

# 窒素分子還元金属錯体触媒の研究史

## 生物無機化学及び錯体化学的アプローチ

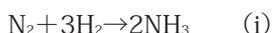
東京理科大学 理学部第二部 化学科 助教 なかね だいすけ 中根 大輔

### 1. アンモニア生産の重要性

アンモニアは化学式  $\text{NH}_3$  で表される、窒素原子 1 つ、水素原子 3 つからなる分子であり、その物性は無色で刺激臭を有する気体、水に易溶、水溶液は塩基性を示すとされる。しかしながらこのような物性を見てもアンモニアの人類に対する重要性は理解されづらい。アンモニアの用途としてはナイロンやメラミン樹脂といったポリマーの原料、冷媒、昨今では燃料電池の燃料に相当する負極活物質などが知られているが、人類にとって最も重要なアンモニアの用途は硫酸アンモニウム（硫安）などの化学肥料の原料であり、アンモニアの用途の約 8 割を占めている。化学肥料の使用には賛否があるが、現在地球上に存在するアンモニアのおよそ半分は後述するハーバー・ボッシュ法により人工的に合成されたものであるという事実からも分かるように、現実として化学肥料なしでは現在の世界人口約 80 億人を養うことは不可能であると考えられている。

### 2. アンモニア合成の難しさ

アンモニア合成の化学反応式は以下の (i) または (ii) で表される。



ハーバー・ボッシュ法など気相の合成では (i) の反応、水溶液中などの溶液中では (ii) の反応によりアンモニアが生成するとされている。いずれの化学反応式も非常にシンプルであるが、窒素分子からのアンモニア生成反応は非常に進行しづらい困難な反応であることが知られている。実際に現在の工業的なアンモニア合成法であるハーバー・ボッシュ法は触媒存在下であっても  $500^\circ\text{C}$ 、200 気圧以上といった非常に高いエネルギーが必要とされるうえ、窒素分子のアンモニアへの変換率も約 30% と低いことが知られており、

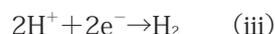
化学肥料原料としてのアンモニアの需要の大きさも相俟って莫大なエネルギーが投じられていることが問題視されている。

アンモニアの合成が困難であること理由として大きく分けて以下の 3 つが挙げられる。

1 つ目の理由としてアンモニアの合成には窒素分子の 3 重結合を切断する必要があることが挙げられる。ご存知の通り窒素分子は非常に強固な 3 重結合を有する安定な分子である。アンモニアの合成にはこの強固な 3 重結合を切断する必要があるため莫大なエネルギーを要する。

2 つ目の理由として窒素分子が触媒と相互作用することが困難であることが挙げられる。窒素分子の 3 重結合を切断するためには窒素分子と触媒との相互作用によって 3 重結合を活性化する必要があるが、窒素分子は不活性な気体であるため触媒との相互作用が難しい。

3 つ目の理由として窒素分子をアンモニアに変換できるほどの還元雰囲気下では、水素分子がアンモニアよりも優先して発生してしまうことが挙げられる。先述の (ii) の反応より窒素分子の還元を行うためには溶液中に水素イオンを溶存させる必要がある。ところが、この条件では多くの場合、窒素分子を還元的に活性化可能な強い還元的雰囲気下において以下の (iii) の反応



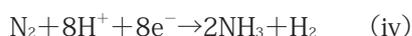
が窒素分子の還元よりも優先的に進行してしまい、アンモニアを得ることができないという問題が存在する。

以上より窒素分子を還元してアンモニアへと変換する触媒には (1) 窒素分子の 3 重結合を活性化し、開裂させることが可能であること、(2) 不活性な窒素分子と相互作用可能であること、(3) 溶液中で用いる触媒である場合は水素イオンの還元（水素発生）と競合しないこと、が求められる。

### 3. 自然界におけるアンモニア合成

先述の通りアンモニアの生成には窒素分子の強固な3重結合を活性化し、開裂する必要がある。自然界では稲妻のような非常に高いエネルギーを有する自然現象により大気中の窒素分子の3重結合が開裂されるほか、常温、常圧で窒素分子の3重結合を開裂させアンモニアへと還元する酵素が存在する。

マメ科の植物はその根に根粒菌という微生物を共生させていることが知られている。根粒菌はニトロゲナーゼという酵素を持っており、この酵素が大気中の窒素分子をアンモニアへと還元する反応を触媒している。このためマメ科の植物は窒素栄養に乏しい土地でも生育することが可能なが知られており、また古くから土壌改良に用いられてきた。ニトロゲナーゼによる窒素還元は以下の (iv) の反応で表される。

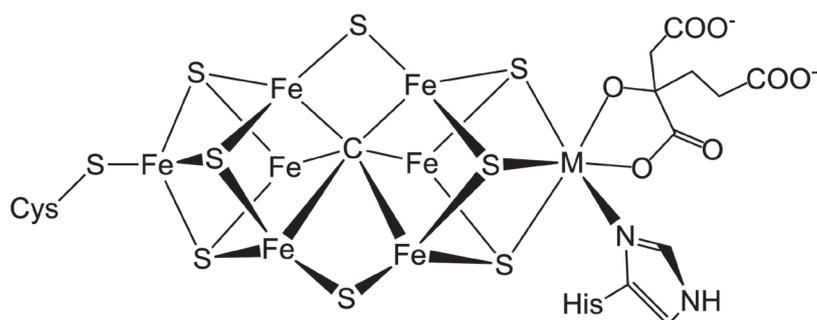


高温、高圧条件という莫大なエネルギーを投じてアンモニアを合成するハーバー・ボッシュ法に対し、ニトロゲナーゼはアンモニアの生成を常温、常圧という非常に温和な条件で進行させることができるため、よりクリーンで低コストにアンモニア合成を可能にする触媒の開発につながる知見が得られることが期待されており、現在盛んに研究されている。

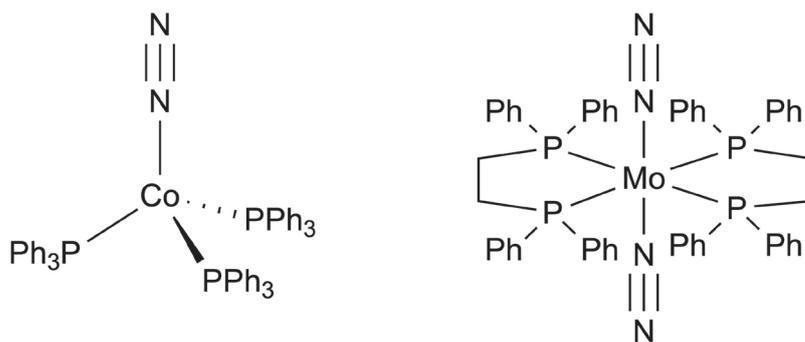
ニトロゲナーゼの活性中心には【図1】に示した構造を有する主に鉄イオンと硫黄原子からなるクラスターが存在していることが知られている。<sup>1)</sup>

このクラスターは8つの金属イオン、8つの硫黄原子および1つの炭素原子からなっており、8つの金属イオンのうち7つは鉄イオン、【図1】にMで示されている部位にはニトロゲナーゼの種類によって鉄、モリブデン、バナジウムのいずれかの金属イオンが存在している。このクラスター内の鉄イオンは型的には鉄(II)および鉄(III)の混合原子価状態であるが、実際には電子はクラスター全体に非局在化していると考えられている。

窒素分子還元に限らず多電子の還元反応においては基質に対して逐次的に電子を与える過程よりも、複数



【図1】ニトロゲナーゼ活性中心に含まれる鉄-硫黄クラスター



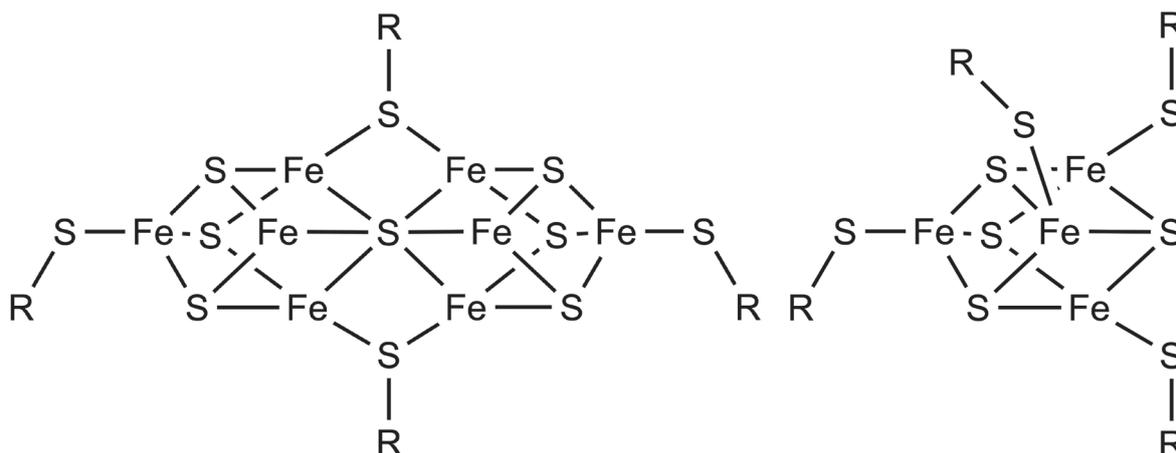
【図2】窒素分子が結合したコバルト錯体(左)およびモリブデン錯体(右)

の電子を一度に供与する過程の方がより少ないエネルギーで還元反応を進行させることが可能と知られている。ニトロゲナーゼ内に見られるこのクラスターのどの部位に窒素分子が結合し活性化されているかなど、窒素還元の詳細なメカニズムについては現在においても諸説あるが、このクラスターは複数の金属イオンを有することから、基質に対して複数の電子を一度に供与可能であると考えられるため、窒素分子を還元しアンモニアを生成する上で有利であると考えられている。

### 4. 窒素分子が結合する金属錯体

先の項で窒素分子を還元する触媒に求められる性質として、不活性な窒素分子と相互作用可能であることが挙げられた。

錯体化学の分野でも長い間窒素分子は金属イオンに配位しづらい分子であるという認識であり、実際に窒素分子が結合した金属錯体は報告されていなかったが、1960年代に【図2】に示したコバルト及びモリブデンの錯体で窒素分子が結合した金属錯体が報告された。<sup>2,3)</sup> これらの金属錯体の存在は窒素分子が金属イオンに結合し得ることを示す事例として驚きを持って迎えられた。また、この事例は窒素分子還元触媒に求められる、「不活性な窒素分子と相互作用可能な」金属錯体が実在しているということも同時に示しており、窒素分子還元触媒としての金属錯体の研究の機運が高



【図3 (左)】

【図3 (右)】

【図3】 ニトロゲナーゼ活性中心様の構造を有する鉄-硫黄クラスター (左) およびキューバン型構造を有する鉄-硫黄クラスター (右)

まった。特にモリブデンは多様な酸化数を取り得ることが知られているため、多電子還元である窒素分子還元触媒としてモリブデン錯体が有力視されることになった。

## 5. 生物無機化学的アプローチ

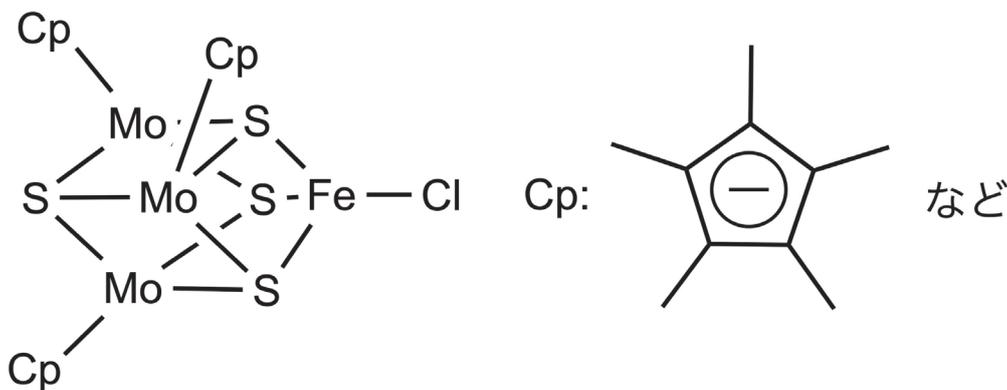
常温、常圧での窒素分子還元触媒実現に向けて、生物無機化学の分野では、ニトロゲナーゼの活性中心に着想を得た金属-硫黄クラスターの合成により、ニトロゲナーゼの活性中心の構造モデル構築によるアプローチが試みられた。

初期の研究では【図3】左に示した、Rにさまざまな置換基を有するチオラートの配位を有する、ニトロゲナーゼ活性中心に類似した構造を有する鉄-硫黄クラスターや、このクラスターの概ね半分の構造を有する、【図3】右に示したキューバン型の構造を有する鉄-硫黄クラスターなどが多く報告された。<sup>1)</sup>

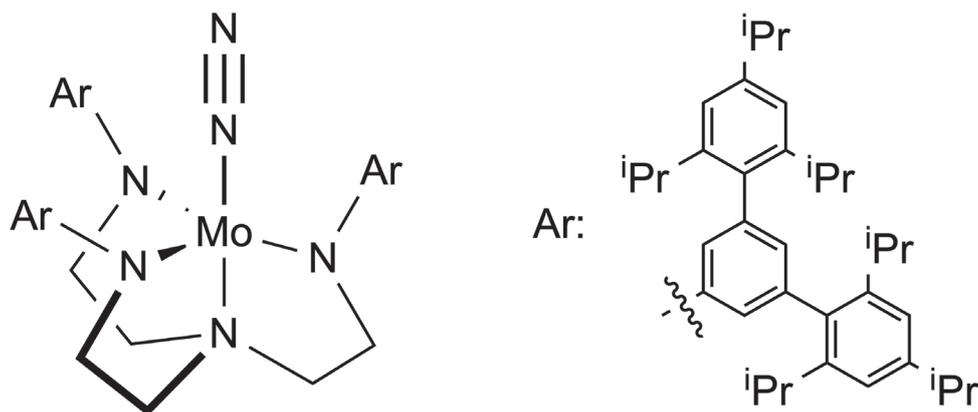
当初これらの研究は、クラスターの構造や、それを

構成する鉄イオンの状態を調べる分光学的性質を報告するものが主であったが、次第に窒素分子還元に必要な酸化還元反応に関わる電気化学的性質についても調べられるようになった。一方でクラスターを構成する金属イオンについても初期は鉄イオンが中心であったが、鉄以外の金属イオンを有する金属-硫黄クラスターなども報告されるようになった。

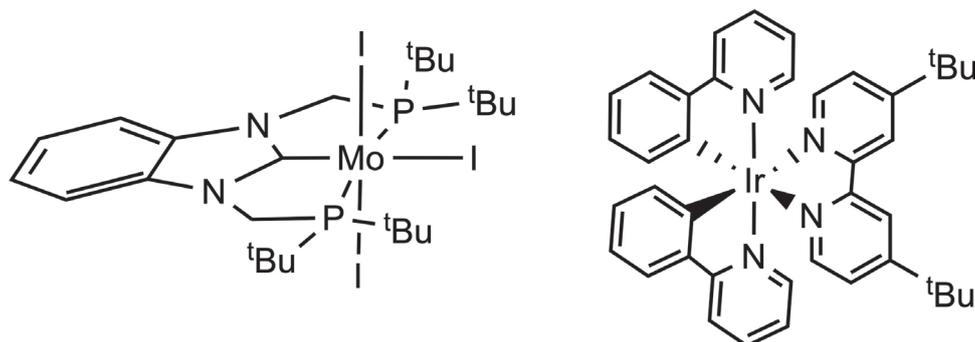
これらの金属-硫黄クラスターと窒素分子との反応についても順次調べられていったが、中でもキューバン型の構造を有する金属-硫黄クラスターで窒素分子の配位が報告された。中でも【図4】に示したシクロペンタジエニルアニオンが配位したモリブデンイオンと鉄イオンを有するキューバン型構造を持つ金属-硫黄クラスターは水素イオン非存在下、かつ金属ナトリウムといった強力な還元剤を用いるという条件ではあるが、200前後という、それまでの窒素分子還元錯体触媒に比べ非常に高い触媒回転数を示した。<sup>4)</sup> また、【図4】のクラスターの鉄イオンをチタンイオンに置き換えた構造を有する金属-硫黄クラスターでは、強力な還元



【図4】 窒素分子のアンモニアへの還元反応の触媒として働くことが報告されたモリブデンイオンと鉄イオンを有するキューバン型構造を持つ金属-硫黄クラスター



【図5】水素イオンと電子を逐次的に供与することで窒素分子のアンモニアへの還元が報告されたモリブデン錯体



【図6】窒素分子のアンモニアへの還元反応を光化学的に触媒するモリブデン錯体（左）および光増感剤として用いられたイリジウム錯体（右）

剤を使用し、かつ触媒回転数も大きくはないものの、水や塩酸といった水素イオン存在下での窒素分子還元によるアンモニア生成が報告されるまでになった。<sup>5)</sup>

## 6. 錯体化学的アプローチ

先述の通り、錯体化学の分野では、窒素分子が配位可能であり、多様な酸化数を取り得るモリブデンの錯体が窒素還元触媒として注目されるようになった。様々なモリブデンの錯体が合成されたが、中でも【図5】に示した嵩高い置換基を有するモリブデン窒素錯体は、水素イオンと電子を逐次的に供与することで、少量ではあるがモリブデンに配位した窒素分子をアンモニアに還元することが可能であると報告された。<sup>6)</sup>

その後も研究は続けられ、近年では【図6】左に示したリンを配位原子に有する三座配位子が結合したモリブデン錯体などが報告された。これらのモリブデン錯体は【図6】右に示したイリジウム錯体を光増感剤として系中に加えることで光化学的に窒素分子をアンモニアに還元することに成功している。<sup>7)</sup>

金属錯体触媒による窒素分子の還元、アンモニア生成は錯体化学の分野の大きなトピックの一つであり、

現在においても日進月歩で研究が進められている。

## 7. 終わりに

工業的アンモニア合成の省エネルギー化は今や人類の持続可能性に関わるほどの重要な課題である。この記事ではこの課題を解決するための手法として生物無機化学的および錯体化学的アプローチについて紹介した。かつて金属錯体は窒素分子と相互作用することすら難しいとされていたが、現在では金属錯体による窒素分子の還元は絵空事ではなく、現実味を持ったものとして研究がなされている、今後の研究の発展に期待、注目が集まる分野である。

### 【参考文献】

- 1) Y. Ohki *et al.*, *Coordination Chemistry Review*, **2023**, 475, 214838.
- 2) S. Ikeda *et al.*, *Chem. Commun.*, **1967**, 2, 79–80.
- 3) A. Misono *et al.*, *Chem. Commun.*, **1969**, 23, 814.
- 4) Y. Nishibayashi *et al.*, *Nature*, **2022**, 607, 86–90.
- 5) Y. Ohki *et al.*, *Nat. Commun.*, **2018**, 9, 3200.
- 6) R. Schrock *et al.*, *Science*, **2003**, 301, 76–78.
- 7) Y. Nishibayashi *et al.*, *Nat. Commun.*, **2022**, 13, 7263.