

なぜ窒素分子の水素化は難しいのか？

1. 窒素の固定化

アンモニアを空気中の窒素から作ろうという試みは多くの注目を集めてきた。現行では Haber-Bosch 法が商用に用いられていることは有名であるが、エネルギー効率が悪いことでも有名であり、それに代わる方法を開発する研究が昨今、肥料等としてだけでなく水素供給体としてのアンモニアの有用性の観点からもその開発熱を増してきている。

2. 窒素分子の水添とは

この記事の読者はすでに最新の窒素固定化のための種々の触媒の開発例¹⁾についてはよくご存知のことだと思われるのでその説明は割愛させていただくが、そのどれもがあたかも手術のように窒素分子の3重結合を徐々に解体していくことで、ambient もしくは比較的温和な反応条件で目的を達成しようとしていることもご存知のことかと思う。しかし、一番直接的な方法はやはり窒素分子を水添するというのではないかと思われるが、なぜこの反応がここまでのエネルギーを必要とするのかということは、誰もがまず直感的に“難しい反応”というイメージが浮かび、窒素分子の3重結合がとても強い結合であるから、という結論で終わると思われる。この発想に疑問を提示した論文²⁾が最近出たのでここで紹介したい。計算化学に基づく論文であるが、窒素分子とアルキンの水添でなにが違うのかを精査しており、結論として窒素分子の水添

自体はエネルギー的にはさほど難しくはなく、むしろ出来上がる生成物 (HN=NH) の不安定性がその反応を熱力学的に不利にしている、というものである。おそらくはその道の専門家の方には既知の論文であろうが、そして、この化合物の次の水添生成物はヒドラジンであり、そもそもヒドラジン自体は金属種の還元剤として用いられることから、その中間体の HN=NH 分子が不安定 (な還元剤?) であることは逆向きの流れで、ある意味“自明”なこととして理解されていた部分だとは思われるが、筆者はこの論文を読んで改めてこのことに思い至らされたとともに、重要な反応のこのような基礎的な箇所が現在において1論文として成立し得たことへの驚きが強かったことからここであえて取りあげさせていただいた。では貴金属触媒にはこの反応はもう無理なのか?とも思われるが、Pd/C を電極に用いることで窒素からアンモニアへの効率的変換が可能になるかとも思われる論文³⁾も出てきており、今後の発展が期待されている。

索引

- 1) Review: N. Stucke *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.* 1337-1355 (2018) など
- 2) W. T. Borden, *J. Phys. Chem. A* 1140-1144, 121, (2017)
- 3) J. Wang *et al.*, *Nat. Chem.* 9, 1-7 (2018)

文責 エボニックジャパン (株) 今尾 太輔