

カタヤマ アキラ

氏 名 片山 精

学位の種類 博士 (ナノメディシン科学)

学位記番号 博第1132号

学位授与の日付 平成30年3月26日

学位授与の条件 学位規則第4条第1項該当 課程博士

学位論文題目 Effect of Ionic Liquid on Transition Metal-N<sub>2</sub> Complexes and Its Application to Electrochemical Ammonia Synthesis  
(イオン液体中での窒素錯体の評価と電気化学的アンモニア合成への応用)

論文審査委員 主査 教授 山下 啓司  
准教授 猪股 智彦  
准教授 小澤 智宏  
教授 山中 淳平  
(名古屋市立大学)

## 論文内容の要旨

窒素分子は非常に不活性である一方で、各種化学物質の原料となるアンモニアへの変換反応は欠かすことができない。しかしその反応条件は環境に大きな負荷がかかる。一方イオン液体は通常の溶液で見られない反応を高効率で進行させるなど、特異な反応を示すことが報告されている。例えばイオン液体中において、二酸化炭素分子や酸素分子の活性化についてはこれまでに検討がなされてきており、特に前者では活性化エネルギーの大きな低減が見られたが、金属錯体を用いたイオン液体中での窒素分子の還元反応や窒素分子が相互作用した金属錯体の詳細な研究は、これまでにない。窒素分子が配位した遷移金属錯体は、イオン液体場における静電的な相互作用により影響を受けることによりよく用いられる有機溶媒と異なる反応性を示すことが予想される。本博士論文に記載された研究は、大きく下記の2つについて実施された。

1. 遷移金属錯体を用いて温和な条件下で窒素分子をアンモニアへと電気化学的に変換するシステムの構築
2. イオン液体が窒素分子付加型金属錯体に対して与える影響

第1章は序論であり、窒素と相互作用し、触媒となりうる金属錯体の性質とこれまでの電気化学的・化学的還元方法を用いたアンモニアの生成反応について述べ、上記2項目実施する意義について具体的に述べた。

第2章では、[Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>]錯体の電気化学的な還元反応と窒素分子との反応性について述べ

られている。還元反応は配位性、非配位性のイオン液体を用いて実施された。非配位性のイオン液体中で定電位電解し、その紫外可視近赤外吸収スペクトルを測定したところ、 $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ の1電子還元体である $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]$ 種が生成した。この化学種は窒素分子と反応し、窒素分子付加体である $[\text{Cp}_2\text{TiCl}(\text{N}_2)]$ を生成することがEPR測定によりわかった。さらにこの窒素付加単核種の電子状態について、DFT計算を用いて評価し考察した。

第3章では、イオン液体中において遷移金属錯体を触媒として用いた電気化学的還元法によるアンモニア合成について述べられている。電気化学セルは、プロトン交換膜と錯体触媒を含むイオン液体をコーティングしたガス拡散電極からなる構造であり、これを新規にデザインし作製した。電解条件でアンモニアの生成が確認されたが、その窒素原子が窒素分子由来であることを確認するために、 $^{15}\text{N}_2$ 同位体を用いて同様の反応を行った。EPR測定の結果、 $^{15}\text{N}$ 由来の超微細構造が確認できたことから、窒素分子由来ことが決定的となった。

第4章では、2座ホスフィン配位子を支持配位子とした $\text{Mo(0)}\cdot\text{N}_2$ 錯体のイオン液体中を用いて行った電気化学的酸化反応について述べられている。第3章では電気化学的アンモニア生成反応の中間体として窒素分子が配位した錯体種を確認したが、ここでは安定な $\text{Mo(0)}\cdot\text{N}_2$ 錯体を用いてイオン液体中での電気化学的酸化反応について検討している。またイオン液体の効果を検討するために、有機溶媒中での反応についても同様に検討した。電解反応を実施しながら各種分光学的手法を用いて反応を追跡した結果、イオン液体中と有機溶媒中で異なる挙動を示した。その詳細についてDFTおよびTDDFT計算を用いて検討した。その結果、イオン液体中では単核 $\text{Mo(I)}\cdot\text{N}_2$ 種が安定に存在していることが示唆されたのに対し、有機溶媒中ではさらに酸化が進行し、複核の $\text{Mo(II)}\text{-N}_2\text{-Mo(II)}$ 種の生成が示唆された。

第5章では、本論文内容を総括し、将来の指針を述べている。

以上のように、イオン液体を用いた電気化学的アンモニア生成反応に際し、自らその反応システムを開発するとともに、触媒分子と窒素分子との相互作用について各種分光学的手法並びにDFT等の計算化学を用いて明らかにした。近年化石燃料の代替エネルギーとして、また、医薬品をはじめとする各種材料の原料として注目されているアンモニアの低環境負荷条件下での生成手法は非常に重要な位置づけにあり、本研究は将来の科学技術の発展に寄与できると考えている。

## 論文審査結果の要旨

窒素分子は非常に不活性であるが、各種化学物質の原料となるアンモニアへの変換反応は欠かすことができない。しかしその反応条件は環境に大きな負荷がかかることが知られている。一方イオン液体は、通常の溶液で見られない反応を高効率で進行させるなど特異な反応を示すことが報告されている。イオン液体中において、二酸化炭素分子や酸素分子の活性化についてはこれまでに検討がなされてきたが、金属錯体を用いたイオン液体中での窒素分子の還元反応や窒素分子が相互作用した金属錯体の詳細な研究はこれまでにない。窒素分子が配位した遷移金属錯体は、イオン液体場における静電的な相互作用により影響を受け、結果として反応によく用いられる有機溶媒と異なる反応性を示すことが予想される。本博士論文に記載された研究は、大きく下記の2つについて実施された。

1. 遷移金属錯体を用いて温和な条件下で窒素分子をアンモニアへと電気化学的に変換するシステムの構築
2. イオン液体が窒素分子付加型金属錯体に対して与える影響

第1章は序論であり、窒素と相互作用し、触媒となりうる金属錯体の性質とこれまでの電気化学的・化学的還元方法を用いたアンモニアの生成反応について述べ、上記2項目実施する意義について具体的に述べた。

第2章では $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ 錯体の電気化学的な還元反応と窒素分子との反応性について述べられている。還元反応は配位性、非配位性のイオン液体を用いて実施された。非配位性のイオン液体中で定電位電解を実施し、その紫外可視近赤外吸収スペクトルを測定したところ、 $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ の1電子還元体である $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]$ 種が生成した。この化学種は窒素分子と反応し、窒素分子付加体である $[\text{Cp}_2\text{TiCl}(\text{N}_2)]$ を生成することがEPR測定によりわかった。さらにこの窒素付加単核種の電子状態について、DFT計算を用いて評価し考察した。

第3章では、イオン液体中において遷移金属錯体を触媒として用いた電気化学的還元法によるアンモニア合成について述べられている。電気化学セルは、プロトン交換膜と錯体触媒を含むイオン液体をコーティングしたガス拡散電極からなる構造であり、これを新規にデザインし作製した。電解条件でアンモニアの生成が確認されたが、その窒素原子が窒素分子由来であることを確認するために、 $^{15}\text{N}_2$ 同位体を用いて同様の反応を行った。EPR測定の結果、 $^{15}\text{N}$ 由来の超微細構造が確認できたことから窒素分子由来であることがわかった。

第4章では、2座ホスフィン配位子を支持配位子として用いた $\text{Mo}(\text{O})\text{-N}_2$ 錯体のイオン液体中における電気化学的酸化反応について述べられている。第3章では電気化学的アンモニア生成反応の中間体として窒素分子が配位した錯体種を確認したが、ここでは安定な $\text{Mo}(\text{O})\text{-N}_2$ 錯体を用いてイオン液体中での電気化学的酸化反応について検討している。またイオン液体の効果を検討するために有機溶媒中における反応についても同様に検討した。電解反応を実施しながら各種分光学的手法を用いて反応を追跡した結果、イオン液体中と有機溶媒中で異なる挙動を示した。その詳細についてDFTおよびTDDFT計算を用いて検討した。その結果、イオン液体中では単核 $\text{Mo}(\text{I})\text{-N}_2$ 種が安定に存在していることが示唆された半面、有機溶媒中ではさらに酸化が進行し、複核の $\text{Mo}(\text{II})\text{-N}_2\text{-Mo}(\text{II})$ 種の生成が示唆された。

第5章では、本論文内容を総括し、将来の指針を述べている。

以上のように、イオン液体を用いた電気化学的アンモニア生成反応に際し、自らその反応システムを開発するとともに、触媒分子と窒素分子との相互作用について各種分光学的手法並びにDFT等の計算化学を用いて明らかにした。近年化石燃料の代替エネルギーとして、また、医薬品をはじめとする各種材料の原料として注目されているアンモニアの低環境負荷条件下での生成手法は非常に重要な位置づけにあり、本研究は将来の科学技術の発展に寄与できると考えている。

これらは、3編の有審査論文（うち、第1著者3編）としてまとめられている。よって、本論文は、学位論文として十分価値あるものと認められる。