

安価な鉄錯体を用いて温和な条件下で窒素ガスの触媒的還元成功！
— 窒素ガスから触媒的なアンモニアおよびヒドラジン合成を実現 —

1. 発表者：

東京大学

- 栗山 翔吾（東京大学大学院工学系研究科化学生命工学専攻 大学院生）
- 荒芝 和也（東京大学大学院工学系研究科システム創成学専攻 特任研究員）
- 中島 一成（東京大学大学院工学系研究科総合研究機構 助教）
- 石井 和之（東京大学生産技術研究所 教授）
- 西林 仁昭（東京大学大学院工学系研究科システム創成学専攻 教授）

九州大学

- 松尾 裕樹（九州大学先導物質研究所 大学院生）
- 田中 宏昌（九州大学先導物質研究所 特任准教授）
- 吉澤 一成（九州大学先導物質研究所 教授）

2. 発表のポイント：

- ◆ 窒素ガスを触媒的に還元する鉄窒素錯体を分子設計し、その合成に成功した。
- ◆ 新規に合成した鉄錯体を用いて、温和な反応条件下で、還元剤およびプロトン酸を利用することで窒素ガスから触媒的にアンモニアおよびヒドラジンを生成した。
- ◆ 本成果は従来の高温高压の極めて厳しい反応条件を要するアンモニア合成法（ハーバー・ボッシュ法）の代替と成り得るため、大幅なコスト削減の達成が期待でき、次世代の窒素固定触媒の開発の指針となる重要な知見である。

3. 発表概要：

窒素（N）は核酸やアミノ酸、タンパク質に含まれ、生命を構成する上で必須の元素である。窒素は大気中に窒素ガス（ N_2 ）として豊富に存在しているが、不活性ガスとよばれるほど反応性に乏しく、人間が直接窒素源として利用することはできない。したがって生命活動を維持する上で、窒素ガスを還元して利用可能なアンモニア（注1）を合成する反応の開発は非常に重要である。今回、東京大学大学院工学系研究科の西林仁昭教授らの研究グループと九州大学先導物質研究所の吉澤一成教授らの研究グループは、窒素分子が配位した鉄窒素錯体（注2）を新規に分子設計・合成し、それを触媒として用いて常圧の窒素ガスを直接アンモニアへと変換することに成功した。さらに反応条件によって窒素ガスから選択的にヒドラジン（注3）が生成するというこれまでに例がない触媒反応をみいだした（図1）。

本研究の成果は、現法のハーバー・ボッシュ法（注4）に代わり得る次世代型の窒素固定法であり、今後の窒素固定触媒開発の指針となると期待される。

本研究成果は、2016年の7月20日の「Nature Communications（ネイチャー・コミュニケーションズ）」のオンライン速報版で公開されます。

4. 発表内容：

窒素 (N) は核酸やアミノ酸、タンパク質に含まれ、生命を構成する上で必須の元素である。しかしながら、大気中の窒素ガス (N_2) は不活性ガスとよばれるほど反応に乏しく、人間が直接窒素源として利用することはできない。したがって生命活動を維持する上で、窒素ガスを還元し利用可能なアンモニアを合成する反応の開発は非常に重要である。現在、工業的にアンモニアはハーバー・ボッシュ法により鉄系触媒を用いて窒素ガスと水素ガスとの反応から合成されている。このプロセスは高温 (400–600 °C) 及び高圧 (100–200 気圧) の過酷な反応条件を必要とするエネルギー多消費型である。したがって、より温和な反応条件下でこの化学的に不活性な窒素分子をアンモニアへと変換する合成法が開発が求められている。一方自然界では、窒素固定酵素であるニトロゲナーゼが常温常圧という極めて温和な反応条件下で窒素ガスをアンモニアへと変換することが知られている。この酵素の活性中心は鉄とモリブデンが硫黄で架橋された多核構造であることが明らかにされており (図2)、これをモデルにした金属錯体や窒素錯体による窒素固定法の開発に関する研究が盛んに行われてきた。

2010年に東京大学大学院工学系研究科の西林仁昭教授らの研究グループは窒素架橋二核モリブデン錯体を触媒に用いて、常温常圧の極めて温和な反応条件下で窒素ガスからアンモニアを合成する反応を開発した (Nishibayashi, Y. et al. *Nature Chemistry* 2011, 3, 120)。一方で、その触媒に利用しているモリブデンは希少金属 (レアメタル) であり、より安価で地球上で豊富に存在する金属を利用した触媒反応の開発が望まれていた。

そこで、本研究グループは、ニトロゲナーゼの活性中心にも見られる鉄に注目し、モリブデン触媒よりも安価な鉄触媒の開発を検討した。具体的には PNP 型ピンサー配位子 (注5) を持つ鉄窒素錯体を新規に分子設計し、その合成に成功した (図1)。この鉄窒素錯体を用いて、窒素ガスを還元するのに必要な還元剤として安価なカリウムグラファイトとプロトン源とともに常圧の窒素ガス下ジエチルエーテル溶媒中で反応を行うことで、極めて温和な反応条件下で触媒的にアンモニアが生成することを明らかにした。さらに、溶媒をジエチルエーテルからテトラヒドロフランに変えて本触媒反応を行うと選択的にヒドラジンが生成した。窒素錯体を用いて窒素ガスから触媒的にヒドラジンが生成する反応は今回が世界で初めての例であり、新たなタイプの窒素固定触媒開発の指針となる重要な結果である (図3)。

本法は現法のエネルギー多消費型プロセスであるハーバー・ボッシュ法に代わり得る、潜在能力の極めて高い次世代型の窒素固定法開発を推し進めるための重要な知見であり、省エネルギープロセス開発に向けて大いに期待できる研究成果である。また、常温常圧の反応条件下で窒素ガスからアンモニアを合成する窒素固定酵素ニトロゲナーゼの未解明な反応機構に関して、極めて重要な知見を与える研究成果でもある。

更に、本研究成果は、二酸化炭素排出量の大幅削減の実現を達成する可能性があると同時に、環境的にもクリーンな「アンモニア社会」 (注6) の実現を推し進める上で重要である。

本研究は、科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業 (CREST：研究領域「再生可能エネルギーからのエネルギーキャリアの製造とその利用のための革新的基盤技術の創出」研究総括：江口浩一 (京都大学大学院工学研究科 教授)) と文部科学省 科学研究費助成事業 (新学術領域研究：「高難度物質変換反応の開発を指向した精密制御反応場の創出」) の支援によって行われた。

5. 発表雑誌：

雑誌名：Nature Communications

論文タイトル : Catalytic transformation of dinitrogen into ammonia and hydrazine by iron-dinitrogen complexes bearing pincer ligand

著者 : Shogo Kuriyama (栗山翔吾)、Kazuya Arashiba (荒芝和也)、Kazunari Nakajima (中島一成)、Yuki Matsuo (松尾裕樹)、Hiromasa Tanaka (田中宏昌)、Kazuyuki Ishii (石井和之)、Kazunari Yoshizawa (吉澤一成)、Yoshiaki Nishibayashi (西林仁昭)

DOI 番号 : 10.1038/ncomms12181

アブストラクト URL : <http://www.nature.com/naturecommunications>

6. 問い合わせ先 :

東京大学大学院工学系研究科システム創成学専攻

教授 西林 仁昭

研究室ホームページ <http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/nishiba/>

九州大学先導物質化学研究所

教授 吉澤 一成

研究室ホームページ <http://trout.scc.kyushu-u.ac.jp/yoshizawaJ/index.html>

7. 用語解説 :

注1 アンモニア (NH₃)

ハーバー・ボッシュ法によって合成されるアンモニアは地球上の約半分程度を占めている(自然界で生成されるアンモニアと同量のアンモニアがハーバー・ボッシュ法で合成されている)。アンモニアは、食糧の等価であるとも考えられる窒素肥料として主に使用されているので、例えるなら「人間の体の半分は工業生まれである」とも言える。

注2 窒素錯体

遷移金属に窒素分子が結合した錯体 ($M-N_2:M =$ 遷移金属)。窒素分子は無極性分子で化学的に不活性であるが、金属に結合することで活性化されて常温常圧で反応を行うことが可能になる。そのため窒素固定法の開発を視野に入れた窒素錯体の合成が広く研究されている。鉄に窒素分子が結合した錯体は鉄窒素錯体である。

注3 ヒドラジン (N₂H₄)

ロケットや航空機の燃料として、また人工衛星の姿勢制御等に利用されている。アンモニアを酸化して合成されていることから、窒素ガスからアンモニアへの還元中間体に相当する。

注4 ハーバー・ボッシュ法

ハーバーとボッシュによって約 100 年も前に開発された窒素ガスと水素ガスとから鉄系の触媒を用いてアンモニアを合成する方法。現在も工業的なアンモニア合成方法として使用されている。高温高圧 (400-600°C、100-200 気圧) の非常に過酷な反応条件が必要なエネルギー多消費型の反応であり、その反応に必要な水素ガスの製造も含めると、全人類の消費エネルギー数%以上がこのアンモニア合成に使用されていると言われている。

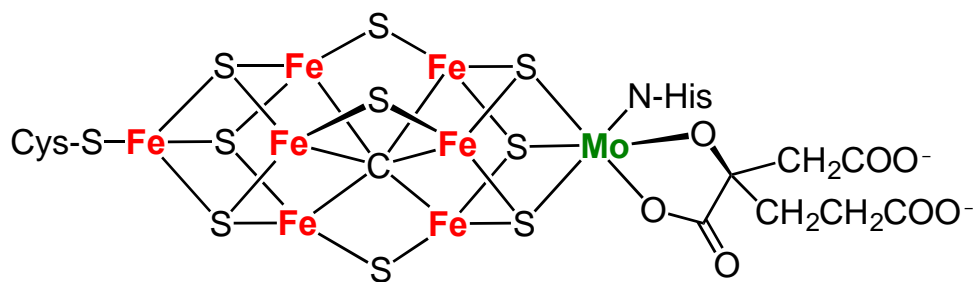


図 2. 窒素固定酵素ニトロゲナーゼの活性部位の構造

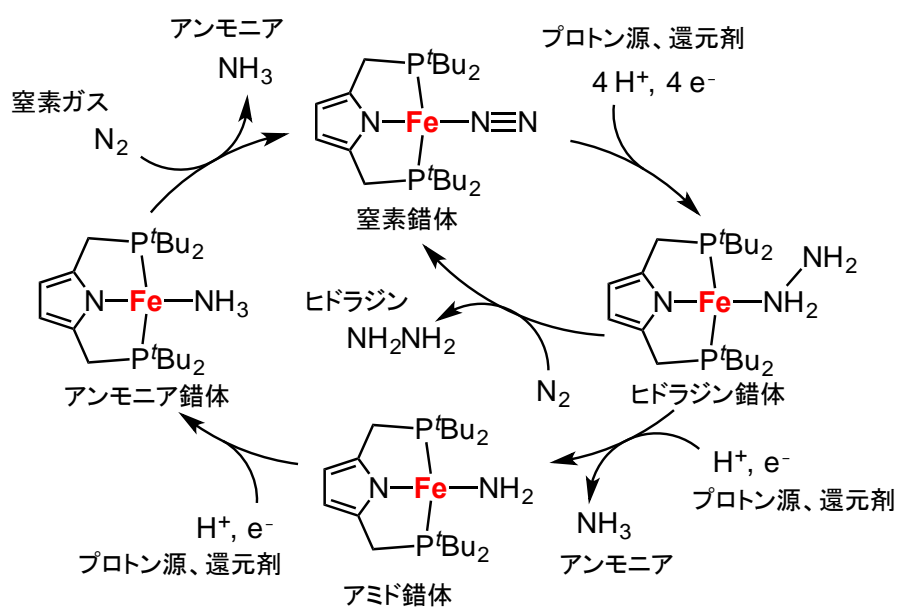


図 3. アンモニア及びヒドラジン合成反応の推定反応機構