



(ほぼ) 常温常圧、気-固相間で進行する窒素固定反応

東京大学 杉野目 駿

東京大学の杉野目駿と申します。このような貴重な機会を頂き、誠にありがとうございます。私は東京大学の相田研究室で学位取得後、西林研究室で有機金属錯体を用いた窒素固定反応に関する研究を始め、今に至ります。せっかくの機会ですので、ここまでの研究生活を振り返りつつ、最近の研究成果を紹介させていただければと思います。

私自身は学部 4 年生から学位取得までの 6 年間、多孔性材料 (MOF) の合成やガス吸着に関して研究しておりましたが、研究室内では超分子化学・材料化学をベースに結晶・液晶・高分子・バイオなど、ありとあらゆる研究テーマが同時進行していました。振り返ると、そうした環境で揉まれることで、分野はずれの内容に対しても臆せず向かっていける (良くも悪くも) 凶々しさが身についたのではないかと思います。

その後ご縁があって西林研に着任しましたが、有機合成の際にパラジウム触媒を使ったことがあるくらいで、有機金属化学に関しては正直なところ完全に素人でした。全く違う分野に飛び込んで研究をするにあたって 1. 研究室に配属されたての 4 年生のつもりで、まっさらな気持ちで全てを吸収すること、2. それでいてどこかに自分のエッセンスを入れこむこと、この二つを常に意識しながら、研究を進めてきました。

今回紹介する (ほぼ) 常温常圧、気-固相間で進行するアンモニア合成反応に関しては、これまで固体の材料を扱ってきた経験をベースに (もちろん伊藤先生・久保田先生らによるメカノケミカル合成の著しい進展を踏まえつつ)、溶媒なしの固体状態でも案外窒素固定反応が進行するのではないかと考え、立ち上げたテーマです。西林研で開発されてきた窒素固定触媒の実用化

に向け、有機溶媒を大量に使用することが一つのネックとなっていたこともテーマ開始の後押しとなりました。

結果を簡単に述べますと、1 気圧の窒素雰囲気下、触媒量のモリブデン錯体、還元剤であるヨウ化サマリウム、プロトン源であるアルコールの 3 種類の固体をボールミルにより攪拌・混合するだけで、高収率でアンモニアが生成することを見いだしました^[1]。検討の結果、プロトン源としてグルコースなど糖類が高い活性を有することもわかりました。もしかすると…とあって反応性の非常に低いセルロースをプロトン源として試してみたところ、嬉しいことにこれもうまく反応が進行しました。有機溶媒中で同じようにセルロースを使っても全くアンモニアは生成しませんので、不均一状態で進行する気-固相反応の強みを発揮することができたと考えています。反応時に少し装置が温まっている (体感 30-40 度くらいでしょうか?) ので、常温常圧の反応とは胸を張って言いづらいのですが、工業的な窒素固定法であるハーバー・ボッシュ法が数百度、数百気圧の高温高压条件で進行する気-固相反応であることと比較すれば、本反応系のように極めて温和な条件で気-固相反応を達成できたことは大きな進歩ではないかと考えています。

光合成の産物であるグルコースやセルロースは潜在的に還元剤として働くはずですので、これらの基質をプロトン源としてだけではなく還元剤としてもなんとか使えないか? というのが目下、実現したい課題です。非常に難しいテーマであることは承知していますが、引き続き凶々しくチャレンジしていきたいと思っています。

[1] S. Suginome *et al.*, *Nat. Synth.* **2024**.
DOI: 10.1038/s44160-024-00661-y