今後はこのニトリド錯体を一電子酸化すると、末端ニトリド配位子がカップリングし、2量化したジカチオン性窒素架橋2核モリブデン錯体が生成した(図5)。本反応は架橋窒素分子が光と酸化還元的作用により切断及び再結合した世界初の例である。特に後者の反応はアンモニアの触媒的酸化反応を達成するための鍵反応であり、大きな前進となる極めて興味深い知見である。

Figure 05.



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32件)

①Remarkable Catalytic Activity of

Dinitrogen-bridged Dimolybdenum Complexes Bearing NHC-based PCP-Pincer Ligands toward Nitrogen Fixation,

A. Eizawa, K. Arashiba, H. Tanaka, S. Kuriyama, Y. Matsuo, K. Nakajima, K. Yoshizawa, and Y. Nishibayashi
Nature Communications, **8**, 14874 (2017).

DOI: 10.1038/ncomms14874

査読有り

② Vanadium-Catalyzed Reduction of Molecular Dinitrogen into Silylamine under Ambient Reaction Conditions

R. Imayoshi, K. Nakajima, and Y. Nishibayashi
Chem. Lett., **46**, 466 (2017).

DOI: <http://dx.doi.org/10.1246/cl.161165>

査読有り

③ Direct Transformation of Molecular Dinitrogen into Ammonia Catalyzed by Cobalt Dinitrogen Complexes Bearing Anionic PNP Pincer Ligands

S. Kuriyama, K. Arashiba, H. Tanaka, Y. Matsuo, K. Nakajima, K. Yoshizawa, and Y. Nishibayashi
Angew. Chem. Int. Ed. **55**, 14291 (2016).

DOI: 10.1002/anie.201606090

査読有り

④ Catalytic Transformation of Dinitrogen into Ammonia and Hydrazine by Iron-Dinitrogen Complexes Bearing Pincer Ligand

S. Kuriyama, K. Arashiba, K. Nakajima, Y. Matsuo, H. Tanaka, K. Ishii, K. Yoshizawa, and Y. Nishibayashi

Nature Communications, **7**, 12181 (2016).

DOI: 10.1038/ncomms12181

査読有り

⑤ Nitrogen Fixation Catalyzed by Ferrocene-Substituted Dinitrogen-Bridged Dimolybdenum-Dinitrogen Complexes: Unique Behavior of Ferrocene Moiety as Redox Active Site

S. Kuriyama, K. Arashiba, K. Nakajima, H. Tanaka, K. Yoshizawa, and Y. Nishibayashi
Chem. Sci., **6**, 3940 (2015).

DOI: 10.1039/C5SC00545K

査読有り

⑥ Cobalt-Catalyzed Transformation of Molecular Dinitrogen into Silylamine under Ambient Reaction Conditions

R. Imayoshi, H. Tanaka, Y. Matsuo, M. Yuki, K. Nakajima, K. Yoshizawa, and Y. Nishibayashi
Chemistry-A European Journal, **21**, 8905 (2015).

DOI: 10.1002/chem.201501088

査読有り

⑦ Catalytic Reduction of Dinitrogen into Ammonia by Use of Molybdenum-Nitride Complexes Bearing Tridentate Triphosphine as Catalysts

K. Arashiba, E. Kinoshita, S. Kuriyama, A. Eizawa, K. Nakajima, H. Tanaka, K. Yoshizawa, and Y. Nishibayashi

J. Am. Chem. Soc., **137**, 5666 (2015).

DOI: 10.1021/jacs.5b02579

査読有り

⑧ S. Kuriyama, K. Arashiba, K. Nakajima, H. Tanaka, N. Kamaru, K. Yoshizawa, and Y. Nishibayashi

Catalytic Formation of Ammonia from Molecular Dinitrogen by Use of Dinitrogen-Bridged Dimolybdenum-Dinitrogen Complexes Bearing PNP-Pincer Ligands: Remarkable Effect of Substituent at PNP-Pincer Ligand

J. Am. Chem. Soc., **136**, 9719 (2014).

DOI: 10.1021/ja5044243

査読有り

⑨ T. Miyazaki, H. Tanaka, Y. Tanabe, M. Yuki, K. Nakajima, K. Yoshizawa, and Y. Nishibayashi
Cleavage and Formation of Molecular Dinitrogen in a Single System Assisted by Molybdenum Complexes Bearing Ferrocenyldiphosphine
Angew. Chem. Int. Ed., **53**, 11488 (2014).

DOI: 10.1002/anie.201405673

査読有り

〔学会発表〕(計 7 1 件)

① 西林仁昭

触媒的プロパルギル位置換反応の開発と不斉反応への応用

第 109 回有機合成化学シンポジウム 2016 年春 2016 年 6 月 9 日

東京工業大学 大岡山キャンパス(東京都目黒区)

② Yoshiaki Nishibayashi

Transition Metal-Catalyzed Reduction of Molecular Dinitrogen into Ammonia under Ambient Conditions

The 20th International Symposium on Homogeneous Catalysis
July 15-20, 2016

Kyoto Terra (Kyoto, Kyoto) (依頼講演)

③ Yoshiaki Nishibayashi

Molybdenum-Catalyzed Reduction of Molecular Dinitrogen into Ammonia under Ambient Conditions The First Japan-Australia Joint Symposium on Coordination Chemistry
September 8-10, 2016

Fukuoka University (Fukuoka, Hakata) (依頼講演)

④ 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)

⑤ 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）

⑥ Yoshiaki Nishibayashi

“Molybdenum-Catalyzed Reduction of Molecular Dinitrogen into Ammonia under Ambient Conditions”

The 26th International Conference on Organometallic Chemistry

July 14, 2014

Ryoton Sapporo (Hokkaido, Sapporo)（依頼講演）

〔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

中島 一成 (NAKAJIMA Kazunari)

東京大学・大学院工学系研究科・助教

研究者番号：10709471

吉澤 一成 (YOSHIZAWA Kazunari n)

九州大学・先導物質化学研究所・教授

研究者番号：30273486

坂田 健 (SAKATA Ken)

星薬科大学・薬学部・准教授

研究者番号：90328922