

ハーバー・ボッシュ法を超えるアンモニア合成法への挑戦

東京大学 大学院工学系研究科

西林 仁昭

1. はじめに

アンモニアは食糧の原料として、また、近代文明生活を営むために必要不可欠な衣服や薬の原料の一つである。20世紀初頭に開発されたハーバー・ボッシュ法によりアンモニアは工業的に合成されている。このアンモニア合成法は、高温高压の過酷な反応条件に加え、原料の水素ガスは石油、石炭、天然ガスなどの化石燃料由来であり、大量の二酸化炭素の発生を伴う方法で製造する必要があるなど、地球上で人類が消費している全エネルギーの数%にあたる多大なエネルギーを使用するプロセスである (図 1 a)。巨大なプラントが必要なハーバー・ボッシュ法に代わり、水などの地球上に豊富に存在する水素源を利用し、温和な反応条件下で進行する次世代型窒素固定法の開発は科学者が達成すべき最重要検討課題の一つである。工業的なアンモニア合成法とは対照的に、マメ科植物に共生する根粒菌が有する窒素固定酵素ニトロゲナーゼは、常温常圧の極めて温和な反応条件下でアンモニアを合成する (図 1 b)。ニトロゲナーゼの活性部位の構造は、硫黄で架橋された鉄とモリブデンから構成される多核有機金属錯体であることが最近の研究により明らかにされているが、反応機構の解明には至っていない¹。窒素固定酵素が有する特異な機能を参考にした温和な反応条件下で進行するアンモニア合成反応の開発は、次世代型窒素固定反応の開発に繋がる重要な研究課題である²。

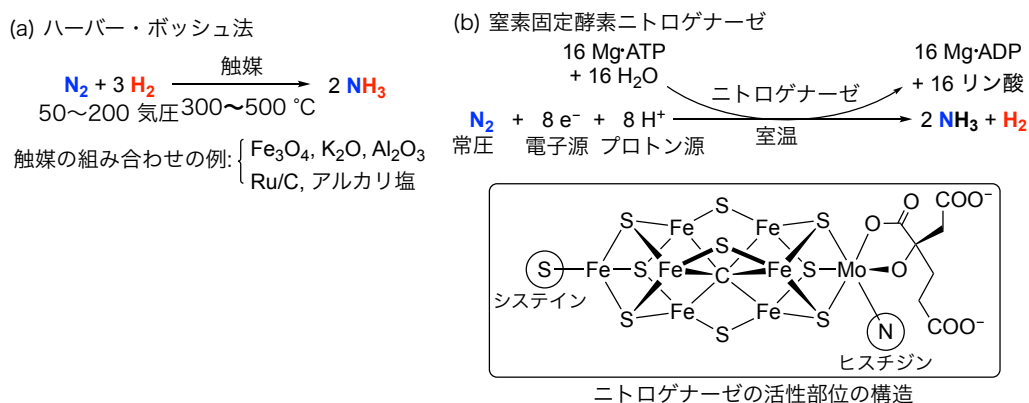


図 1. ハーバー・ボッシュ法によるアンモニア合成と窒素固定酵素ニトロゲナーゼによるアンモニア合成

2. 触媒的アンモニア合成反応

2003年にSchrockらは、モリブデン窒素錯体を利用した常温常圧下でのメタロセン及びピリジン共役酸を電子源とプロトン源とした触媒的アンモニア合成反応を報告した(図2:錯体A)³。アンモニア生成量は触媒あたり8当量であるが、世界初の分子触媒を利用した触媒的アンモニア合成反応であった。本申請者らも、2010年12月にピリジン骨格を含むPNP型ピンサー配位子を持つ窒素架橋二核モリブデン錯体を利用した触媒的アンモニア合成反応の開発に成功した(図2:錯体B)⁴。本成果は触媒的アンモニア合成反応に成功した世界で2例目となった。

従来の常識を覆す反応経路である窒素架橋二核錯体構造を保持した状態で進行する反応機構の検証結果⁵⁻⁹を踏まえて、配位子が金属から解離する触媒の失活を防ぐことを目的として、PNP型ピンサー配位子のピリジン部位をより強い電子供与能を持つホスフィンに置き換えた三座PPP(トリホスフィン)型配位子⁸や*μ*-ヘテロ環状カルベンに置き換えたPCP型ピンサー配位子⁹を持つ窒素架橋二核モリブデン錯体(図2:錯体Cと錯体D)が、触媒的アンモニア合成反応において、より有効な触媒として働くことを明らかにした。特に、後者の錯体Dを触媒として用いた場合には、PNP型ピンサー配位子を用いた場合と比べて一桁高い触媒活性を達成した。

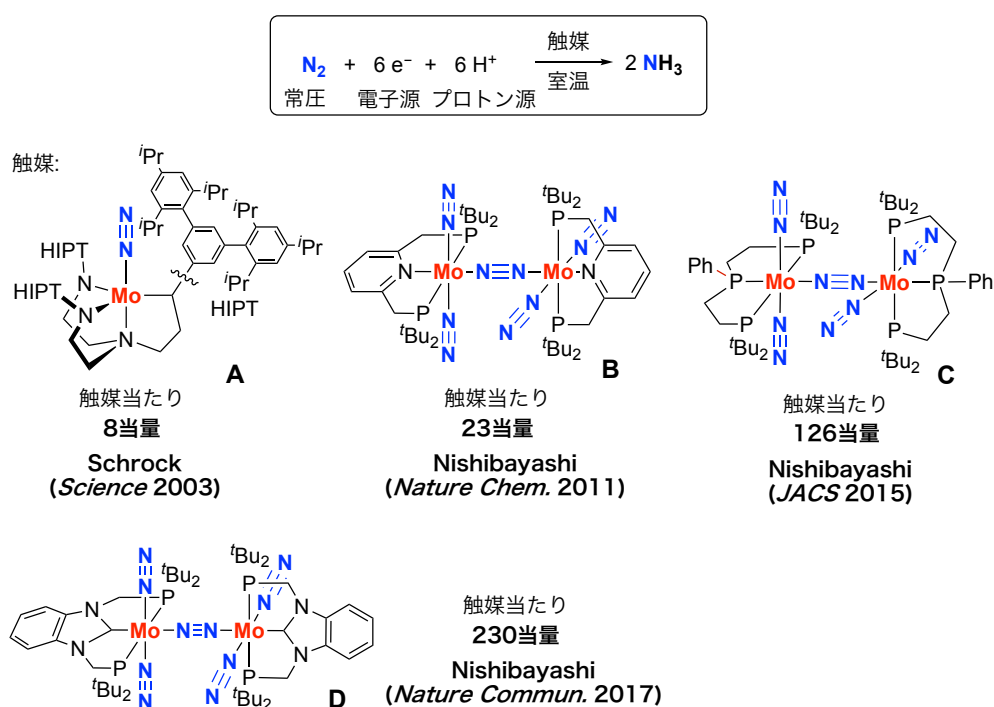


図2.分子触媒を用いた触媒的アンモニア合成反応

より高活性な反応系の開発を目指した過程で、従来の反応機構とは全く異なり、架橋窒素分子の切断反応¹⁰により対応するニトリド錯体の生成を鍵段階として経由する新しい反応経路で進行する触媒的アンモニア合成反応を開発することに成功した(図3)¹¹。この新しい反応経路を経由する触媒的アンモニア合成反応では、更な

る触媒活性の向上に成功した (図 3: 錯体 E) ¹¹⁻¹³。

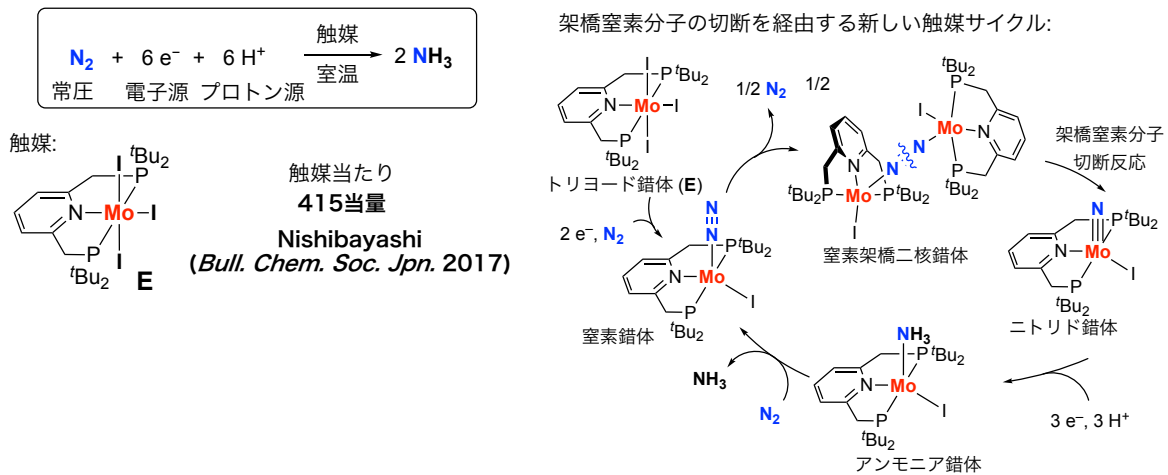


図 3.新しい触媒サイクルを経由する触媒的アンモニア合成反応

これまでに開発した触媒反応では、電子源としてコバルトセン誘導体を、プロトン源としてピリジン共役酸を、それぞれ用いてきた。高価で合成が必要である反応剤の代わりに、安価で入手容易で環境に優しく安全な反応剤を利用する新しい反応系の開発を検討した結果、二ヨウ化サマリウムと水の組み合わせが極めて有効であることが明らかとなった (図 4) ¹⁴。特に、PCP 型ピンサー配位子を持つモリブデン錯体を利用した時に、既存の反応系に比べて 10 倍もの触媒活性を示す触媒 1 分子あたり 4000 分子以上のアンモニア合成を達成すると同時に、アンモニア合成速度に関しても 1 分間での触媒 1 分子あたり約 120 分子のアンモニアが生成する従来よりも 100 倍以上の数値を達成した (図 4: 錯体 F)。これらはいずれも、常温常圧で進行する触媒的アンモニア合成反応での世界最高値であり、窒素固定酵素ニトロゲナーゼと同程度の数値である。ピンサー配位子を修飾することで、触媒活性が更に一桁向上した触媒 1 分子あたり最高 40000 分子以上のアンモニア合成を達成すると同時にアンモニア合成速度も更に 2 倍以上に達した (図 4: 錯体 G) ¹⁵。

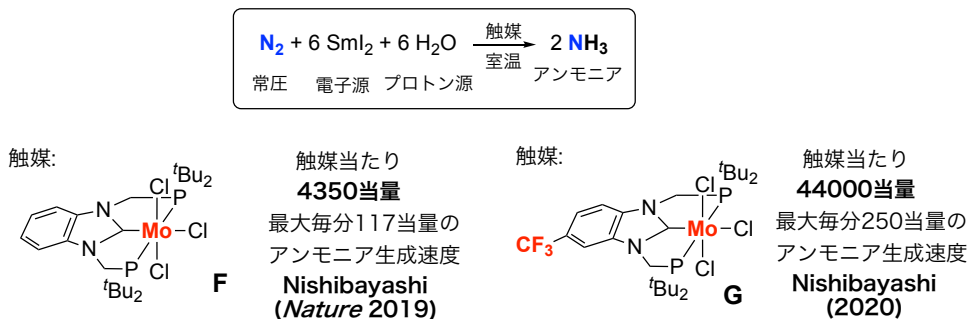


図 4.二ヨウ化サマリウムと水を用いた触媒的アンモニア合成反応

ニトロゲナーゼに含まれる鍵元素に注目し、ピロール骨格を持つアニオン性 PNP 型ピンサー配位子を持つ鉄 (図 5: 錯体 H) ¹⁶ とバナジウム窒素錯体 (図 5: 錯体 I) ¹⁷ に加え、コバルト窒素錯体 (図 5: 錯体 J) ¹⁸ が温和な反応条件下での触媒的窒素固定生成反応の有効な触媒として働くことも見出した。これらは、バナジウム及びコバルト触媒による窒素固定反応の開発に成功した世界初の例であると同時に、窒素ガスから直接的にヒドラジンの生成も見られる興味深い反応系である。

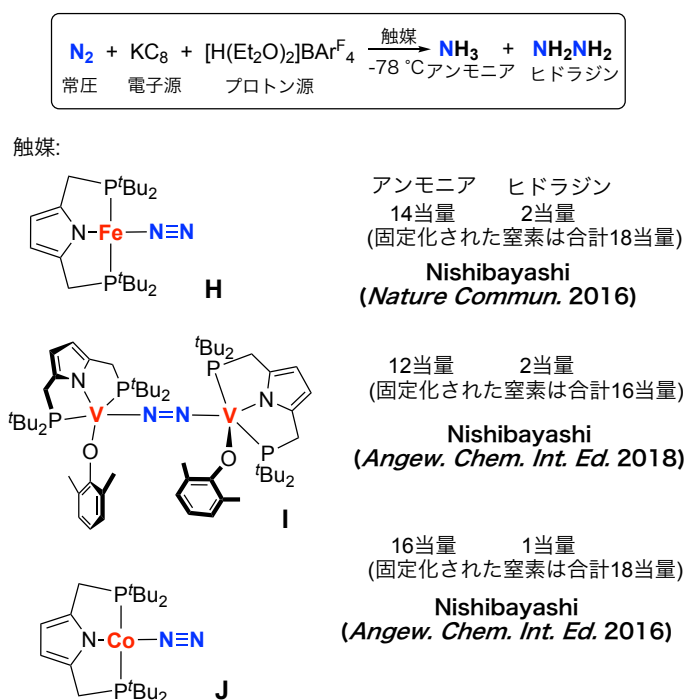


図5.鉄、バナジウム、コバルト窒素錯体を用いた触媒的アンモニア及びヒドラジン合成反応

3. おわりに

筆者らはモリブデン分子触媒を利用することで、常温常圧の極めて温和な反応条件下で窒素ガスと水とから触媒的にアンモニアを合成する画期的な手法の開発に成功した¹⁴。一連の研究成果は、工業的アンモニア合成法であるハーバー・ボッシュ法を将来的に代替する次世代型窒素固定法の開発に繋がる基盤的技術に大きく貢献するものである。また、環境の優しく二酸化炭素の排出量が少ない持続可能なアンモニア合成法の確立への第一歩であると確信している。

参考文献

- 1) (a) Spatzal, T.; Aksoyoglu, M.; Zhang, L.; Andrade, S. L. A.; Schleicher, E.; Weber, S.; Rees, D. C. Einsle, O. *Science* **2011**, 334, 940. (b) Lancaster, K. M.; Roemelt, M.; Ettenhuber, P.; Hu, Y.; Ribbe, M. W.; Neese, F.; Bergmann, U.; DeBeer, S. *Science* **2011**, 334, 974.

- 2) a) Nishibayashi, Y. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 9234. b) Tanaka, H.; Nishibayashi, Y.; Yoshizawa, K. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 987. c) Nishibayashi, Y. *Dalton Transactions* **2018**, *47*, 11322. d) *Topics in Organometallic Chemistry – Nitrogen Fixation*; Editor Nishibayashi, Y.; Springer (2017). e) *Transition Metal-Dinitrogen Complexes: Preparation and Reactivity*; Editor Nishibayashi, Y.; Wiley-VCH (2019).
- 3) Yandulov, D. V.; Schrock, R. R. *Science* **2003**, *301*, 76.
- 4) Arashiba, K.; Miyake, Y.; Nishibayashi, Y. *Nature Chemistry* **2011**, *3*, 120.
- 5) a) Tanaka, H.; Arashiba, K.; Kuriyama, S.; Sasada, A.; Nakajima, K.; Yoshizawa, K.; Nishibayashi, Y. *Nature Communications* **2014**, *5*, 3737. b) Egi, A.; Tanaka, J.; Konomi, A.; Nishibayashi, Y.; Yoshizawa, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, in press.
- 6) Kuriyama, S.; Arashiba, K.; Nakajima, K.; Tanaka, H.; Kamaru, N.; Yoshizawa, K.; Nishibayashi, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9719.
- 7) Kuriyama, S.; Arashiba, K.; Nakajima, K.; Tanaka, H.; Yoshizawa, K.; Nishibayashi, Y. *Chemical Science* **2015**, *6*, 3940.
- 8) Arashiba, K.; Kinoshita, E.; Kuriyama, S.; Eizawa, A.; Nakajima, K.; Tanaka, H.; Yoshizawa, K.; Nishibayashi, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5666.
- 9) Eizawa, A.; Arashiba, K.; Tanaka, H.; Kuriyama, S.; Matsuo, Y.; Nakajima, K.; Yoshizawa, K.; Nishibayashi, Y. *Nature Communications* **2017**, *8*, 14874.
- 10) Miyazaki, T.; Tanaka, H.; Tanabe, Y.; Yuki, M.; Nakajima, K.; Yoshizawa, K.; Nishibayashi, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11488.
- 11) Arashiba, K.; Eizawa, A.; Tanaka, H.; Nakajima, K.; Yoshizawa, K.; Nishibayashi, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2017**, *90*, 1111.
- 12) Itabashi, T.; Mori, I.; Arashiba, K.; Eizawa, A.; Nakajima, K.; Nishibayashi, Y. *Dalton Transaction* **2019**, *48*, 3182.
- 13) Eizawa, A.; Arashiba, K.; Egi, A.; Tanaka, H.; Nakajima, K.; Yoshizawa, K.; Nishibayashi, Y. *Chem. Asian J.* **2019**, *14*, 2091.
- 14) a) Ashida, Y.; Arashiba, K.; Nakajima, K.; Nishibayashi, Y. *Nature* **2019**, *568*, 536. b) Bezdek, M. J.; Chirik, P. J. *Nature* **2019**, *568*, 464. c) Ashida, Y.; Kondo, S.; Arashiba, K.; Kikuchi, T.; Nakajima, K.; Kakimoto, S.; Nishibayashi, Y. *Synthesis* **2019**, *51*, 3792. d) Ashida, Y.; Arashiba, K.; Tanaka, H.; Egi, A.; Nakajima, K.; Yoshizawa, K.; Nishibayashi, Y. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 8927.
- 15) Mizushima, T.; Ashida, Y.; Arashiba, K.; Tanaka, H.; Egi, A.; Yoshizawa, K.; Nishibayashi, Y. to be submitted.
- 16) a) Kuriyama, S.; Arashiba, K.; Nakajima, K.; Matsuo, Y.; Tanaka, H.; Ishii, K.; Yoshizawa, K.; Nishibayashi, Y. *Nature Communications* **2016**, *7*, 12181. b) Sekiguchi, Y.; Kuriyama, S.; Eizawa, A.; Arashiba, K.; Nakajima, K.; Nishibayashi, Y. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 12040.

- 17) Sekiguchi, Y.; Arashiba, K.; Tanaka, H.; Eizawa, A.; Nakajima, K.; Yoshizawa, K.; Nishibayashi, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 9064.
- 18) Kuriyama, S.; Arashiba, K.; Tanaka, H.; Matsuo, Y.; Nakajima, K.; Yoshizawa, K.; Nishibayashi, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14291.