

平成25年6月1日発行(毎月1回1日発行)通巻745号 昭和15年4月18日第3種郵便物認可 CODEN:KAKYAU ISSN 0451-1964

C H E M I S T R Y

化学

JUNE
2013
Vol.68

6

解説 • Research article

光触媒反応を 分子レベルで観る

単一粒子・単一分子イメージング

時評 • Opinion

日本発の化学論文が減少!? 何が問題なのか
日本化学会・緊急シンポジウムから

鉄触媒は「窒素固定能」を秘めていた！

—— 常温常圧の窒素ガスからのアンモニア変換に光明

西林仁昭

東京大学大学院工学系研究科

20世紀最大の発明といわれるハーバー・ボッシュ法。世界を飢餓から救った窒素固定法が、今再び注目を集めている。常温常圧のきわめて穏和な条件で進行する次世代型の反応を目指して、21世紀の科学者の挑戦が続いている。

今、アンモニアが熱い！2013年は、アンモニア合成法が工業化されてからちょうど100年目を迎える。この記念すべき年に、アンモニアが各方面から注目を集めている。窒素肥料の原料として人類に多大なる貢献をしてきたアンモニアだが、最近になり、環境に優しい次世代エネルギーシステムである燃料電池での水素貯蔵体として、さらには容易に液化できる扱いやすいエネルギー源として利用することが期待されている。また現在の日本のエネルギー問題を解決するために、貯蔵の難しい電気エネルギーを、長期間の貯蔵や輸送が可能な物質エネルギーへと変換する方法の開発が求められているが、ここでもアンモニアが候補物質の一つとしてあげられている。本稿ではアンモニアを取り巻く動向を含め、筆者らが見いだした常温常圧のきわめて穏和な反応条件下で進行する次世代型窒素固定法の開発につながる成果について、その背景を含めて紹介する。

ハーバー・ボッシュ法

1898年、当時の窒素肥料であるチリ硝石の枯渇による世界的な食糧不足の到来が指摘され、新しい窒素固定法の開発

にしばやし・よしあき ● 東京大学大学院工学系研究科准教授、1995年京都大学大学院工学研究科博士後期課程修了、＜研究テーマ＞触媒的窒素固定法の開発、新規触媒反応の開発、＜趣味＞野球

が喚起された。これが契機となり、当時の一流の科学者が開発競争に参入し、その結果としてハーバー・ボッシュ法がドイツで開発された。最初の特許取得からわずか4年後に、アンモニア合成の工業化が達成されたのである。当時、いかにこの新しいアンモニア合成が求められていたかを窺い知ることができよう。20世紀の人口増大に伴う食糧不足の危機を回避できたのは、この「空気からパンをつくった」方法のおかげであり、20世紀最大の発明の一つであるといっても決して過言ではない。

ハーバー・ボッシュ法は、高温高圧の反応条件下、鉄系触媒を用いて窒素ガスと水素ガスからアンモニアを合成するエネルギー多消費型プロセスである(図1a)。工業化が達成されて以来、エネルギー効率について改良が加えられ、もはや限界といわれるまでに向上されている。鉄触媒は20年近く長期間にわたり利用することができる。しかもこのような長期間の使用後でも触媒は失活しておらず、触媒を取り替えるよりも先にプラント自体が高圧に耐えきれなくなってしまうというから驚かされる。しかし、洗練されたプロセスではあるものの、致命的な弱点を抱えている。高温高圧の反応条件を含めてアンモニア生成過程で多大なエネルギーを必要とすることはもちろんであるが、最も大きな問題点は天然ガス・石油・石炭などの化石燃料から、原料となる水素ガスを大量に製造しなければならないことである。実際の工場でも水素ガス製造プロセスがそのプラントの大部分を占めており、アンモニア合成プロセスの全エネルギー消費のうち、水素ガス製造に費やされる割合は実に90%を超えている。水素ガス製造を含めると、全人類の消費エネルギーの数%以上がこのアンモニア合成に費やされている。

昨年、アンモニア生成過程の効率を大幅に向上させる研究

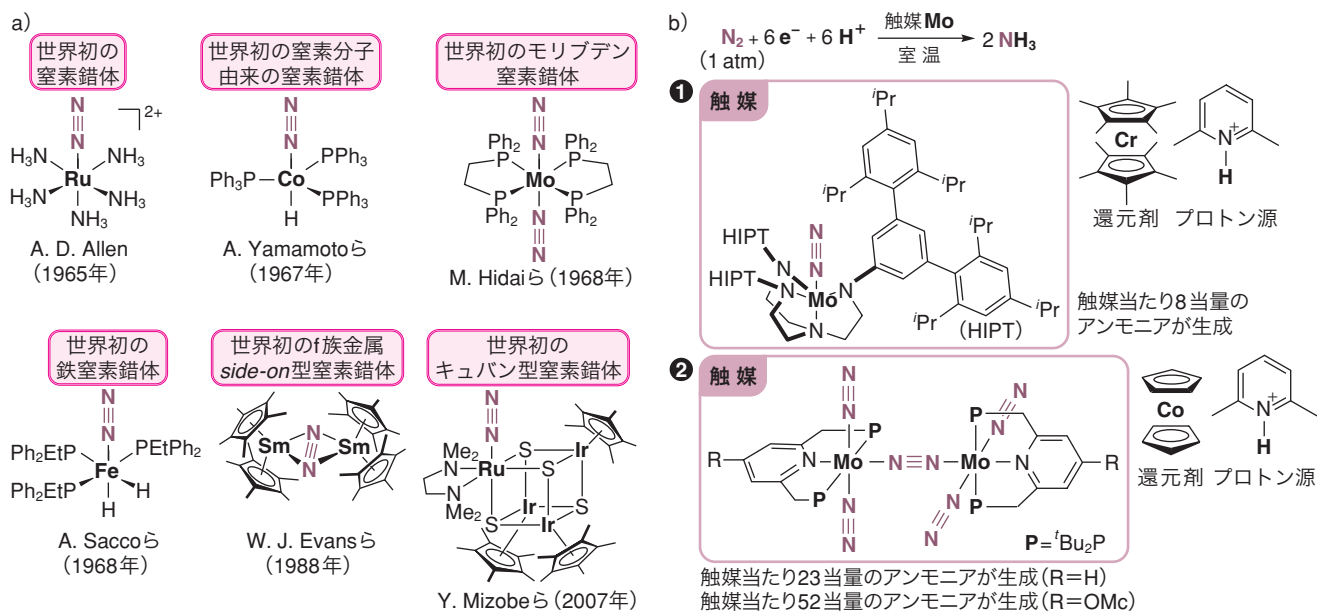


図2 遷移金属窒素錯体とその反応性(その1)

a) 代表的な遷移金属窒素錯体。1965年に世界ではじめて金属に窒素分子が配位したルテニウム錯体の合成・単離が報告された。これがきっかけとなり、コバルト、モリブデン、鉄などさまざまな遷移金属の窒素錯体が報告されている。b) モリブデン窒素錯体を用いた触媒反応。① トリアミドモノアミン四座配位子をもつモリブデン窒素錯体を用いた触媒的アンモニア生成反応。高い還元能をもつデカメチルクロムセンを還元剤として用いる必要がある。反応中間体の単離および理論計算による詳細な反応機構の解明に成功している。② PNP型ピンサー配位子をもつ窒素架橋二核モリブデン窒素錯体を用いた触媒的アンモニア生成反応。還元剤として安価で毒性がないコバルトセンを利用している。配位子であるピンサー配位子を修飾することで飛躍的な触媒活性の向上を達成している。

れ、その反応性について検討がなされてきた³⁾(図2a)。遷移金属に配位した窒素分子の反応性については、ブレンステッド酸を用いたプロトン化反応によるアンモニア合成反応をはじめ興味深い分子変換反応が報告されていた。しかし、一部の例を除きそれらの多くは化学量論反応に留まっており、触媒反応への展開はほとんどなされてこなかった。2003年になり、かさ高いトリアミドモノアミン四座配位子をもつモリブデン窒素錯体を用いた窒素ガスからの触媒的アンモニア生成反応の例が報告された⁴⁾(図2b)。すなわち、還元剤とプロトン(水素)源との組合せで、触媒当たり8当量弱のアンモニア生成が達成されている。新たな突破口を開いた研究成果ではあるが、報告以来10年を経ても、この方向からは当初の触媒能を超える新しい触媒の開発は報告されていない。

一方、2010年末に筆者らの研究グループは、PNP型ピンサー配位子をもつ窒素分子架橋二核モリブデン錯体を用いることにより、触媒的アンモニア生成反応を見いだした⁵⁾。この反応系ではより安価な還元剤を用いて、触媒当たり23当量(モリブデン当たり12当量)のアンモニア生成を達成した(図2b)。この例は触媒的アンモニア生成の成功例としては2例目であるが、市販で入手容易なピンサー配位子を用いて

簡単に合成できる窒素錯体が高活性な触媒能をもつことを見いだした興味深い成果である。最近になり、配位子を修飾することで大幅な触媒活性の向上にも成功している(触媒当たり52当量)。これら触媒的アンモニア生成反応の二つの成功例⁶⁾は、ともに窒素固定酵素ニトロゲナーゼに含まれるモリブデンを利用しており決して偶然とは思えないが、この結果だけから活性種の金属はモリブデンであると決めつけるのは早計である。ここでは、幅広い酸化状態を取りうるモリブデンの特性が、常温常圧の穏和な反応条件での窒素固定反応の触媒として働くことを可能にしていると思われる。

鉄窒素錯体と触媒的窒素固定反応

モリブデンは高価な金属ではないが、希少金属に指定されている元素である。今や日本の科学政策である元素戦略⁷⁾の観点からも、きわめて安価で入手容易な鉄を用いた触媒的窒素固定法の開発が期待される。近年、さまざまな鉄窒素錯体の合成とその反応性に関する検討が報告されている。窒素分子を活性化した四核鉄窒素錯体を水素分子と反応させると、化学量論量のアンモニアが生成することが報告された(残念ながら酸処理がアンモニア生成に必須であるとのちに修正されている)⁸⁾(図3a)。また、鉄錯体に配位した窒素分子のプ

ロトン化および還元剤との反応によるアンモニア生成に必要な各段階の化学量論反応が続々と報告されている。さらに、鉄アンモニア錯体と窒素ガスの配位子交換による鉄窒素錯体の生成や、鉄ニトリド錯体からのアンモニア生成反応など(図3b)が達成された^{9,10)}。筆者らの研究グループでも、硫黄架橋鉄二核錯体を触媒に用いてヒドラジンをプロトン源および還元剤と反応させることによる触媒的なアンモニア生成反応の開発に成功している¹¹⁾。ヒドラジンは窒素ガスからのアンモニアへの還元過程の重要な中間体の一つである。このように鉄錯体を用いた触媒的窒素固定法開発への準備は最近着々と進んでいる。

シリルアミンが加水分解処理により定量的にアンモニアへと変換できることを考慮すると、窒素ガスからの触媒的シリルアミン生成反応は触媒的アンモニア生成反応の別法となる(図4a)。触媒的シリルアミン生成反応については、1972年に最初の報告が行われた。塩化クロムに代表されるいくつかの無機塩を触媒として使い、リチウムを還元剤、塩化ケイ素化合物を求電子剤として用いることで、触媒に用いた金

属当たり最高5当量のシリルアミン生成に成功している^{12a)}。1989年、単座ホスフィンを補助配位子にもつモリブデン窒素錯体を用いて、還元剤にナトリウムを利用することで、シリルアミンの生成量をモリブデン当たり最高24当量まで向上できることが東京大学の干鯛眞信教授らにより報告された^{12b)}。2011年には、筆者らの研究グループでフェロセニルジホスフィンを補助配位子にもつモリブデン窒素錯体を設計・合成し、この錯体が触媒的シリルアミン生成反応において従来の結果を大きく凌駕する非常に高い触媒活性(モリブデン当たり220当量以上)を示すことを見いだした^{12c)}。九州大学の吉澤一成教授と田中宏昌博士らの理論計算による共同研究により、相反する特徴である剛直性と柔軟性を兼ね備えたフェロセニルジホスフィンが配位子として高触媒活性達成に決定的な役割を果たしていること、さらに系中で生成するシリルラジカルが活性種であることなどを明らかにし、詳細な反応機構を解明した。

この研究の過程において、もう一つ重大な発見があった。実はフェロセン[Fe(η^5 -C₅H₅)₂]などの鉄錯体が、窒素固定能

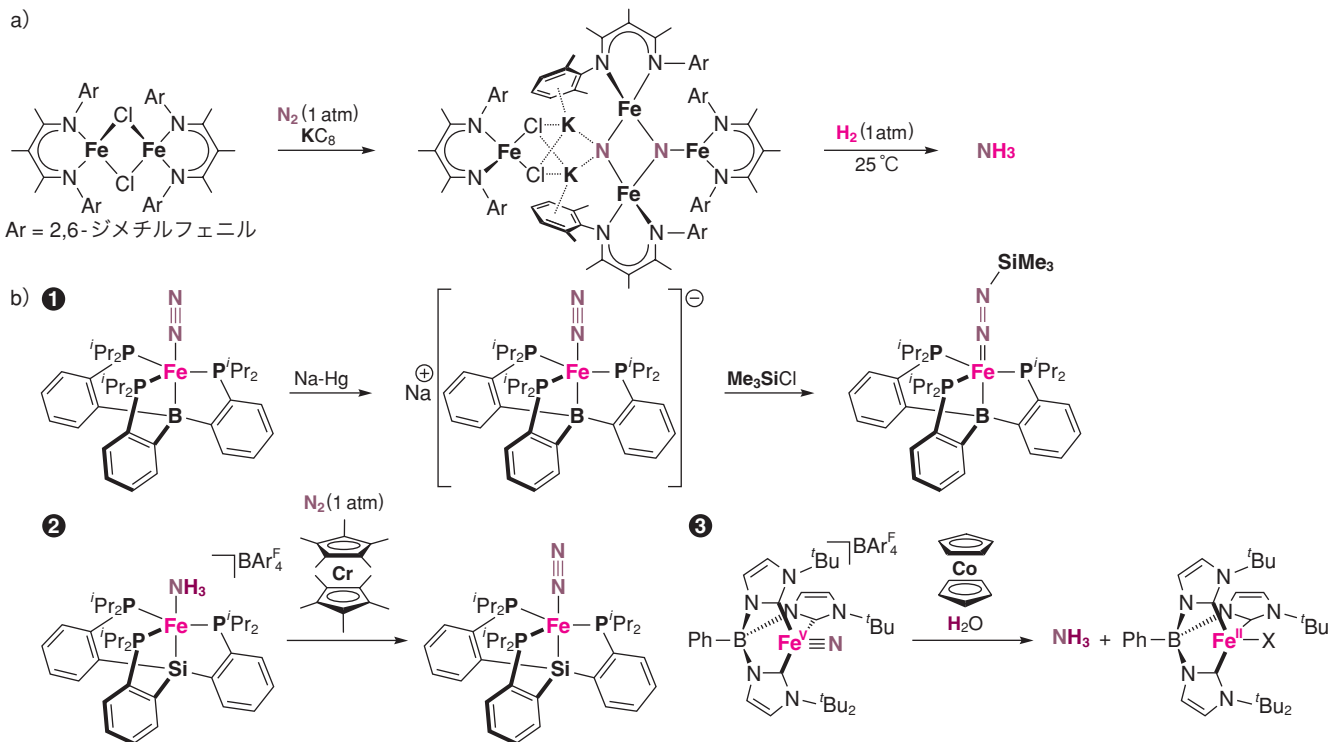
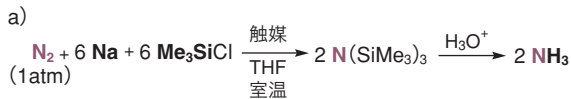
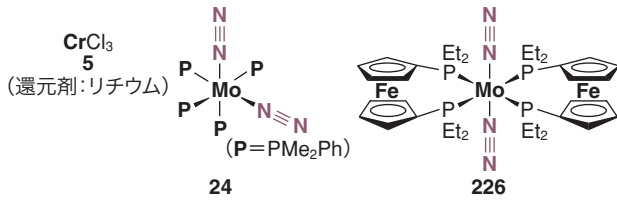


図3 遷移金属窒素錯体とその反応性(その2)

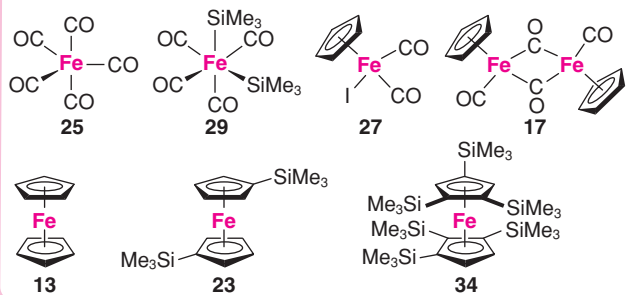
a) 窒素分子を開裂した鉄窒素錯体と水素ガスの反応による化学量論的なアンモニア生成反応。鉄錯体が窒素分子の三重結合を開裂し、対応する架橋ニトリド錯体が生成する。続いて架橋ニトリド錯体が水素分子と反応し、アンモニアが生成する。b) ①多座配位子をもつ鉄窒素錯体の特異な反応性。②四座配位子をもつ鉄窒素錯体上の末端窒素のシリル化反応と鉄錯体上でのアンモニアと窒素ガスとの配位子交換反応。配位子交換反応では還元剤の添加が交換反応促進の鍵となっている。③三座配位子をもつ高原子価鉄ニトリド錯体からのアンモニア生成反応。ニトロゲナーゼのモデル反応でもある。



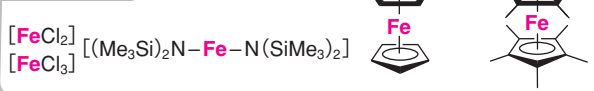
触媒の構造と触媒当たりのシリルアミン生成量(当量)



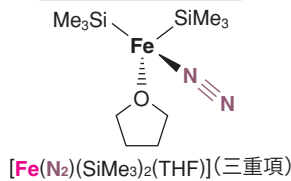
鉄触媒の構造と鉄当たりのシリルアミン生成量(当量)



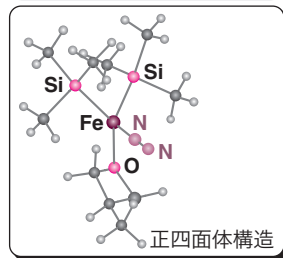
触媒活性なし



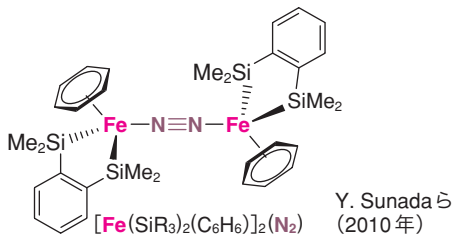
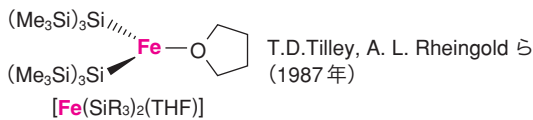
c) 鉄窒素錯体の推定構造



DFT計算(理論計算)の結果



ジシリル鉄錯体および鉄窒素錯体の合成例



d)

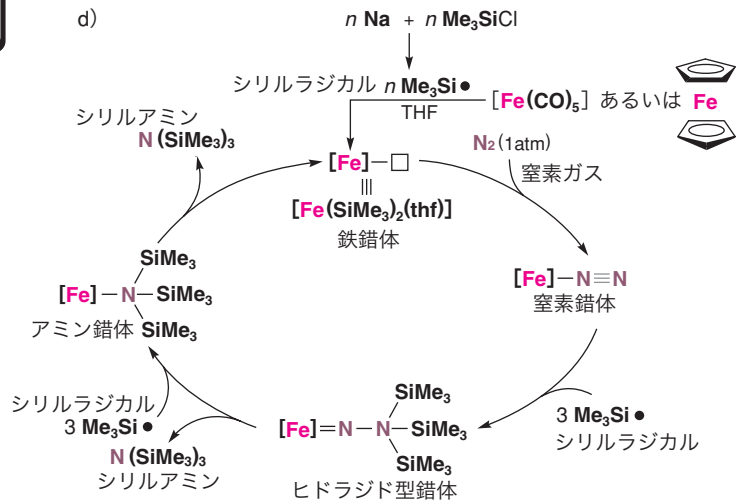


図4 遷移金属錯体を用いた触媒的シリルアミン生成反応

a) 塩化クロムおよびモリブデン窒素錯体を用いた触媒的シリルアミン生成反応, b) 鉄錯体を用いた触媒的シリルアミン生成反応, 鉄カルボニルやフェロセンなどを含む単純で入手容易な鉄錯体が有効な触媒として働くことが明らかとなった. c) 理論計算により推定した鉄窒素錯体の構造. 構造推定に参考にしたジシリル鉄錯体およびジシリル鉄窒素錯体の報告例, d) 理論計算により推定した触媒反応経路. 系中で生成したジシリル鉄錯体に窒素分子が配位し, この配位窒素分子の末端窒素に対してシリルラジカルが反応することで, 対応するヒドラジド型錯体が生成する. 続いて二つの窒素間の結合が開裂し, 最初のシリルアミンが得られる. シリルアミンが脱離して生成した活性な鉄錯体に対してシリルラジカルが反応することでアミン錯体が生成し, これから二つ目のシリルアミンが得られる. ただし, ここで示した反応サイクルは概略のみであり, 実際には 12 個の反応中間体を經由する複雑な反応経路で進行する.

をもつことを見いだしたのである. 先述の研究途上, 補助配位子として用いたフェロセニルジホスフィンのみで対照実験を行ったところ, 少量ではあるがシリルアミンの生成が確認できた. 最初は反応性に乏しいと思われたフェロセン誘導体のみを用いてシリルアミンが生成したことが信じられず, 何度も追試を行って再現性を確認した. 常識に囚われず, 目の

前の実験結果からいかに真実を捉えるかの重要性を再認識させられた.

この実験を最適化した結果, 安価で入手容易な単なる鉄粉に, 一酸化炭素を吹き込むことで合成される鉄ペンタカルボニル錯体 [Fe(CO)₅] が有効な触媒として働くことを見いだした(図4b). 反応時間 20 時間で鉄金属当たり 25 当量のシリ

ルアミン生成が確認できた¹³⁾。鉄錯体を用いて、常温常圧で窒素ガスがアンモニア等価体であるシリルアミンへと触媒的に変換できたのである。いくつかの鉄カルボニル錯体に加えて、フェロセン $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ も若干活性は低いものの触媒として働くことが明らかになり、それにトリメチルシリル基を導入するとさらに触媒活性が向上した。一方、塩化鉄 $([\text{FeCl}_2]$ や $[\text{FeCl}_3])$ 、ビスアミド鉄錯体 $[\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$ 、ベンゼン鉄錯体 $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]\text{PF}_6$ などは有効な触媒として働かなかった。

この触媒反応の反応混合物からは、反応中間体を含めて鉄錯体を観測することはできなかった。水銀を存在させて反応を行った場合でも、反応系には影響は見られなかった。この結果は、鉄ナノ粒子が活性種であるような不均一系ではなく、鉄錯体が活性種である均一系で反応が進行することを示唆している。鉄カルボニル錯体およびフェロセンの両方に触媒能があることから、反応系中で共通のある種の鉄窒素錯体が活性種として生成していることが推定される。ジアミド鉄錯体 $[\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$ が不活性であったのに対して、ジシリル鉄錯体 $[\text{Fe}(\text{SiMe}_3)_2(\text{CO})_4]$ ¹⁴⁾が活性であったことや、ジシリル鉄錯体やジシリル鉄窒素錯体に関する報告例^{15,16)}を考慮して、活性種はジシリル鉄窒素錯体 $[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{SiMe}_3)_2]$ であると推定した。理論計算から、ジシリル鉄窒素錯体 $[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})]$ の存在(図4c)ならびに触媒反応経路についても図4(d)のように提案を行うことができた。

鉄窒素錯体の存在と反応機構に関する知見は、実験的には得られていなかったが、触媒反応の結果は数年前にすでに見いだしていた。しかし、共同研究者である吉澤教授らの尽力により、反応活性種としての鉄窒素錯体ならびに反応経路の提案を行うことができた。異なる分野の共同研究が大きな前進を生む結果となったのである。

鉄カルボニル錯体やフェロセンなどの安価で入手が容易な鉄錯体が窒素固定能をもっていることを最近の研究で明らかにした。研究室で普通に転がっているような単純な鉄錯体が、窒素固定能を秘めていたことは大きな驚きである。この系は、窒素ガスからの直接的なアンモニア生成系ではないが、アンモニア等価体であるシリルアミンの生成に成功し、鉄触媒を用いた穏和な反応条件下での触媒的窒素固定の最初の成功例である。この研究成果は、ニトロゲナーゼでの窒素分子の変換がモリブデンと鉄のどちらの金属上で進行しているかを解明するのに重要な情報を与えるとともに、直接的なアン

モニア生成反応系の開発に向けて大きな指標ともなりうる興味深いものである¹⁷⁾。しかし、現段階では学術的にはきわめて興味深いものの効率的とはいえず、実用に耐えられる触媒活性を達成したとはいいがたい。今後、電気化学的手法や水のような安価な試薬を利用して反応を進行させることができれば、化石燃料から製造する必要のある水素ガスをまったく使わずに、より経済的で効率的なアンモニア合成を達成できることが期待される。これらの将来性を考慮すると、この反応系は将来大きく展開できる可能性を秘めていると確信している。最初で述べたように、ハーバー・ボッシュ法に代わる穏和な反応条件下で進行する簡便で経済的な次世代型窒素固定法の開発が期待されている。筆者らもその一翼を担うことを願いながら研究室スタッフおよび学生一同、日夜奮闘中である。

謝辞：最後になりましたが、触媒的シリルアミン生成反応の反応経路解明にご尽力いただきました共同研究者である九州大学の吉澤一成教授および研究員の田中宏昌博士に厚く御礼申し上げます。両氏のご尽力なしには研究展開は不可能でした。また、本研究課題に関する当研究室の共同研究者である研究員・結城雅弘博士、大学院生・佐々木晃逸修士、助教・三宅由寛博士の各氏にこの場を借りて深謝致します。

参考文献

- 1) M. Kitano, Y. Inoue, Y. Yamazaki, F. Hayashi, S. Kanbara, S. Matsuishi, T. Yokoyama, S.-W. Kim, M. Hara, H. Hosono, *Nat. Chem.*, **4**, 934 (2012).
- 2) a) T. Spatzal, M. Aksoyoglu, L. Zhang, S. L. A. Andrade, E. Schleicher, S. Weber, D. C. Rees, O. Einsle, *Science*, **334**, 940 (2011). b) K. M. Lancaster, M. Roemelt, P. Ettenhuber, Y. Hu, M. W. Ribbe, F. Neese, U. Bergmann, S. DeBeer, *ibid.*, **334**, 974 (2011).
- 3) 最近の総説として: a) Y. Nishibayashi, *Dalton Trans.*, **41**, 7447 (2012). b) Y. Tanabe, Y. Nishibayashi, *Coord. Chem. Rev.*, in press (<http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2013.02.010>). c) D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *Science*, **301**, 76 (2003).
- 4) K. Arashiba, Y. Miyake, Y. Nishibayashi, *Nat. Chem.*, **3**, 120 (2011).
- 5) A. E. Shilov, *Russ. Chem. Bull.*, **52**, 2555 (2003).
- 6) E. Nakamura, K. Sato, *Nat. Mater.*, **10**, 158 (2011).
- 7) M. M. Rodriguez, E. Bill, W. W. Brennessel, P. L. Holland, *Science*, **334**, 780 (2011).
- 8) a) Y. Lee, N. P. Mankad, J. C. Peters, *Nat. Chem.*, **2**, 558 (2010). b) M.-E. Moret, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 18118 (2011). c) J. S. Anderson, M.-E. Moret, J. C. Peters, *ibid.*, **135**, 534 (2013).
- 9) J. J. Scepaniak, C. S. Vogel, M. M. Khusniyarov, F. W. Heinemann, K. Meyer, J. M. Smith, *Science*, **331**, 1049 (2011).
- 10) M. Yuki, Y. Miyake, Y. Nishibayashi, *Organometallics*, **31**, 2953 (2012).
- 11) a) K. Shiina, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 9266 (1972). b) K. Komori, H. Oshita, Y. Mizobe, M. Hidai, *ibid.*, **111**, 1939 (1989). c) H. Tanaka, A. Sasada, T. Kouno, M. Yuki, Y. Miyake, H. Nakanishi, Y. Nishibayashi, K. Yoshizawa, *ibid.*, **133**, 3498 (2011).
- 12) M. Yuki, H. Tanaka, K. Sasaki, Y. Miyake, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Nat. Commun.*, **3**, 1254 (2012).
- 13) A. J. Blakeney, D. L. Johnson, P. W. Donovan, J. A. Gladysz, *Inorg. Chem.*, **20**, 4415 (1981).
- 14) D. M. Roddick, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, S. J. Geib, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 945 (1987).
- 15) Y. Sunada, T. Imaoka, H. Nagashima, *Organometallics*, **29**, 6157 (2010).
- 16) Y. Nishibayashi, *Nat. Chem.*, **3**, 502 (2011).