



## 常温常圧の温和な条件でアンモニアが合成できる触媒の機能を解明

### 1. 発表者：

荒芝 和也（東京大学大学院工学系研究科附属総合研究機構 特任研究員）  
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）  
中島 一成（東京大学大学院工学系研究科附属総合研究機構 助教）  
西林 仁昭（東京大学大学院工学系研究科附属総合研究機構 准教授）  
田中 宏昌（九州大学先導物質化学研究所 学術研究員）  
笹田 瑛（九州大学先導物質化学研究所 大学院生）  
吉澤 一成（九州大学先導物質化学研究所 教授）

### 2. 発表のポイント：

- ◆常温常圧の温和な条件下で窒素ガスからアンモニア（注1）を合成する方法に特徴的な反応機構を解明し、その反応の鍵を握る中間物質の単離に成功した。
- ◆この中間物質で電子の受け渡しがなされているという従来の概念では考えられなかった特徴的な反応機構が温和な条件下でアンモニア合成を可能にしていた。
- ◆本成果は現在の工業的なアンモニア合成法に代わり得る方法を開発する上で重要な指針となり、環境に優しいアンモニア合成法の開発とその大幅なコストダウンの達成が期待できる。

### 3. 発表概要：

窒素は、核酸、アミノ酸、タンパク質などに含まれる生命活動の動維持に必須な元素であり、医薬品、化学繊維及び肥料などにも含まれる重要な元素の一つである。窒素の大部分は、鉄系触媒の存在下で窒素ガスと水素ガスからアンモニアを工業的に合成（ハーバー・ボッシュ法、注2）することに利用されている。しかし、この方法は高温高压（400-600℃、200-400気圧）の条件下で行われるため、より温度も圧力も低い温和な条件下で窒素ガスからアンモニアを合成できる方法が望まれていた。

2010年に東京大学大学院工学系研究科附属総合研究機構の西林仁昭准教授らの研究グループは、2窒素架橋2核モリブデン錯体（注3）を触媒に用い、常温常圧の極めて温和な条件下で、アンモニアを合成する方法を開発していた（図1）。しかし、この新しい方法の反応機構は未解明であった。

今回、西林准教授らの研究グループと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は共同で、2010年に開発したアンモニアの合成方法の鍵を握る中間物質（単核モリブデンニトリド錯体、注4）の開発と単離に成功し（図1）、その反応機構を解明した（図2）。このアンモニア合成方法では、窒素分子で連結された2個のモリブデン間で電子の受け渡しが起きていた。

今回の成果は、現在のアンモニア合成法であるハーバー・ボッシュ法に代わり得る次世代型の窒素固定法の開発を前進させる重要な研究成果であり、本研究成果を基にして将来的には環境に優しい新しいアンモニア合成法の開発とその大幅なコストダウンの達成が期待できる。

なお、本研究成果は、2014年4月28日の「Nature Communications（ネイチャー・コミュニケーションズ）（英国科学雑誌）」のオンライン速報版で公開される予定です。

#### 4. 発表内容：

窒素は、核酸、アミノ酸、タンパク質などに含まれる生命活動維持に必須な元素であるとともに、医薬品、化学繊維及び肥料などに含まれる近代文明生活を営むために必要不可欠な元素の一つである。窒素は、窒素ガスとして大気中の約 80% を占め地球上には非常に豊富に存在しているが、人間を含めた動物や植物はこの窒素ガスを直接取り込むことはできない。人間は植物から直接的に、または、動物から間接的に植物の作り上げた含窒素有機化合物を食料として摂取し、体内で必要な化合物へと変換している。現代社会において、この必要不可欠な窒素の大部分は、鉄系触媒の存在下で窒素ガスと水素ガスとから合成されるアンモニアにより供給されている(ハーバー・ボッシュ法)。この方法によって供給されるアンモニアを窒素肥料の原料とすることで、現在の人類の人口に必要な食料生産を実現してきた。

しかし、20 世紀最大の発明の一つともいえる工業的な窒素固定法であるハーバー・ボッシュ法は、高温高圧(400–600°C、200–400 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プロセスであり、特に、工業的なアンモニア合成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。そのため、より温和な反応条件下で、化学的に不活性な窒素分子をアンモニアや含窒素有機化合物へと変換する反応の開発は、持続的社会的の実現のために化学者が達成すべき最重要テーマの一つであると言っても過言ではない。

東京大学大学院工学系研究科附属総合研究機構の西林仁昭准教授らの研究グループと九州大学先端物質化学研究所の吉澤一成教授らの研究グループは、常温常圧の極めて温和な反応条件下で、窒素架橋 2 核モリブデン–窒素錯体を用いて窒素ガスからアンモニアを合成する反応系(2010 年に西林准教授らの研究グループが開発)について、この反応系の鍵を握る中間体「単核モリブデン–ニトリド錯体(モリブデンと窒素間に三重結合を有する錯体)」の開発と単離に成功した。同時に、この反応中間体の反応性について実験および理論計算の両面から検討することで、アンモニア合成反応の反応機構の解明にも成功した。これまでの研究では、窒素架橋 2 核モリブデン–窒素錯体が反応系中で単核モリブデン窒素錯体に分離し、この単核モリブデン窒素錯体に配位している窒素分子がアンモニアへと変換されると考えられていた。本研究により、窒素架橋 2 核モリブデン–窒素錯体は単核錯体へすぐに分離せず、窒素分子の変換過程で 2 核もしくは単核へと構造が切り替わっていることが明らかとなった。また、特異な反応性の発現は、窒素分子を介してつながる 2 つのモリブデン中心が必要に応じて電子を授受するという、この錯体がもつ協奏機能によるものであることを解明した。

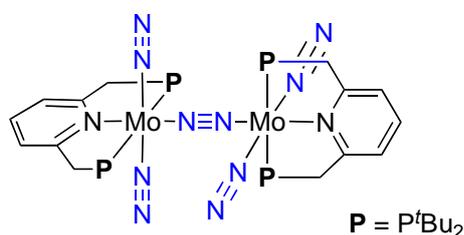
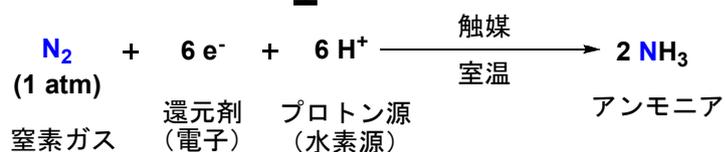
本法は現法のハーバー・ボッシュ法に代わり得る、潜在能力の極めて高い次世代型の窒素固定法開発を推し進めるための重要な知見であり、省エネルギープロセス開発に向けて大いに期待できる研究成果である。また、本研究成果は、二酸化炭素排出量の大幅削減の実現を達成する可能性があるとともに、環境的にもクリーンな「アンモニア社会」(注 5)の実現を推し進める上で重要な研究成果である。

## 5. 添付資料

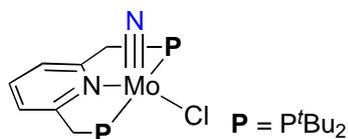
### アンモニア生成反応と使用した触媒の構造

以下に、アンモニア生成反応式と反応に用いたモリブデン錯体触媒の構造を示す。

#### 常温常圧でのアンモニア生成反応



以前に開発に成功した「窒素架橋 2 核モリブデン窒素錯体」



今回新しく開発に成功した「単核モリブデンニトリド錯体」  
(上記の触媒的アンモニア生成反応に触媒能を示す)

#### 図 1 : モリブデン錯体触媒の構造と触媒反応式

触媒量のモリブデン錯体存在下、還元剤とプロトン源（水素源）を用いて、常温常圧の窒素ガスからアンモニアが生成する。2010 年に開発に成功した「窒素架橋 2 核モリブデン窒素錯体」に加えて、単核モリブデンニトリド錯体が、上記の窒素錯体と同等の触媒能を有することを明らかにした。反応機構を解明できたことで、より高活性な触媒の開発が期待できる。

今回の研究で解明した新しい反応機構

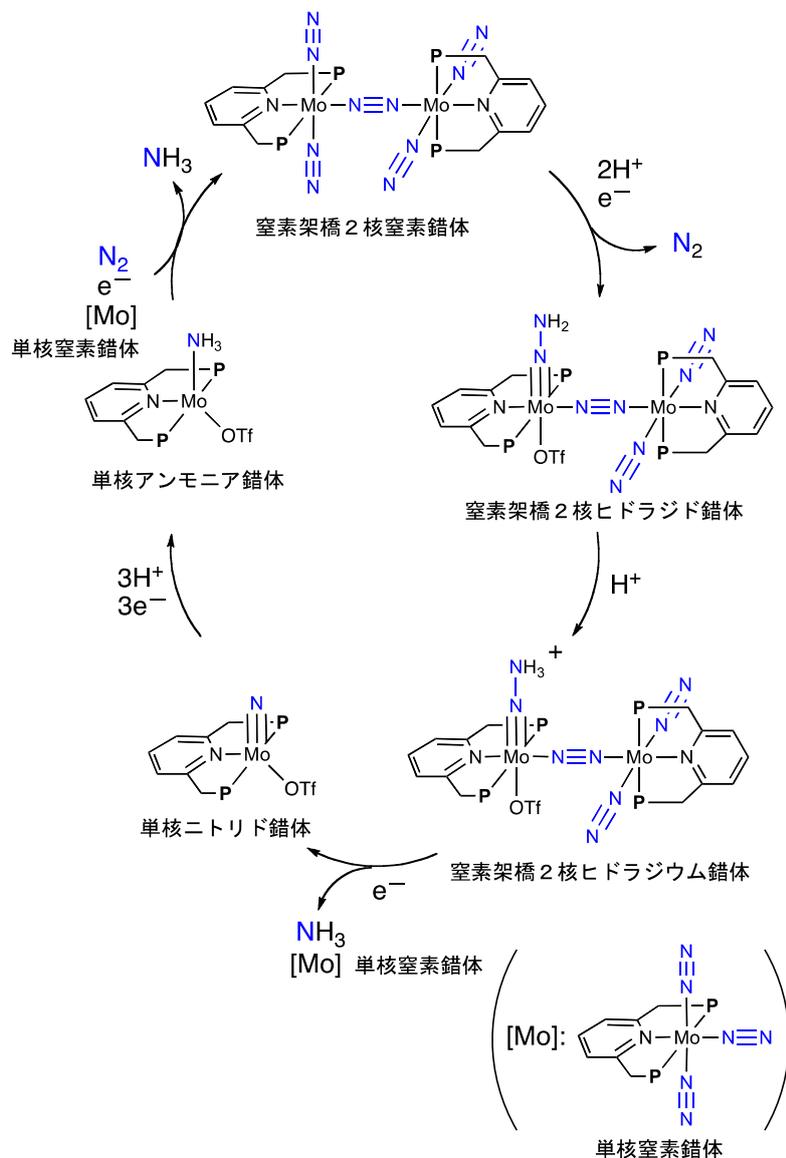


図2：今回の研究で解明した新しい反応機構

これまでの研究では、窒素架橋2核モリブデン窒素錯体が反応系中で単核モリブデン窒素錯体に分離し、この単核モリブデン窒素錯体に配位している窒素分子がアンモニアへと変換されると考えられていた。本研究により、窒素架橋2核モリブデン窒素錯体は単核錯体へすぐに分離せず、窒素分子の変換過程で2核もしくは単核へと構造を切り替えていることを明らかにした。特異な反応性の発現は、窒素分子を介してつながる2つのモリブデン中心が必要に応じて電子を授受するという、この錯体をもつ協奏機能によるものであることを解明した。

## 6. 用語解説

### 注1 アンモニア

ハーバー・ボッシュ法によって毎年製造されるアンモニアの量は、地球上で生産される全アンモニア量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 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℃、200–400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。

### 注3 2窒素架橋2核モリブデン錯体

図1に示すように、窒素分子が2つのモリブデンを架橋した2核錯体。窒素ガスは非常に安定で反応性に乏しいが、モリブデンのような金属と結合させることで温和な条件でアンモニアへと変換することが可能となる。

### 注4 単核モリブデンニトリド錯体

図1に示すようにモリブデンと窒素間に三重結合を有する錯体。金属に結合した窒素分子がアンモニアへと変換される過程の中間物質。

### 注5 アンモニア社会

石油や石炭などの従来の化石燃料は燃やせば二酸化炭素を発生する。一方、次世代のエネルギー媒体として期待されている水素は水しか発生せず、地球に非常にやさしいと言えるが、貯蔵・運搬が困難である。その点アンモニアは窒素と水素への分解反応で二酸化炭素を発生させずに、エネルギーを取り出すことができるだけでなく、容易に液化するので、貯蔵・運搬が極めて容易で取り扱いやすい。つまり、アンモニアをエネルギー媒体として利用できれば、現在問題となっている環境・エネルギー問題を一挙に解決し得る可能性が高まる。これを実現する社会は「アンモニア社会」として既に提案されており、その実現が強く期待されている。

## 7. 発表雑誌

雑誌名：「Nature Communications (ネイチャー・コミュニケーションズ) (英国科学雑誌)」  
オンライン速報版

電子版：<http://www.nature.com/ncomms/>

公開日：英国時間4月28日

タイトル：Unique Behaviour of Dinitrogen-Bridged Dimolybdenum Complexes Bearing Pincer Ligand towards Catalytic Formation of Ammonia (触媒的アンモニア生成反応における窒素架橋2核モリブデン錯体の特異な挙動)

著者名 : Hiromasa Tanaka (田中宏昌)、Kazuya Arashiba (荒芝和也)、Shogo Kuriyama (栗山翔吾)、Akira Sasada (笹田 瑛)、Kazunari Nakajima (中島一成)、Kazunari Yoshizawa (吉澤一成)、Yoshiaki Nishibayashi (西林仁昭)  
DOI番号 doi:10.1038/ncomms4737

#### 8. 注意事項 :

日本時間 2014 年 4 月 28 日 (月) 午後 6 時 (英国時間 28 日 (月) 午前 10 時) 以前の公表は禁じられています。

#### 9. 問い合わせ先 :

東京大学大学院工学系研究科附属総合研究機構

准教授 西林仁昭 (にしばやし よしあき)

TEL&FAX: 03-5841-1175 E-mail: ynishiba@sogo.t.u-tokyo.ac.jp

113-8656 東京都文京区弥生 2-11-16 武田先端知ビル 305 号室

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)

Tel: 092-802-2529 Fax: 092-802-2528 E-mail: kazunari@ms.ifoc.kyushu-u.ac.jp

819-0395 福岡市西区元岡744 九州大学 先導物質化学研究所 (伊都地区)

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