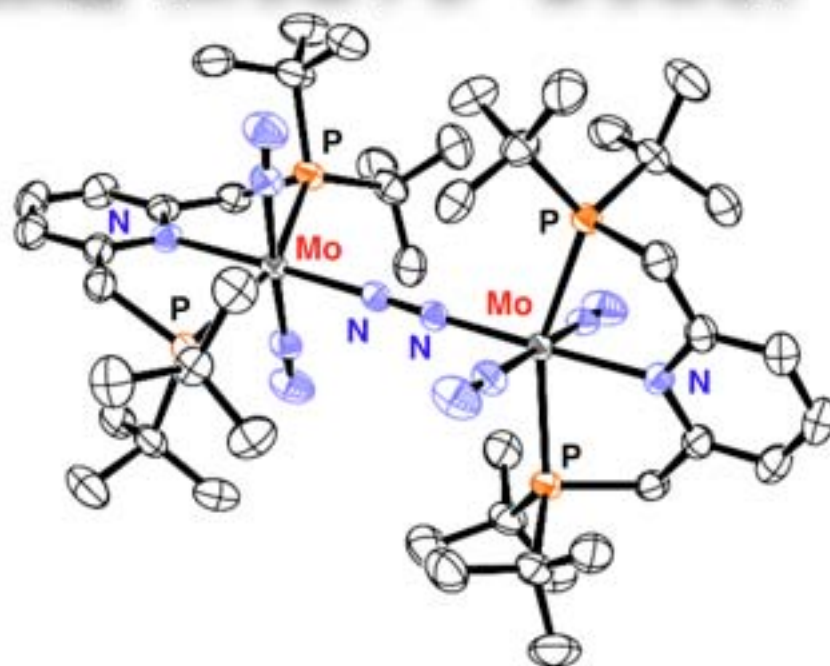
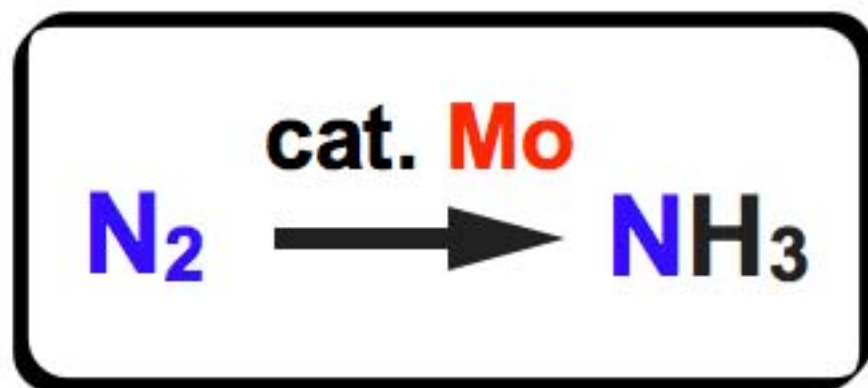


錯体化学的アプローチによる 温和な反応条件下での 触媒的アンモニア合成法の開発



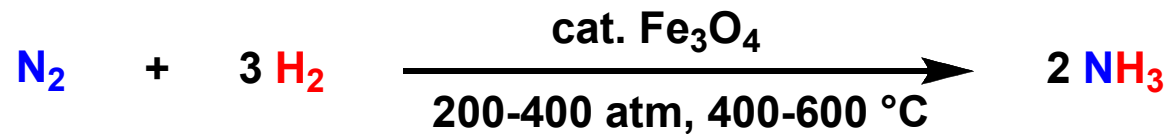
東京大学大学院工学系研究科

西林 仁昭 (にしばやし よしあき)



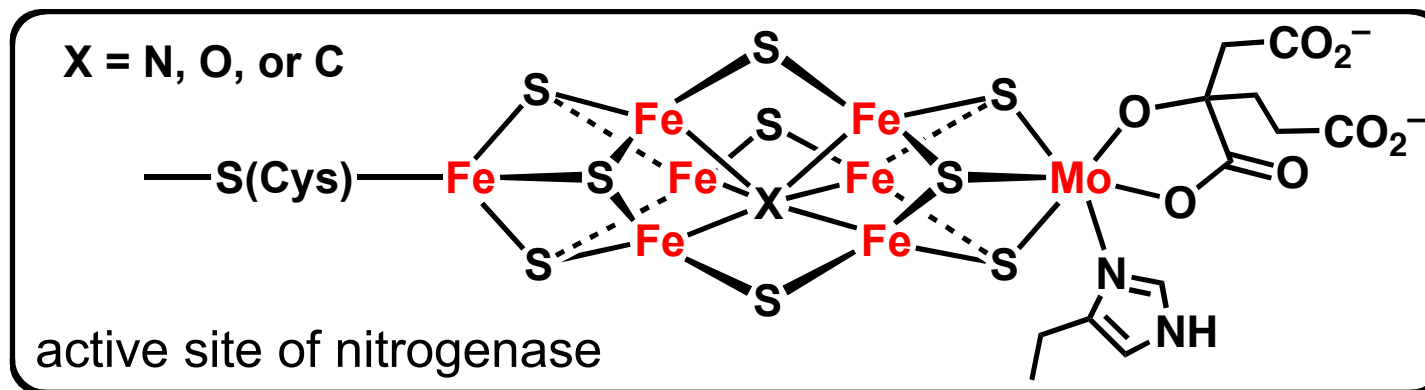
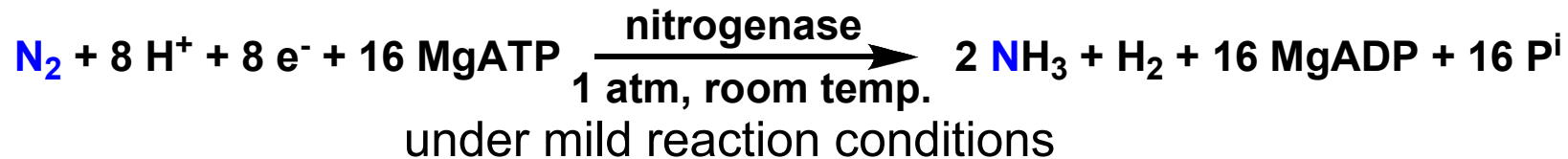
窒素固定法(アンモニア合成)

工業的なアンモニア合成法 (ハーバー・ボッシュ法)

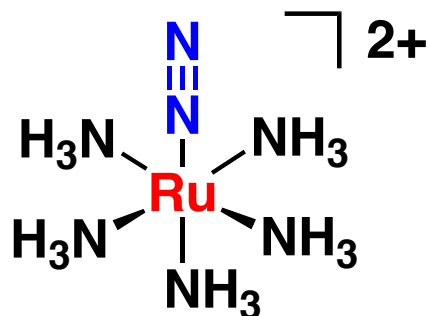


energy-consuming process under drastic reaction conditions

窒素固定酵素ニトロゲナーゼの機能と活性部位の構造

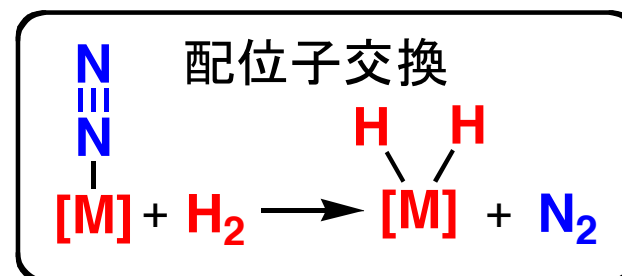
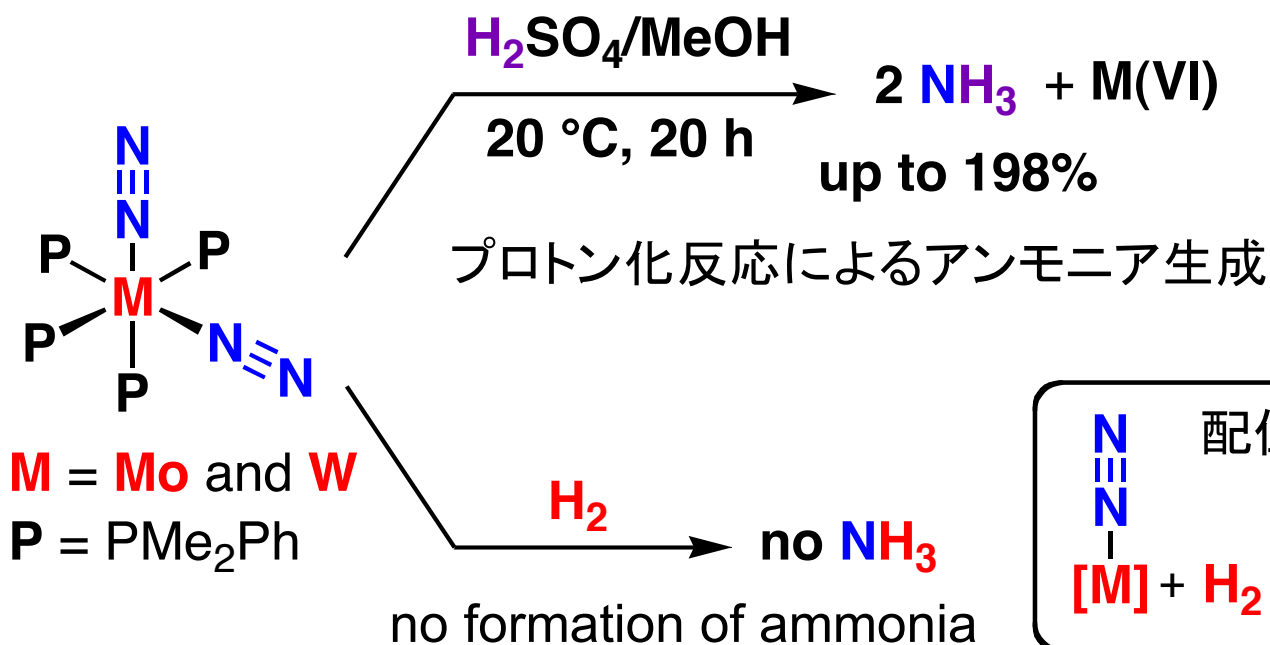


窒素錯体の合成と反応性



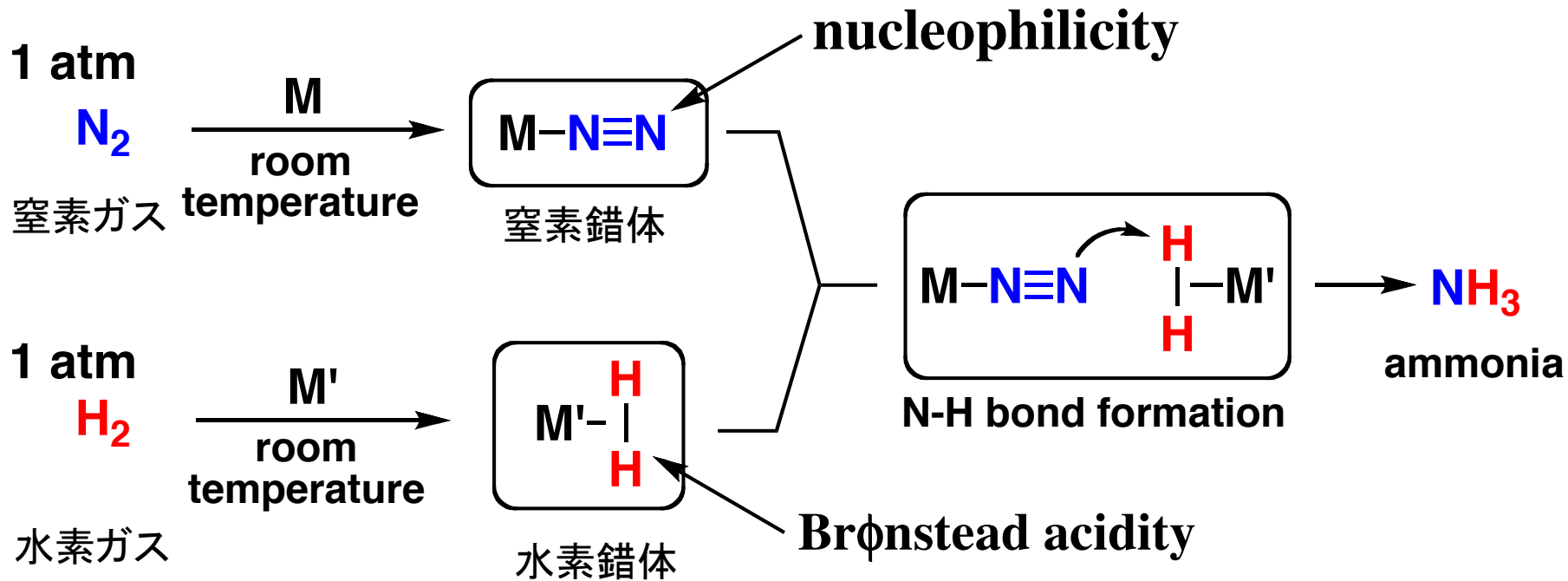
the first example of
transition metal-dinitrogen complex

A. D. Allen, *Chem. Commun.* **1965**, 621.

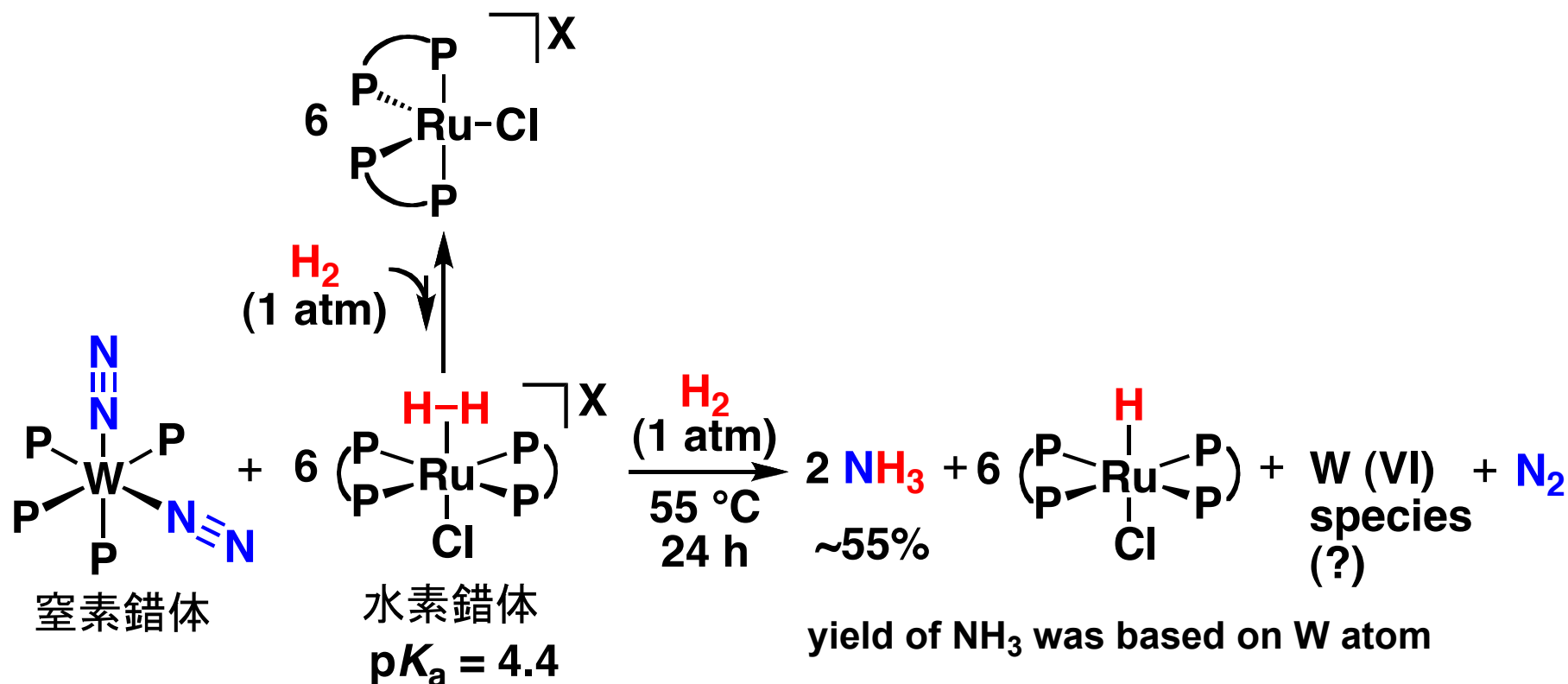


Chatt J. et al. *Nature* **1975**, 253, 39.

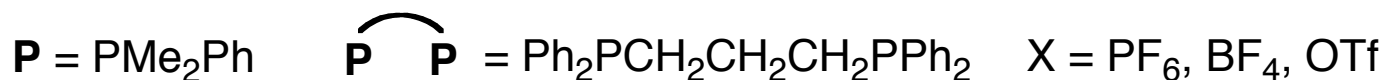
窒素錯体と水素錯体との直接的な反応



窒素錯体と水素錯体との直接的な反応によるアンモニア生成

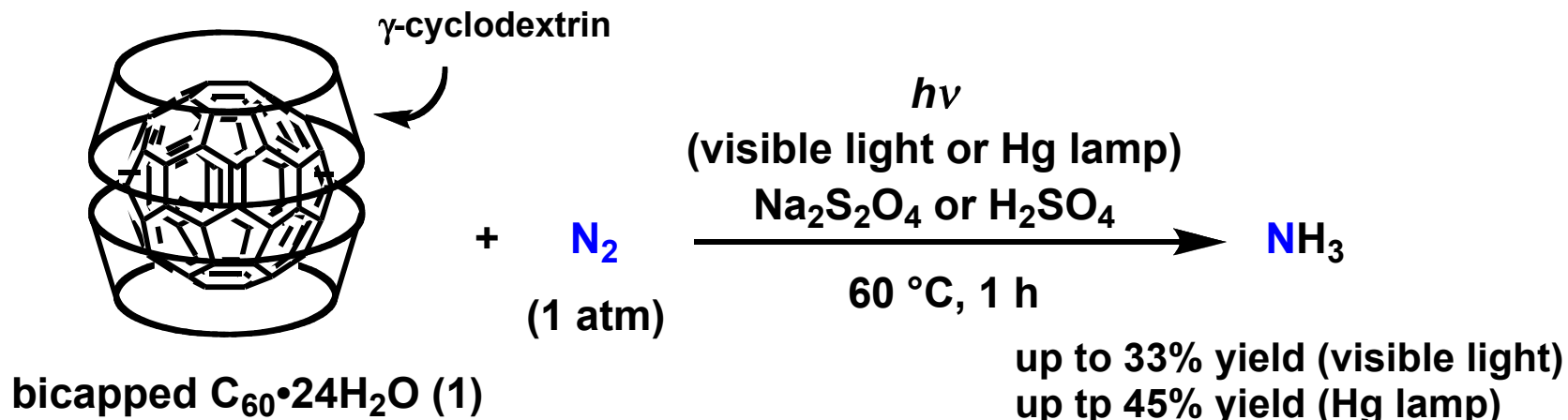


the first example of formation of ammonia from dinitrogen and dihydrogen under mild reaction conditions



Y. Nishibayashi, S. Iwai, M. Hidai, *Science* **1998**, 279, 540.

フラーレンを利用したアンモニア生成反応

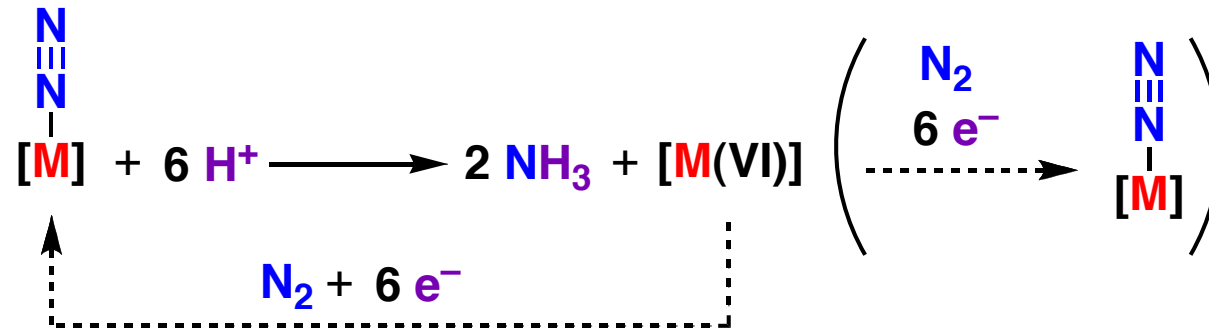


the first example of formation of ammonia from dinitrogen in the absence of metals.

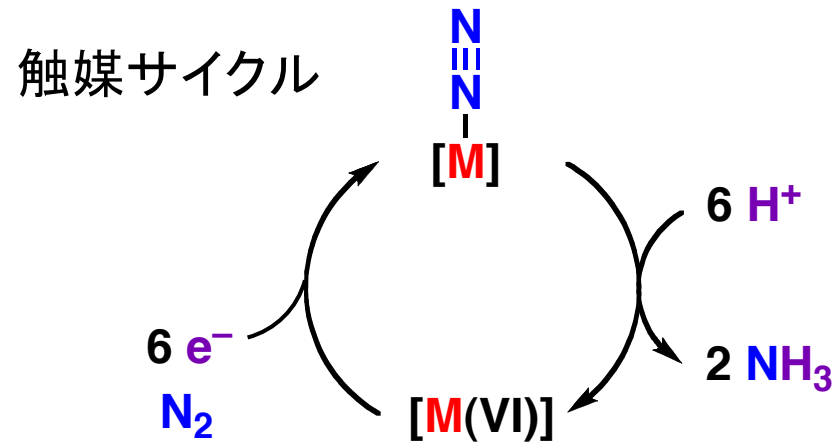
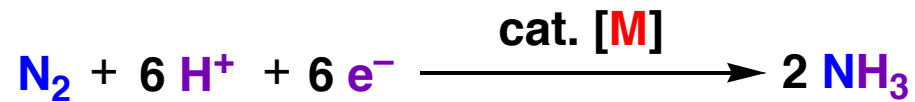
Nishibayashi, Y.; Saito, M.; Uemura, S.; Takekuma, S.; Takekuma, H.; Yoshida, Z.
Nature **2004**, 428, 279.

化学量論反応と触媒反応について

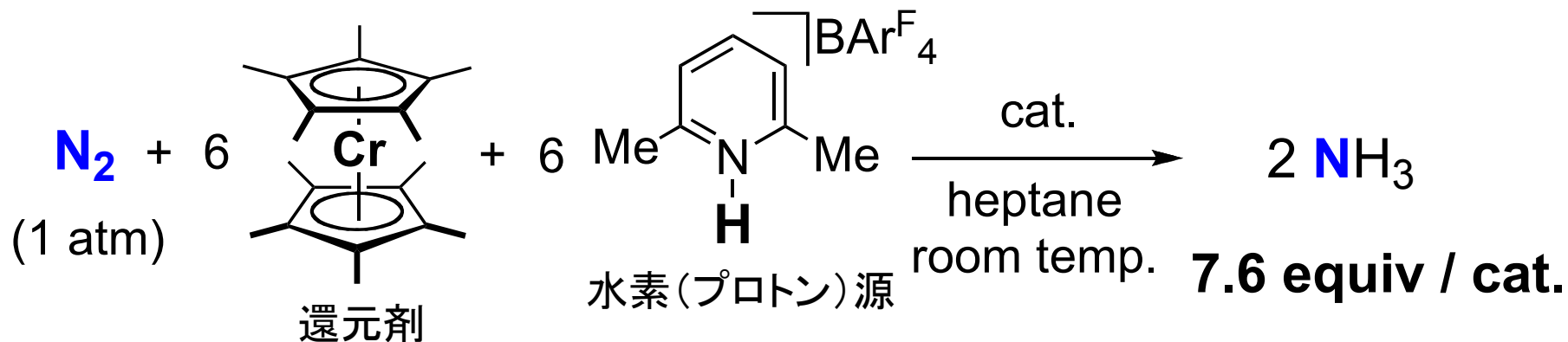
化学量論反応



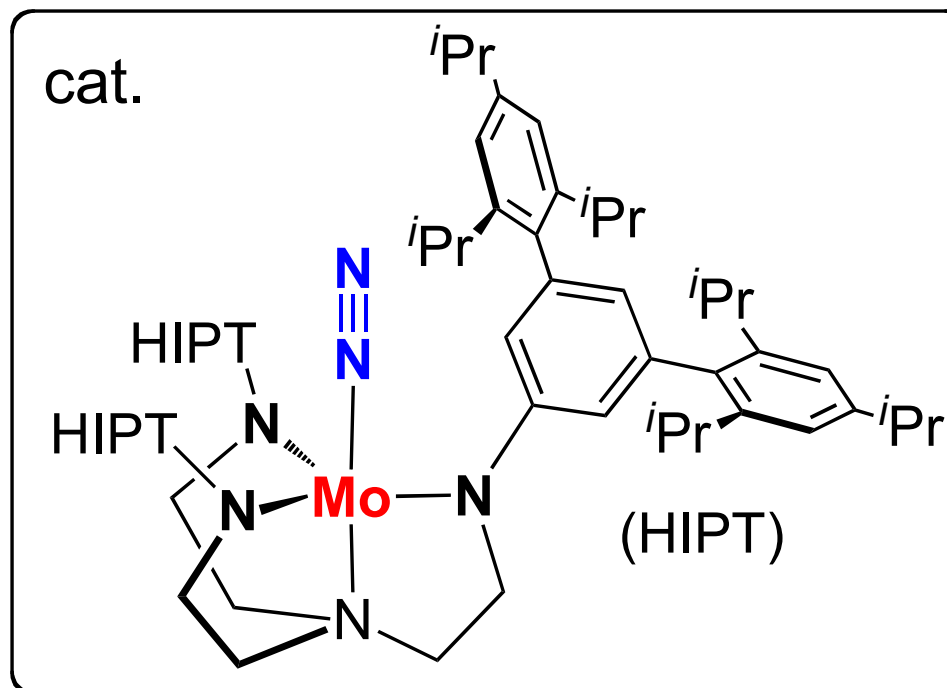
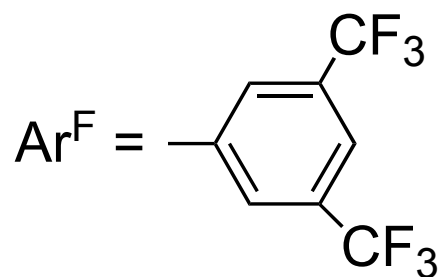
触媒反応



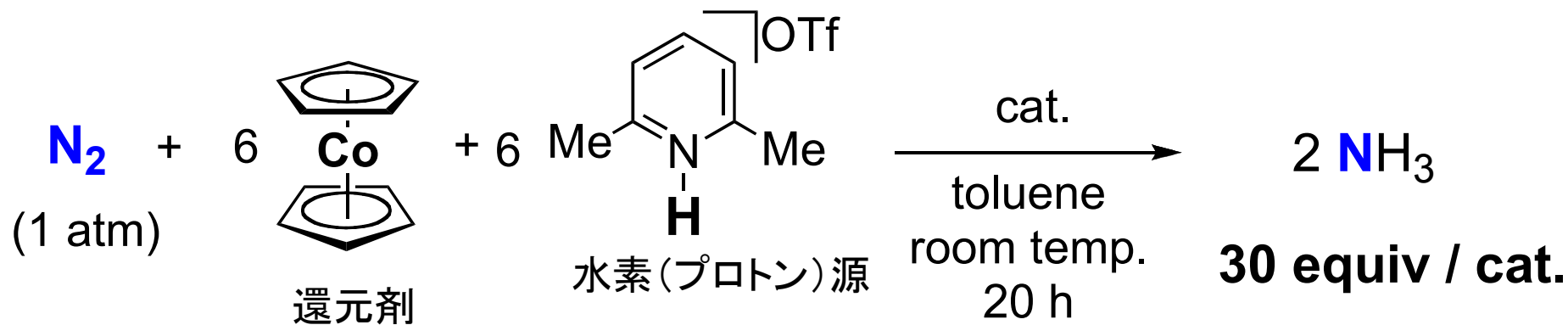
モリブデン窒素錯体を用いた触媒反応(シュロック教授)



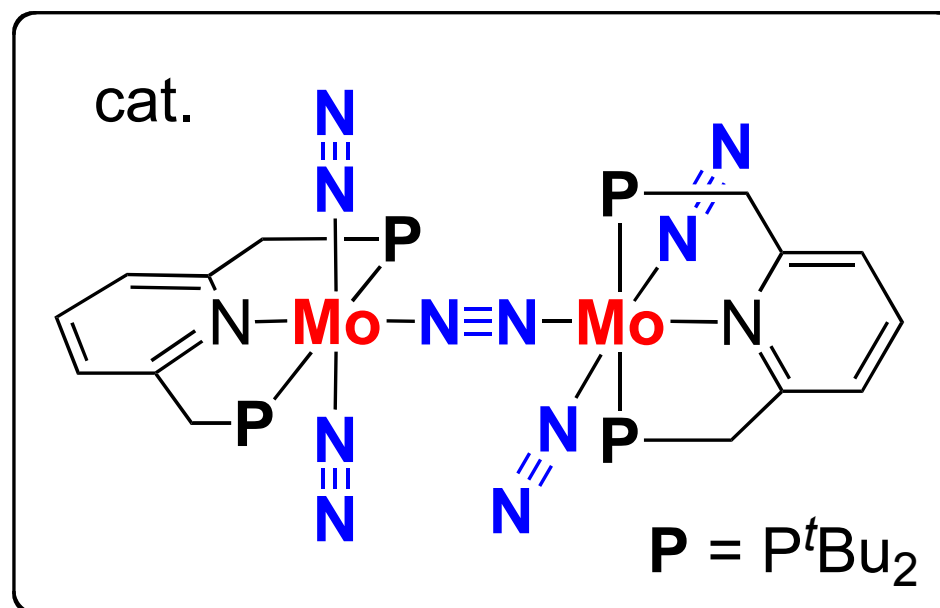
the first example of catalytic reaction



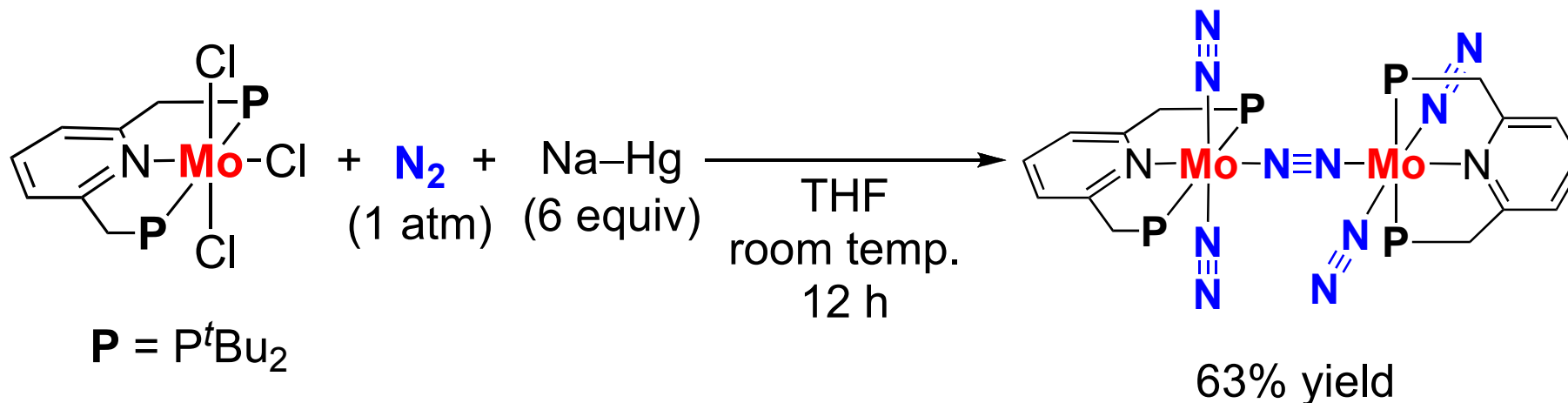
窒素架橋2核モリブデン錯体を用いた触媒反応



another successful example of catalytic reaction



PNP型ピンサー配位子を有する窒素架橋2核モリブデン錯体の合成



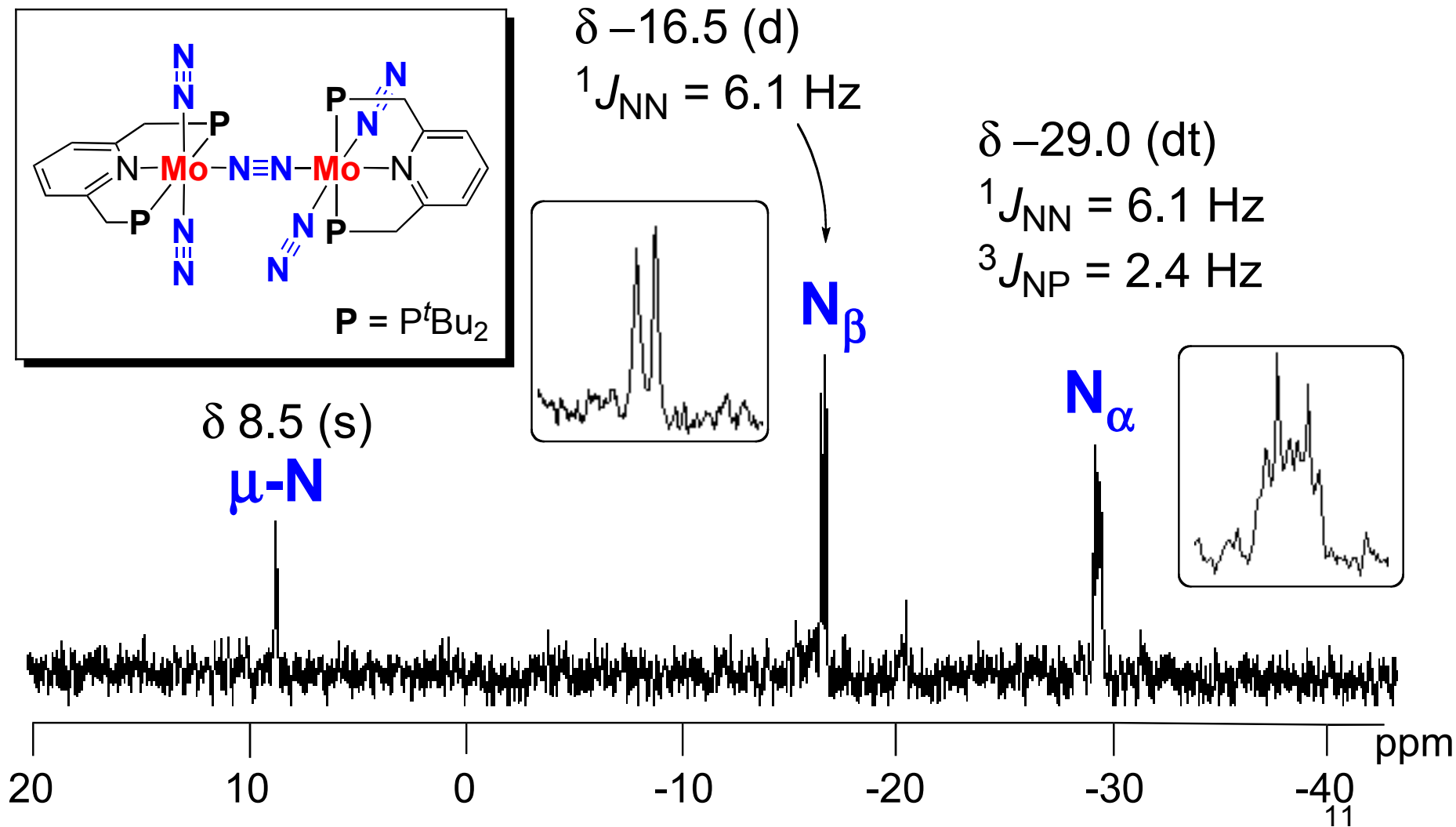
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF- d_8): δ 94.6 (s).

^1H NMR (THF- d_8): δ 7.07 (t, $J = 7.3$ Hz, ArH, 1H),
 6.93 (d, $J = 7.3$ Hz, ArH, 2H),
 3.37 (br, $\text{CH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2$, 4H),
 1.28 (pseudo t, $\text{CH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2$, 36H).

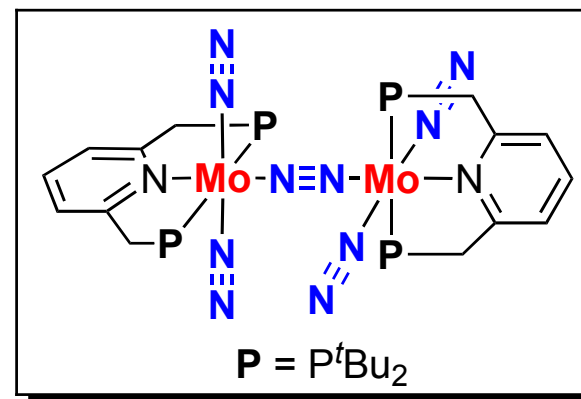
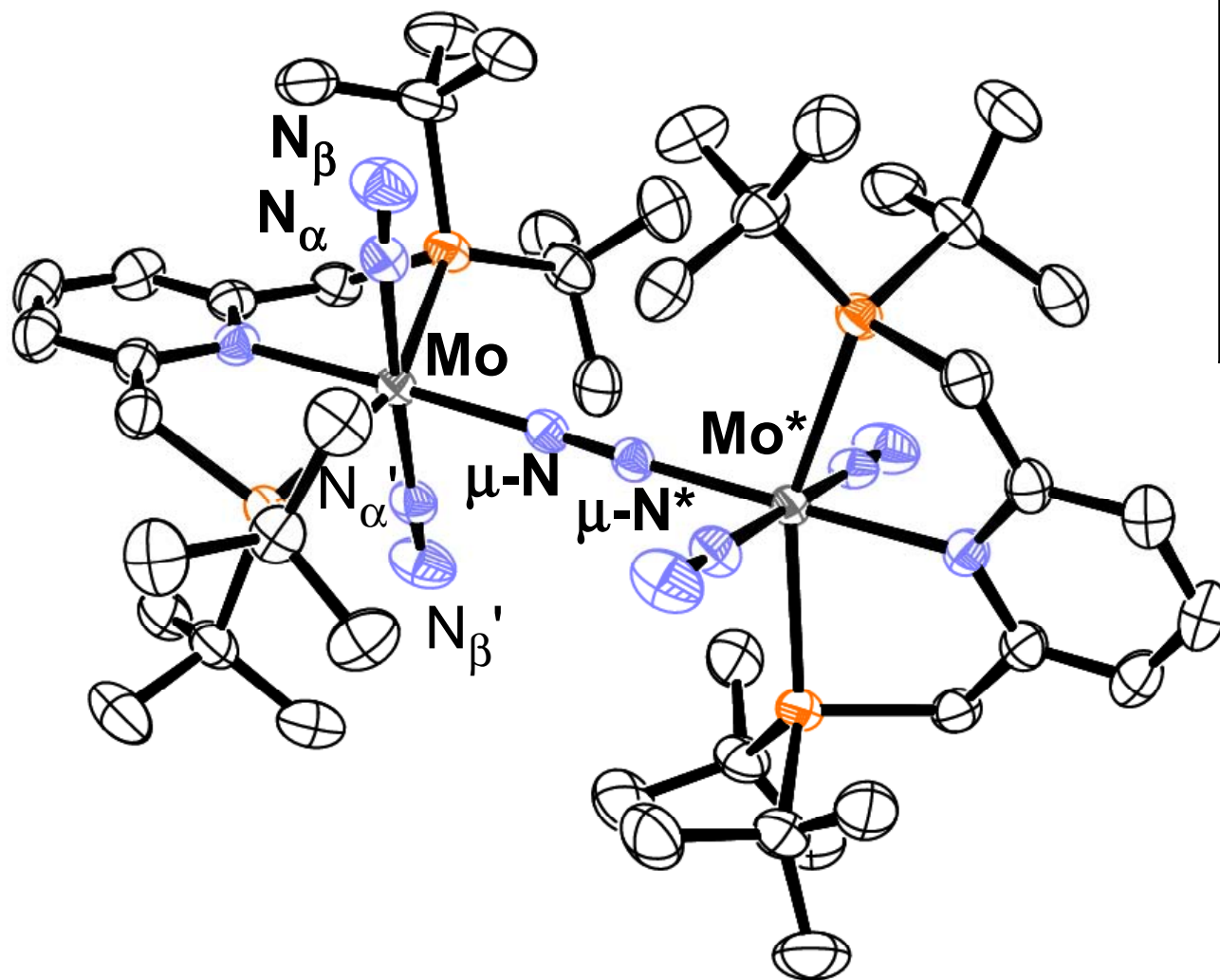
IR (KBr, cm^{-1}): 1936 (ν_{NN}). Raman (THF, cm^{-1}): 1890 (ν_{NN}).

cf. N_2 (gas): 2331 cm^{-1}

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ NMR Spectrum of dinitrogen complex under $^{15}\text{N}_2$



窒素架橋2核モリブデン錯体のX線結晶構造解析による詳細構造



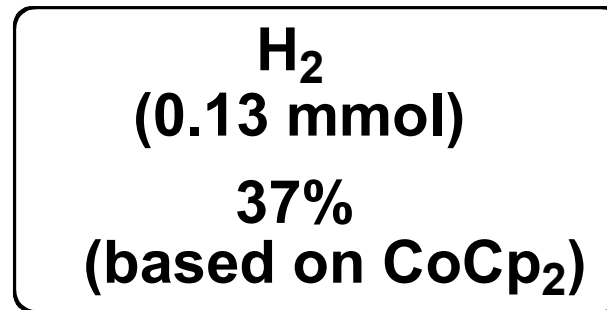
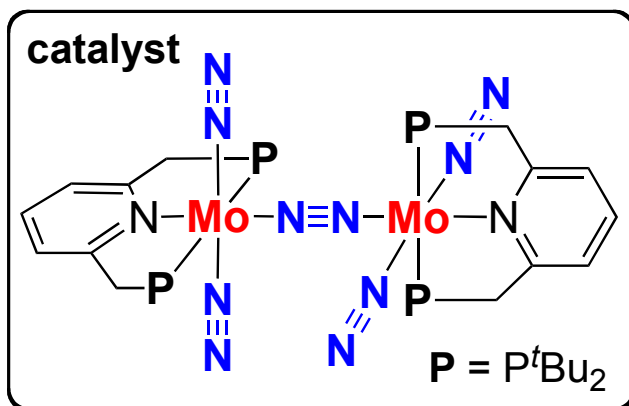
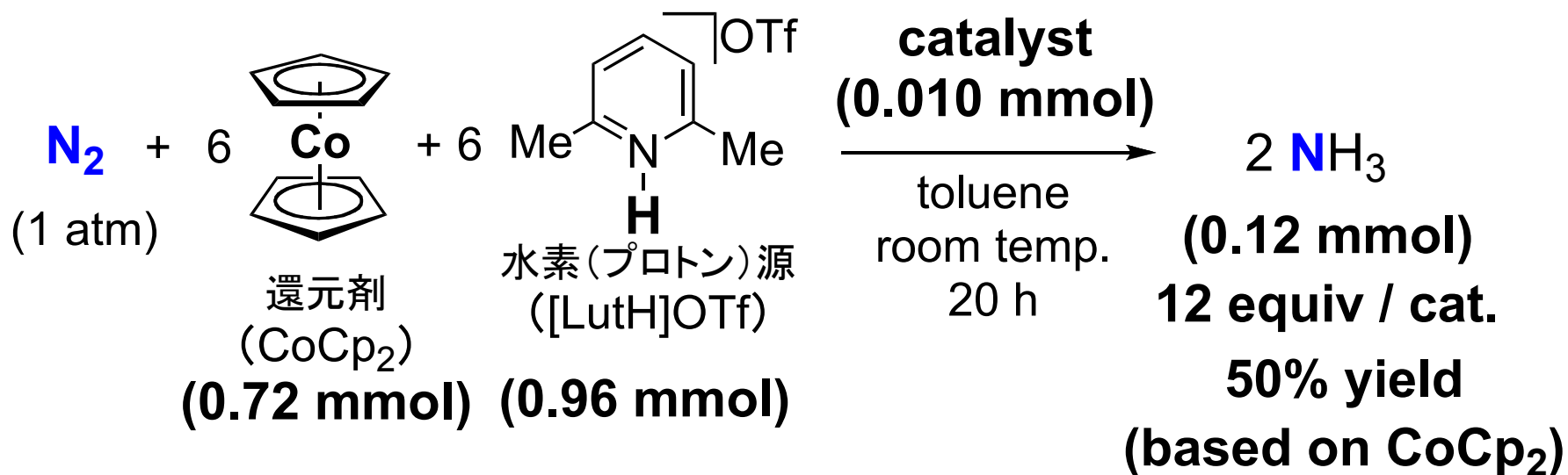
Mo-N _α	2.022(3) Å
Mo-N _{α'}	2.040(2)
Mo-μ-N	2.028(3)

N _α -N _β	1.085(4)
N _{α'} -N _{β'}	1.116(4)

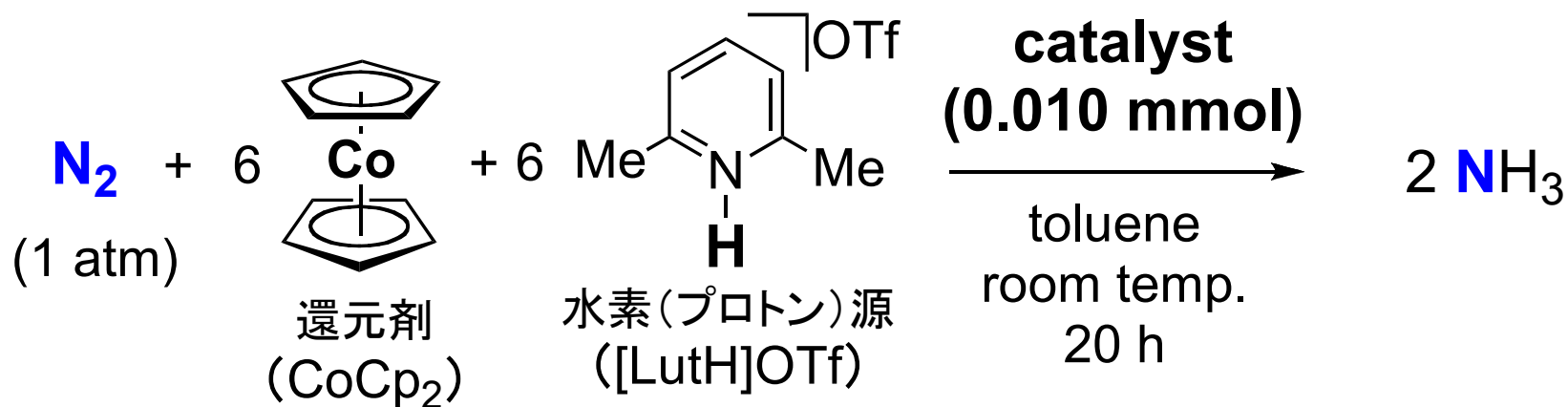
μ-N-μ-N*	1.139(5)
----------	-----------------

cf. N₂ (gas): **1.098 Å**

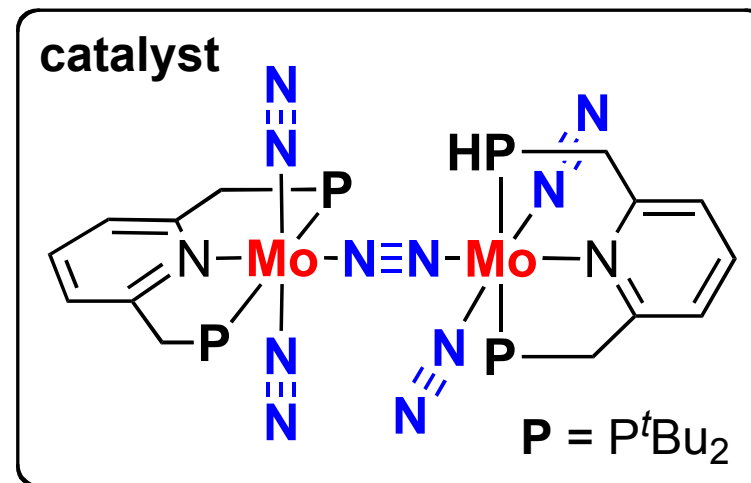
窒素架橋2核モリブデン錯体を用いた触媒反応



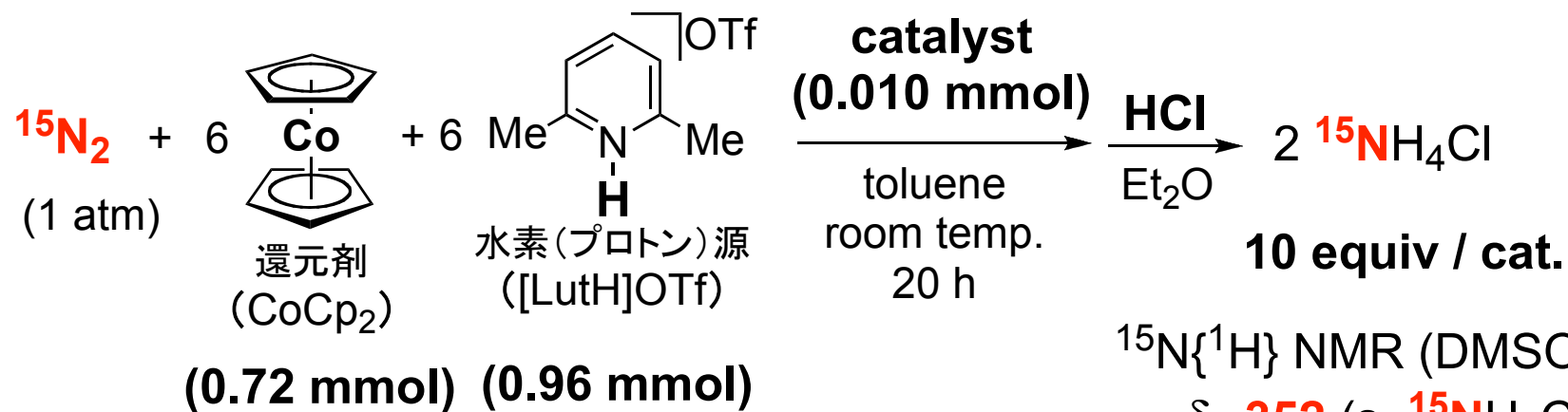
窒素架橋2核モリブデン錯体を用いた触媒反応



CoCp ₂ (mmol)	[LutH]OTf (mmol)	NH_3 (equiv / cat.)
0.72	0.96	12
1.44	1.92	20
2.16	2.88	23

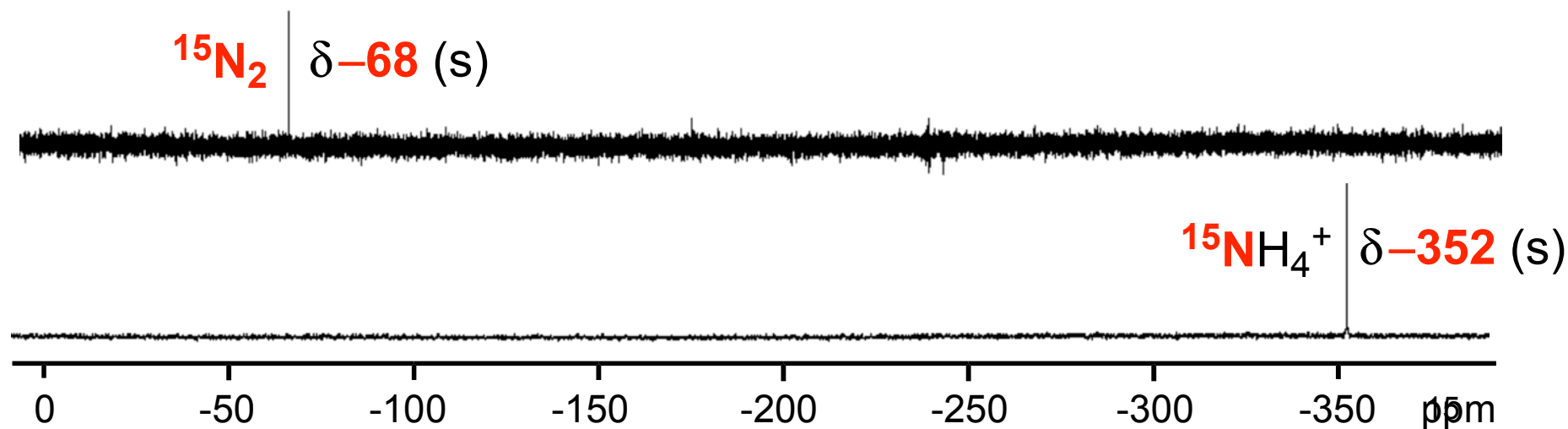


窒素架橋2核モリブデン錯体を用いた触媒反応

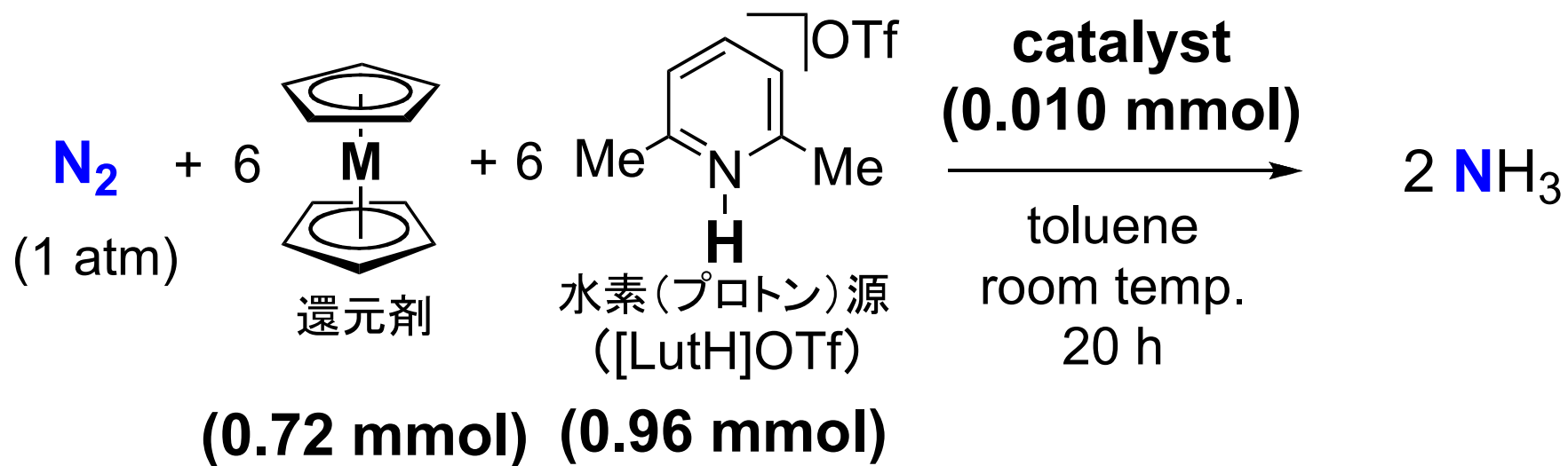


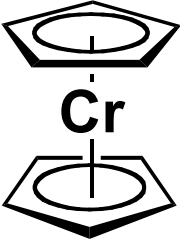
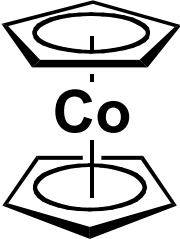
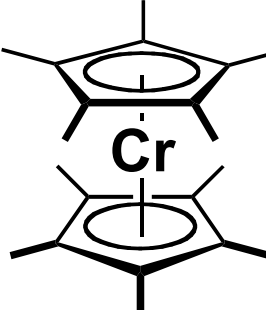
$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ NMR (DMSO-*d*₆):
 δ -352 (s, $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$)

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ NMR (DMSO-*d*₆):

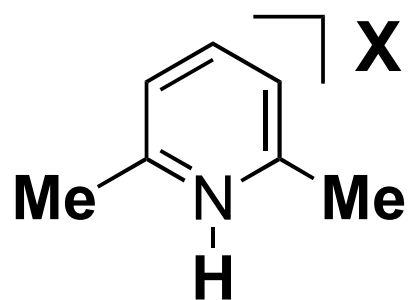
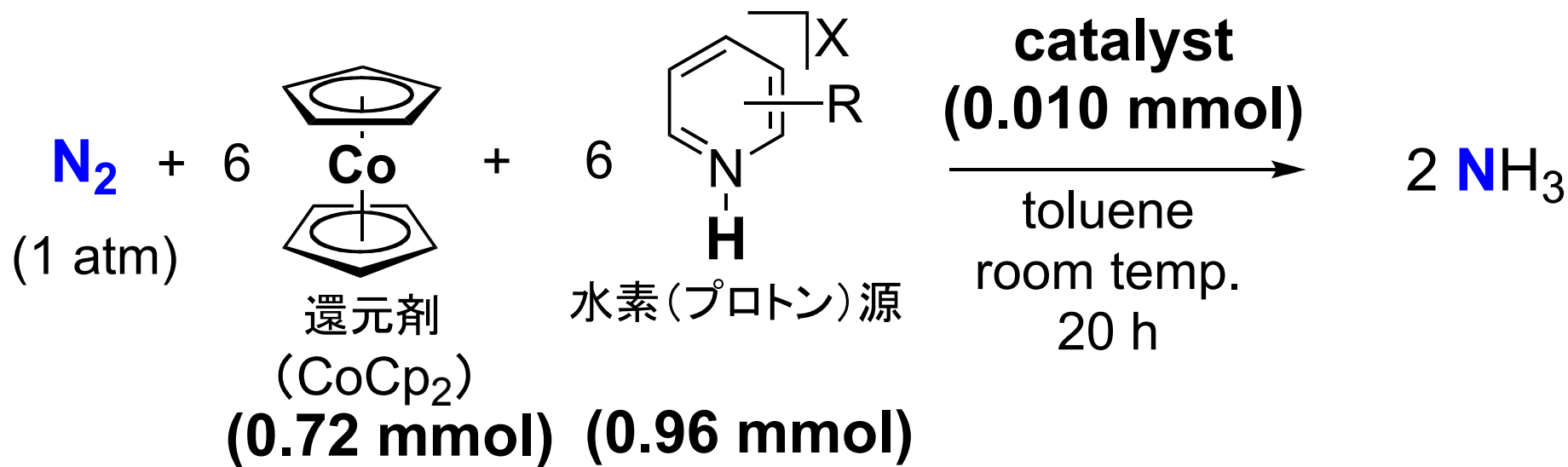


窒素架橋2核モリブデン錯体を用いた触媒反応

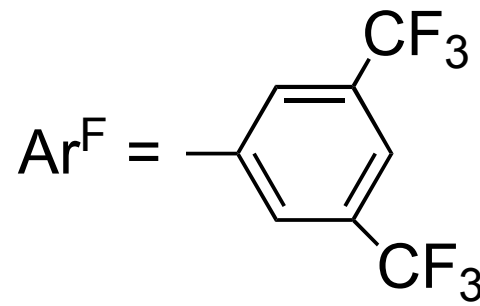


			
$E_{1/2}$ (V)	Cr	Co	Cr
vs. Ag/Ag ⁺ in MeCN	-0.88	-1.15	-1.35
NH_3			
(equiv / cat.)	0	12	12

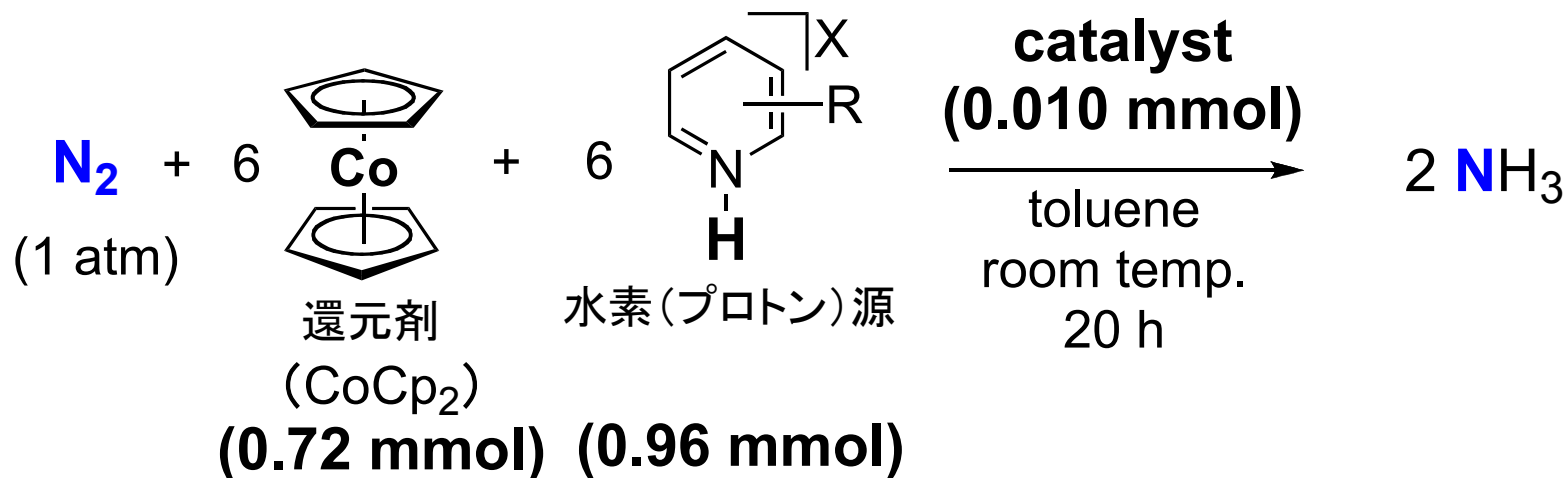
窒素架橋2核モリブデン錯体を用いた触媒反応

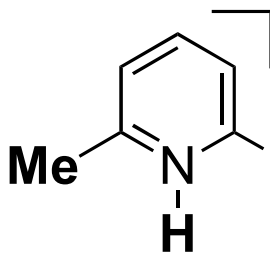
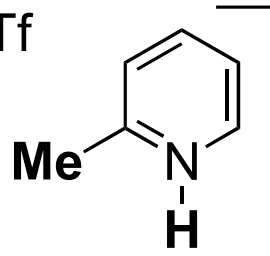
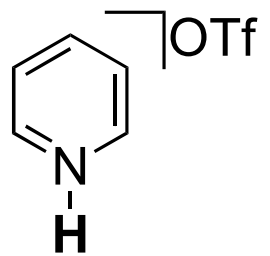
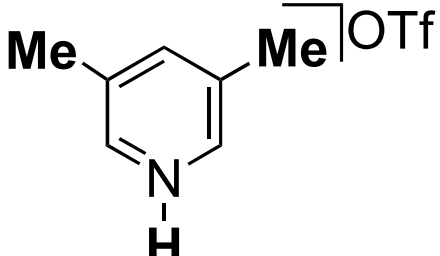


NH_3
 (equiv / cat.)

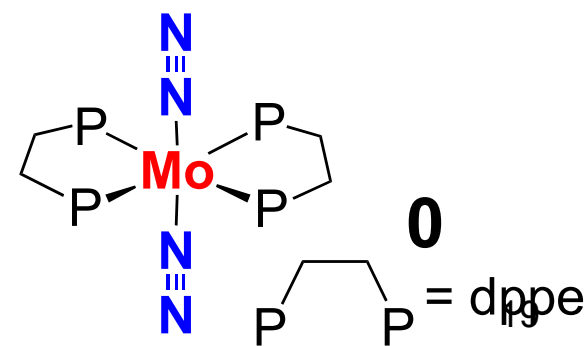
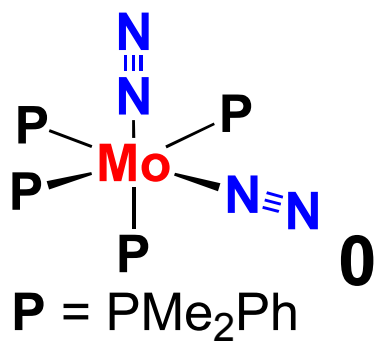
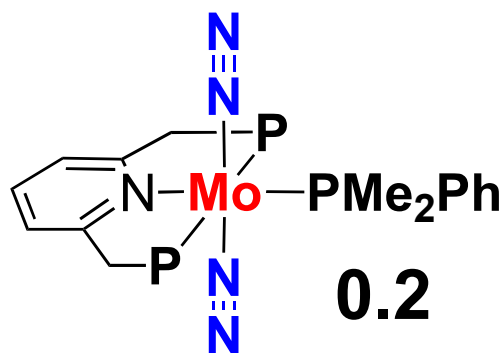
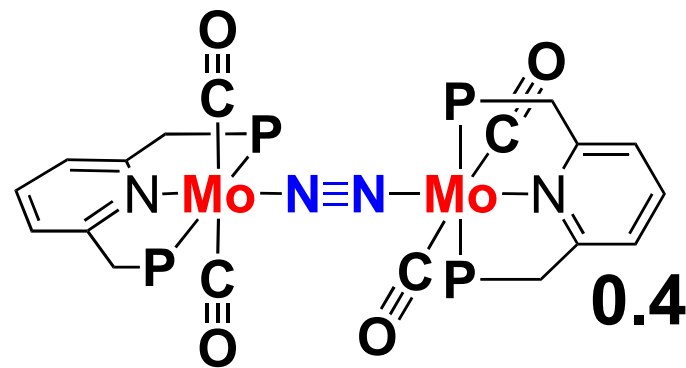
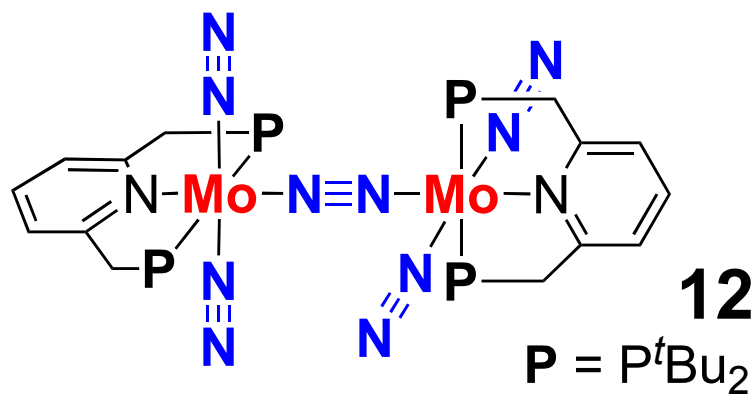
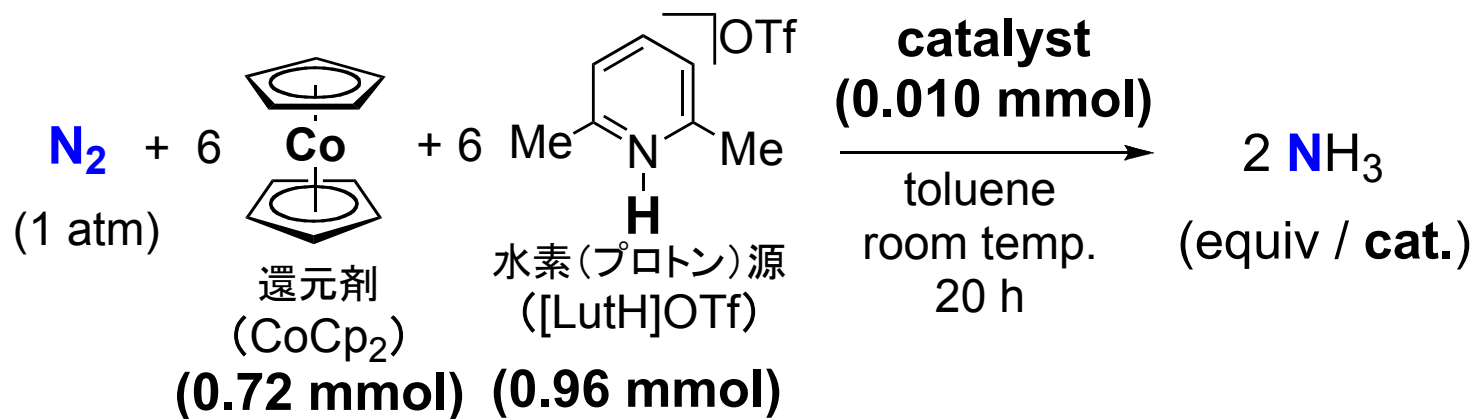


窒素架橋2核モリブデン錯体を用いた触媒反応

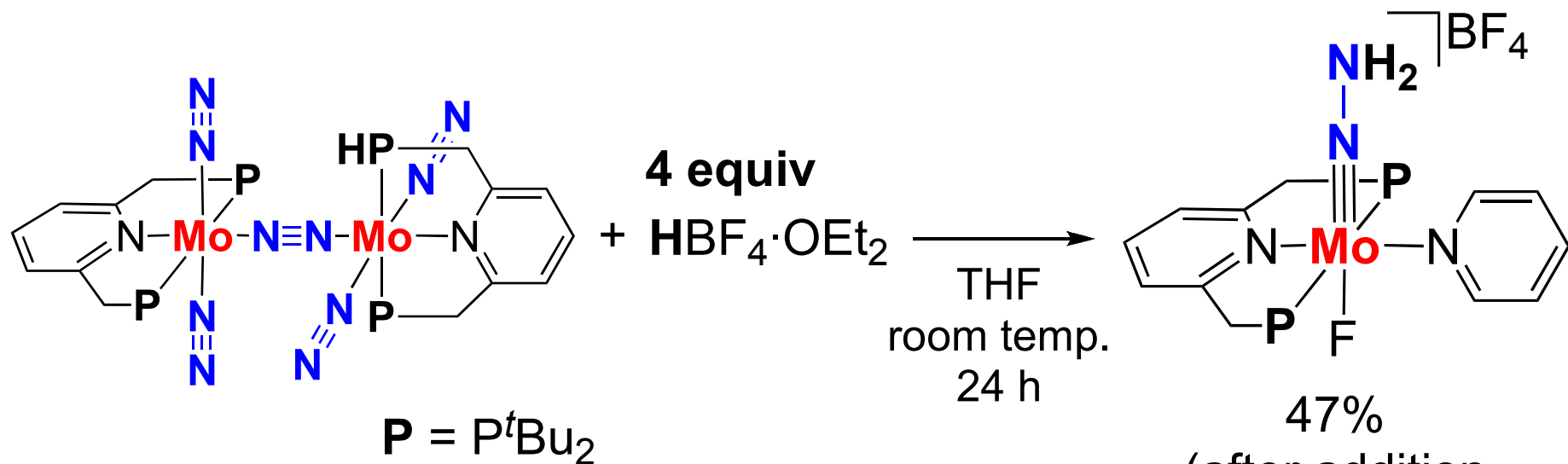


					HOTf
pK_a (in MeCN)	14.4	13.9	12.6	13.9	2.6
NH_3 (equiv / cat.)	12	9	4	1	2

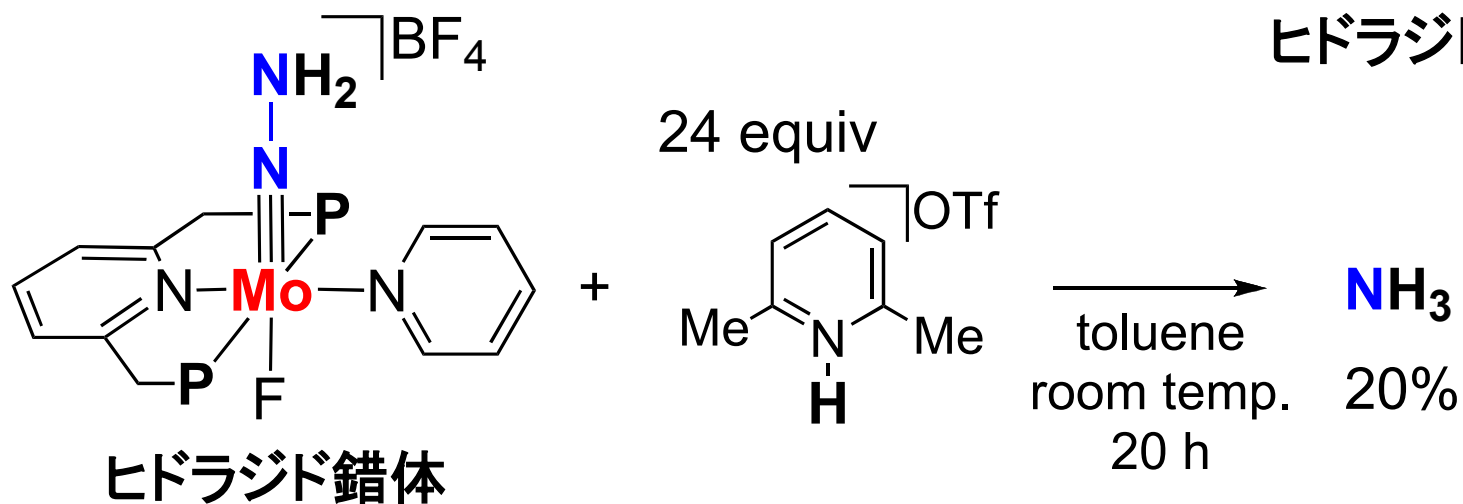
窒素架橋2核モリブデン錯体を用いた触媒反応



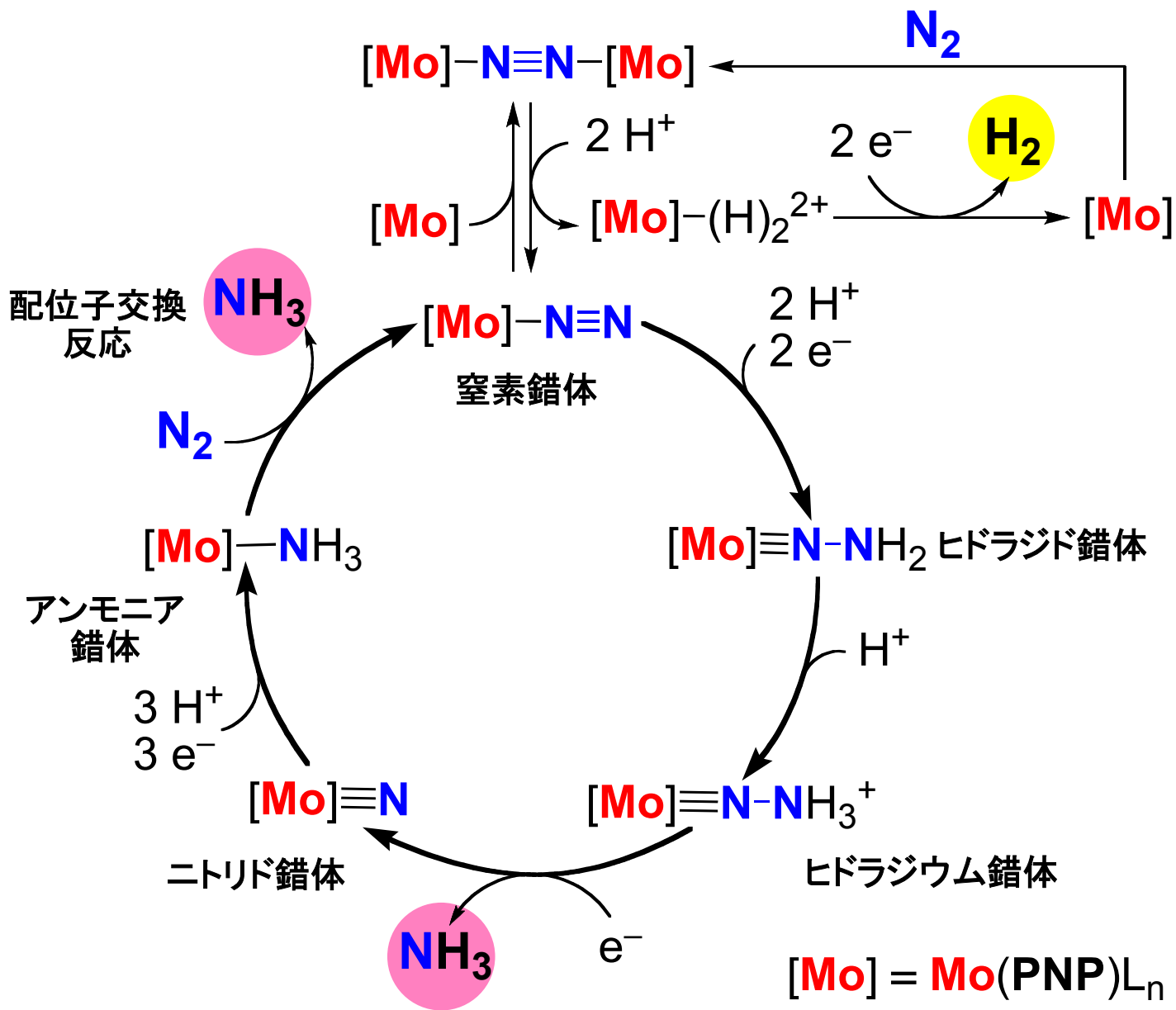
窒素架橋2核モリブデン錯体を用いた化学量論反応



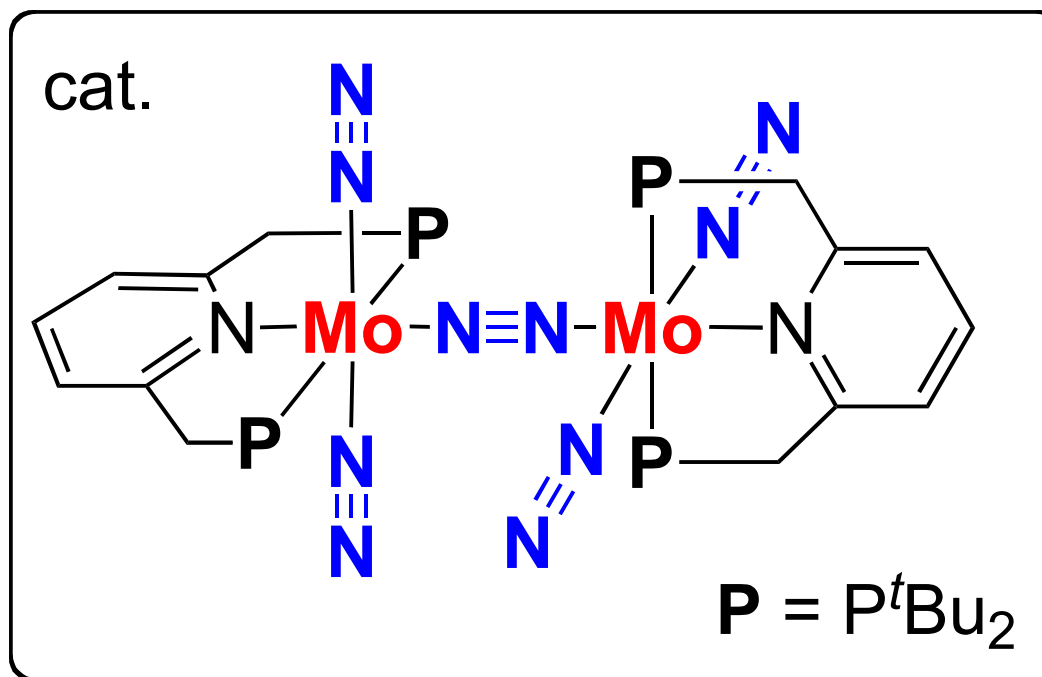
ヒドラジド錯体



触媒反応の推定反応機構



まとめ



K. Arashiba, Y. Miyake, Y. Nishibayashi, *Nature Chemistry*, **2011**, 3, 120²³

アンモニア社会の実現に向けて

アンモニア社会

アンモニア社会 . . . アンモニアをエネルギー媒体として用いる社会
C1化学からN1化学への展開

従来のエネルギー媒体の問題点

化石燃料の利用 . . . 二酸化炭素の排出
水素の利用 . . . 環境的には理想 貯蔵運搬方法等に問題

アンモニアの利点

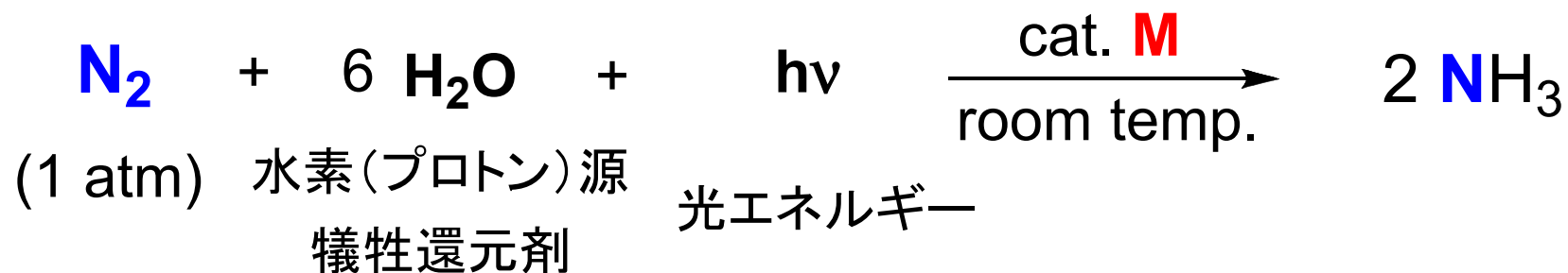
水素貯蔵体として有用 高密度で液化可 貯蔵運搬容易
(アンモニアから窒素と水素ガスへの分解反応でエネルギーを取り出す)
二酸化炭素無排出の循環系構築 . . . 持続型社会の実現

アンモニア社会実現への課題

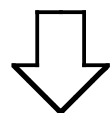
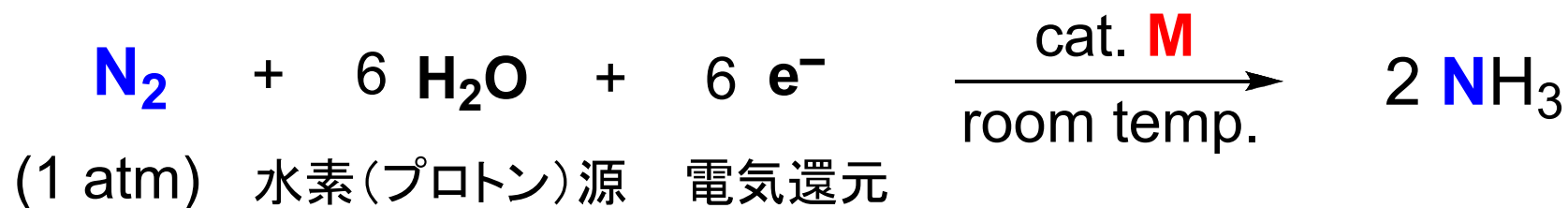
化石燃料を用いるエネルギー多消費型プロセスである
ハーバー・ボッシュ法(窒素ガスと水素ガスからのアンモニア合成)に
代わる次世代型窒素固定法の開発が必要

将来的に達成すべき触媒反応によるアンモニア合成

光を使った触媒反応によるアンモニア合成



電気を使った触媒反応によるアンモニア合成



アンモニアを水素貯蔵体として利用する「アンモニア社会」を実現²⁵