



## 金属錯体による窒素固定触媒の開発

東京大学 栗山 翔吾

この度はこのような寄稿の機会を頂き、誠に感謝申し上げます。私自身の研究は人工光合成そのものとはやや離れておりますが、自己紹介もかねて研究背景から執筆させていただきます。と思います。

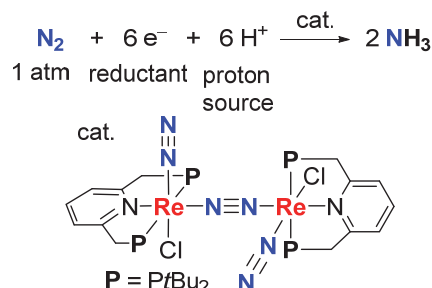
大気中の窒素分子を生物が利用容易なアンモニアへ変換する窒素固定反応は言うまでもなく重要な反応です。工業的な窒素固定は100年間以上ハーバー・ボッシュ法により行われていますが、化石燃料由来の水素ガスを原料とするエネルギー多消費型のプロセスであるため長年にわたって改善が求められています。化学原料として重要なアンモニアですが、近年では再生可能エネルギー利用のための水素キャリア・エネルギーキャリアとしても注目を集めています。アンモニアは8気圧程度の圧力で液化し、輸送・取り扱いが容易です。さらに高い水素密度・エネルギー密度を持っている点も魅力的です。アンモニアを水素へと分解、もしくは直接燃焼や燃料電池に利用して電気分解によってエネルギーを取り出すことが可能ですが、その際に二酸化炭素は発生しません。こうした背景から、近年は再生可能エネルギー利用を志向した環境調和型の窒素固定反応の開発や、アンモニアから電気エネルギーを取り出す電解触媒の開発などに一層の注目が集まっています。

私が身を置く錯体化学の分野では、自然界の窒素固定に倣って古くから窒素固定反応の研究が行われてきました。自然界では窒素固定酵素ニトロゲナーゼによって常温常圧で窒素固定が行われていることが知られています。ニトロゲナーゼの活性部位がモリブデンや鉄を含む複雑なクラスター構造であることは明らかにされていますが、反応機構は未解明の部分が多く残されています。ニトロゲナーゼのモデルとして、そ

してハーバー・ボッシュ法を代替できる触媒開発を目指して遷移金属錯体による窒素固定反応が研究されてきました。東京大学の西林仁昭先生の研究室に配属された私は、錯体化学と窒素固定に興味を抱き、博士の学位取得まで鉄錯体やコバルト錯体を触媒とする窒素固定反応の開発を行いました。

その後、3年弱のポスドク期間を経て西林研究室に戻る機会に恵まれ、再び窒素固定の研究に身を置くこととなりました。現在は新規触媒開発を中心に、これまで窒素固定に利用されていなかった金属を用いた窒素固定反応の開発を行っており、以下に最近の研究成果について紹介します。

アンモニア合成反応は多電子反応であり、多様な酸化数の中間体を經由する必要がある困難な反応です。7族に属するレニウムは幅広い酸化数を安定に取ることができるため、触媒として適した金属中心と着想しました。検討の結果、PNP型ピンサー配位子を持つ二核レニウム窒素錯体を新規に合成することに成功しました。合成したレニウム錯体を触媒として、常温の窒素ガスと還元剤・プロトン源を $-78^{\circ}\text{C}$ で反応させることで、触媒的にアンモニアを生成することを見出し、レニウム錯体による初の触媒的窒素固定反応に成功しました[1]。



窒素固定反応の分野の研究は、人工光合成研究と関連するものが多々あります。人工光合成の研究からよい刺激や着想を頂いて今後も研究を行いたいと考えております。

[1] F. Meng, S. Kuriyama, H. Tanaka, A. Egi, K. Yoshiwaza, Y. Nishibayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 13906.