

単純で安価な鉄錯体を触媒に用いた常温常圧の窒素ガスの還元に成功！

—次世代型窒素固定法の開発へ前進する研究成果—

1. 発表者：

東京大学

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）

結城 雅弘（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）

三宅 由寛（東京大学大学院工学系研究科附属総合研究機構 助教）

佐々木 晃逸（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）

九州大学

吉澤 一成（九州大学先導物質化学研究所 教授）

田中 宏昌（九州大学先導物質化学研究所 学術研究員）

2. 発表のポイント：

◆どのような成果を出したのか

単純で安価な鉄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を還元することに成功し、アンモニア等価体であるシリルアミンを触媒的に合成する方法の開発に成功しました。

◆新規性（何が新しいのか）

従来の希少金属（レアメタル）を用いる方法とは異なり、入手容易で極めて安価な鉄を利用できる反応で、大幅なコストダウンを可能にします。

◆社会的意義／将来の展望

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（注1）に代わり得る次世代型窒素固定法開発に前進する重要な研究成果であり、本法を応用することで環境に優しい新しいプロセスの開発と大幅なコストダウンの達成が期待できます。

3. 発表概要：

西林仁昭准教授らの研究グループ（東京大学大学院工学系研究科附属総合研究機構）と吉澤一成教授らの研究グループ（九州大学先導物質化学研究所）は、単純で安価な鉄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を還元することに成功し、アンモニア等価体であるシリルアミンを触媒的に合成する方法の開発に成功しました。工業化100年を迎えたハーバー・ボッシュ法（注1）に代わる省エネルギー型の次世代型窒素固定法の開発に向けて前進する注目すべき研究成果です。

アンモニア（注2）は生命維持活動を行う生物にとって必要不可欠な化合物ですが、現在は地球上全体の数%以上のエネルギーを使用するエネルギー多消費型プロセスであるハーバー・ボッシュ法により工業的に合成されています。本法はこの現法のハーバー・ボッシュ法に代わり得る次世代型窒素固定法開発に前進する重要な研究成果であり、本法を応用することで環境に優しい新しいプロセスの開発と大幅なコストダウンの達成が期待できます。

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す。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ますが、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ません。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ます。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ます。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ました。

しかし、この 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℃、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、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ます。それ故、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、持続的社会的実現のためにも、化学者が達成すべき最重要検討課題の一つであると言っても過言ではありません。

今回、西林仁昭准教授らの研究グループ（東京大学大学院工学系研究科附属総合研究機構）と吉澤一成教授らの研究グループ（九州大学先導物質化学研究所）は、フェロセンや鉄カルボル錯体に代表される鉄粉等から簡単に合成できる安価な鉄錯体を触媒として利用することで、常温常圧の極めて温和な反応条件下で窒素ガスを還元し、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する反応を開発することに成功しました。シリルアミンは水と接触させることで定量的に簡単にアンモニアへ変換することが可能ですので、窒素ガスからのアンモニア合成の別法と言えます。大量の化石燃料を必要とするハーバー・ボッシュ法に代わる次世代型窒素固定法として、これまでも両研究グループなどにより常温常圧の窒素ガスからのアンモニア及びアンモニア等価体の合成は達成されてきましたが、いずれの反応系でも希少金属（レアメタル）であるモリブデンを触媒として利用する必要がありました。今回の研究は入手容易で極めて安価な鉄を利用できる反応で、大幅なコストダウンを可能にします。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画期的な研究成果です。

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 3）の実現に関する重要な研究成果です。

[アンモニアを水素貯蔵体として利用する研究は、現在政府が主導する国家プロジェクトとして研究立案が推進中です（日本経済新聞平成 24 年 9 月 21 日夕刊 1 面に関連記事）。]

【添付資料】

使用した触媒の構造及び触媒反応

以下に反応に用いた鉄錯体触媒の構造と触媒反応式を示す。



還元剤として Na（ナトリウム）、求電子試薬として Me₃SiCl（塩化トリメチルシラン）を用いて、常温常圧の窒素ガス雰囲気下室温で 20 時間反応させるとシリルアミンが生成する。鉄触媒当たり最高 34 当量のアミンが生成する。生成したアミンは水と接触させることにより定量的にアンモニアへと変換できる。

鉄カルボニル（鉄粉に一酸化炭素を吹き付けることにより容易に合成可能）やフェロセン（構造等を明らかにした研究者がノーベル化学賞を受賞した歴史的な有機金属錯体の一つ：塩化鉄から容易に合成可能）等の合成容易な鉄錯体が触媒として利用可能である。

【用語解説】

注1 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触媒を用いたアンモニア合成の現在も使用されているプロセス。高温高压（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プロセスであり、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2 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3 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させる。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させず、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くなる。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ことになる。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。

【発表雑誌】

この研究成果に関しては、2012年12月4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。

電子版：<http://www.nature.com/ncomms/index.html>

公開日：英国時間12月4日

タイトル：Iron-Catalyzed Transformation of Molecular Dinitrogen into Silylamine under Ambient Conditions（温和な反応条件下での鉄触媒を用いた窒素ガスのシリルアミンへの触媒的変換反応）

著者名：Masahiro Yuki（結城雅弘）、Hiromasa Tanaka（田中宏昌）、Kouitsu Sasaki（佐々木晃逸）Yoshihiro Miyake（三宅由寛）、Kazunari Yoshizawa（吉澤一成）、Yoshiaki Nishibayashi（西林仁昭）

ださい）

DOI番号 doi:10.1038/ncomms2264

5. 注意事項：

日本時間2012年12月5日（水）午前1時（英国時間4日（火）午後4時）以前の公表は禁じられています。

6. 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>