

常温常圧の極めて温和な反応条件下で、窒素ガスを含窒素有機化合物へ  
直接的かつ触媒的に変換することに世界で初めて成功！

1. 発表のポイント：

- ◆ ピンサー型配位子をもつモリブデン錯体を用いることで、常温常圧の極めて温和な反応条件下で、窒素分子から含窒素有機化合物へと直接的かつ触媒的に変換することに世界で初めて成功した。
- ◆ 人類の生命活動維持に必須な DNA やタンパク質などに含まれる含窒素有機化合物は、エネルギー多消費型の工業的合成法であるハーバー・ボッシュ法により供給されるアンモニアを原料として、合成されていた。
- ◆ 本研究成果は、地球中に豊富に存在する窒素ガスから、アンモニアを経由せずに、直接的にかつ触媒的に含窒素有機化合物を合成することが可能であることを示した。

2. 発表概要：

窒素原子 (N) は、タンパク質や核酸などの生体分子に含まれる、生命にとって必須の元素である (図 1)。窒素を含む有機化合物を合成するための原料として、空气中に大量に存在する窒素ガス ( $N_2$ ) の利用が考えられるが、窒素ガスは非常に反応性に乏しいため、直接利用することができない。現状では、窒素ガスと水素ガスとを高温高压の極めて厳しい条件下、鉄系触媒を利用して反応させることでアンモニア (注 1) を合成し (ハーバー・ボッシュ法、注 2)、これを出発原料として、さまざまな含窒素有機化合物 (注 3) へと変換する手法がとられている。ハーバー・ボッシュ法は工業的なアンモニア合成法であるが、水素ガスの原料として石油・石炭・天然ガス等の化石燃料の利用を必要とし、人類が地球上で消費する全エネルギーの内数%を消費するエネルギー多消費型プロセスである。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、九州大学先導物質化学研究所の吉澤一成教授らの研究グループ、大同大学の田中宏昌教授らの研究グループは以前、PCP (リン-炭素-リン) 型ピンサー配位子 (注 4) を有するモリブデン錯体が、常温常圧の温和な反応条件下で窒素をアンモニアに変換する極めて高活性な触媒として働くことを見出している (図 2a)。今回同グループは、アンモニア合成に用いたものと同じの触媒を用い、常温常圧の極めて温和な反応条件下で、窒素ガスを直接的かつ触媒的に含窒素化合物であるシアン酸イオン ( $NCO^-$ ) へと変換することに成功した (図 2b)。これは、分子触媒を用いて窒素ガスから含窒素有機化合物を触媒的に合成することに成功した世界初の例である。本研究の成果は、ハーバー・ボッシュ法により合成したアンモニアを原料として利用する現行法の代替法として、窒素ガスから直接的かつ触媒的にさまざまな含窒素有機化合物を合成する省エネルギー型反応の開発に向けて、重要な指針となるものであると期待される。

本研究成果は、2022 年 10 月 24 日 (イギリス夏時間) に「Nature Communications (ネイチャー・コミュニケーションズ)」(オンライン速報版) で公開された。

### 3. 発表内容：

窒素ガスを生体分子などの含窒素有機化合物へ利用するためには、まずアンモニアなどに変換する必要がある。現在、アンモニアはハーバー・ボッシュ法と呼ばれる手法により工業的に合成されている。この手法は、鉄系触媒を用いて高温・高圧（400–600°C、100–200 気圧）の条件で窒素ガスと水素ガスからアンモニアを合成する手法であり、大量のエネルギーを必要とする。空気中に約 80%の割合で存在する窒素ガスを原料として、生体分子やポリマー原料などの含窒素有機化合物を合成することができれば、原料である化石燃料の節約になるのみならず、大量のエネルギー消費を避けることが可能となる。この方法の実現の第一歩が本方法である。

2019 年に西林教授らの研究グループは、ピンサー配位子を持つモリブデン錯体を用いて、ヨウ化サマリウムを一電子還元剤として利用した常温常圧の温和な反応条件下で、窒素ガスと水とからのアンモニア合成法の開発に成功した (Nishibayashi, Y. et al. *Nature* 2019, 568, 536)。この反応系では、水を水素 (H) 源として利用していたが、水素源の代わりに炭素 (C) 源を用いれば、N-H 結合を持つアンモニアの代わりに N-C 結合を持つ含窒素有機化合物が合成できるのではないかと考えて詳細な検討を行った。その結果、炭酸エステル誘導体を炭素源として用いた場合に、含窒素有機化合物の一種であるシアン酸イオンが触媒的に生成していることを見出した (図 2)。シアン酸エステル (R-NCO) やシアン酸イオン (NCO<sup>-</sup>) は有機合成の原料や除草剤、鋼の窒化処理などに用いられる重要な化合物である。一例を挙げると、シアン酸カリウム (KOCN) は炭酸カリウムとアンモニアから合成される尿素とを 400°C 以上の高温で反応させるという方法で世界で年間に 10,000 トン程度生産されている。本研究の成果は、ハーバー・ボッシュ法により合成したアンモニアを原料として利用する現行法の代替法として、窒素ガスから直接的かつ触媒的にさまざまな含窒素有機化合物を合成する省エネルギー型反応の開発につながるものと期待される。

### 4. 発表雑誌：

雑誌名：Nature Communications

論文タイトル：Direct synthesis of cyanate anion from dinitrogen catalysed by molybdenum complexes bearing pincer-type ligand

著者：Takayuki Itabashi, Kazuya Arashiba, Akihito Egi, Hiromasa Tanaka, Keita Sugiyama, Shun Sugimoto, Shogo Kuriyama, Kazunari Yoshizawa\* and Yoshiaki Nishibayashi\*

DOI 番号：<https://doi.org/10.1038/s41467-022-33809-5>

### 5. 発表者：

板橋 隆行 (研究当時：東京大学 大学院工学系研究科システム創成学専攻 博士課程)

荒芝 和也 (東京大学 大学院工学系研究科応用化学専攻 特任研究員)

江木 晃人 (九州大学 先導物質化学研究所 博士課程)

田中 宏昌 (大同大学 教養部 教授)

杉山 敬太 (東京大学 工学部応用化学科 4年)

杉野目 駿（東京大学 大学院工学系研究科応用化学専攻 助教）  
栗山 翔吾（東京大学 大学院工学系研究科応用化学専攻 助教）  
吉澤 一成（九州大学 先導物質化学研究所 教授）  
西林 仁昭（東京大学 大学院工学系研究科応用化学専攻 教授）

## 6. 問い合わせ先：

<研究に関すること>

東京大学 大学院工学系研究科応用化学専攻  
教授 西林 仁昭（にしばやし よしあき）  
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（よしざわ かずなり）  
研究室ホームページ：

<http://trout.scc.kyushu-u.ac.jp/yoshizawaJ/index.html>

<報道に関すること>

東京大学 大学院工学系研究科 広報室

九州大学 広報室

大同大学 入試・広報室

## 7. 用語解説：

注1 アンモニア ( $\text{NH}_3$ )

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、食糧と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おり、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 ハーバー・ボッシュ法

窒素ガスと水素ガスから鉄系の触媒を用いてアンモニアを合成する方法であり、現在工業的に広く用いられている。開発者のフリッツ・ハーバーとカール・ボッシュにちなんでハーバー・ボッシュ法と呼ばれている。本反応には高温・高圧の非常に厳しい条件を必要とする上、水素ガスの製造に多くのエネルギーを消費するため、世界中での年間のエネルギー消費量の数%がハーバー・ボッシュ法に使われていると言われている。「空気からパンを作る」方

法と呼ばれる。

### 注3 含窒素有機化合物

炭素-窒素 (C-N) 結合を含む有機化合物のこと。DNA やタンパク質などの生体分子や、プラスチックや化学繊維などの日用品に至るまで、私たちの身の回りの数多くの物質に含まれる重要な化合物群である。

### 注4 ピンサー配位子

遷移金属を含む同一平面上の3方向から3つの配位原子が結合する配位子。1分子の配位子が3点で金属と結合することで強固な結合を形成でき、高い熱的安定性を与える。

## 8. 添付資料：

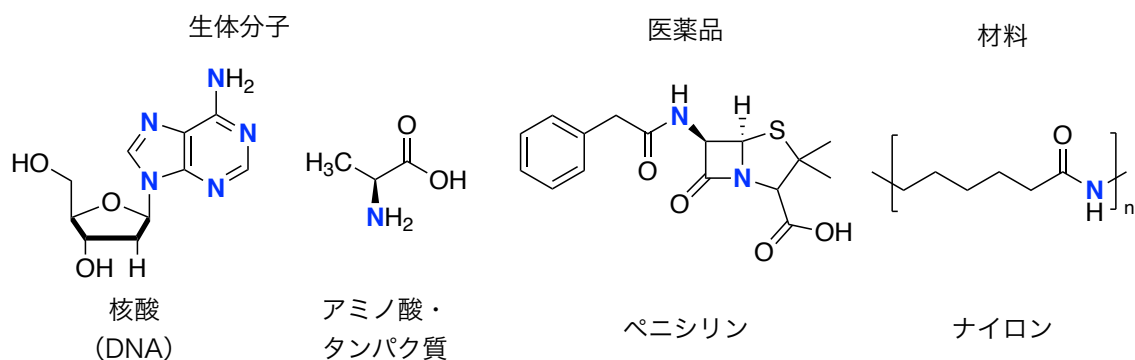
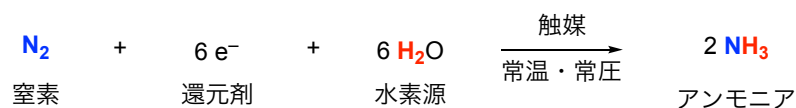
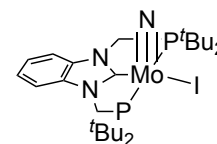


図1 含窒素有機化合物の例

### a 窒素から常温・常圧でアンモニアを合成する手法



触媒: モリブデン錯体



### b 窒素から常温・常圧で含窒素有機化合物を合成する手法

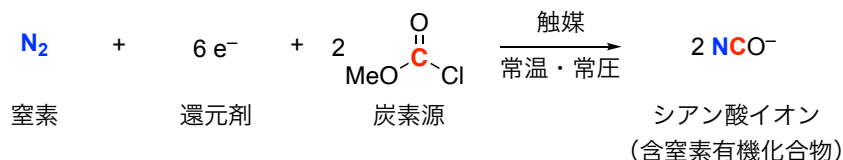


図2 窒素ガスから直接、触媒的に含窒素有機化合物を合成する手法