

戦略的創造研究推進事業 C R E S T  
研究領域「再生可能エネルギーからのエネルギー  
キャリアの製造とその利用のための革新的基盤技術  
の創出」

研究課題「分子触媒を利用した革新的アンモニア  
合成及び関連反応の開発」

## 研究終了報告書

研究期間 2015年10月～2021年3月  
(新型コロナウイルス感染症の影響を受け2021年9月まで延長)

研究代表者：西林仁昭  
(国立大学法人 東京大学  
大学院工学系研究科・教授)

## § 1 研究実施の概要

### (1) 実施概要

本研究ではアンモニアをエネルギーキャリアとして利用する「窒素社会」の実現を最終目標として、これまで達成されていない画期的なアンモニア合成法及び関連反応の開発に取り組んだ。研究開始当初は、以下の3つの研究目標を中心的な研究課題として設定した。

研究目標①：実用化を見据えた高効率なアンモニア合成法の開発

研究目標②：空気、水、太陽光からのアンモニア合成法の開発

研究目標③：アンモニア合成を指向した水素分解反応の開発

研究代表者が率いる分子触媒グループ（東京大学・西林グループ）が中心となり、上記の研究目標に取り組んだ。特に研究目標①および研究目標②に関しては、窒素固定酵素ニトロゲナーゼが示すアンモニア合成の活性に匹敵する極めて高活性な触媒能を示す新規なモリブデン錯体を触媒として用いたアンモニア合成反応を開発することに成功した。この開発に成功した新しいアンモニア合成法は、窒素ガスと水とを原料として利用する画期的なものである。

新しい触媒反応の開発には、理論化学的アプローチによる反応機構の解明に関する理論化学Ⅰグループ（九州大学・吉澤グループ）の貢献が無ければ達成できなかった。開発に成功した新しい反応経路を経由して進行する反応機構を解明する理論計算を行う過程で得られた知見を実験系にフィードバックすることでより効率的な反応系を開発することが可能となった。

窒素ガスと水から高効率でアンモニアが生成する反応系を可能にしたのは、反応中間体である窒素架橋2核錯体上での窒素-窒素三重結合の切断反応が起こり、対応する金属-窒素三重結合を有するニトリド錯体の生成が鍵段階である新しい反応機構である（マリアージュ機構）。しかし、反応性が高いために反応中間体の構造に関する情報を得ることは極めて困難であった。この反応中間体に関する情報を得ることに大きく貢献したのが、この様な観測を得意とする不均一系グループ（京都大学・山本グループ）であった。

開発に成功したアンモニア合成反応の実用化を見据えたスケールアップの検討に関しては、合成グループ（日産化学(株)・志賀グループ）が大きく貢献した。分子触媒グループが開発したPCP型ピンサー配位子とこれを有するモリブデン錯体のスケールアップ合成に成功すると共に、触媒的アンモニア合成反応についても段階的なスケールアップを行うことで、当初の目標を達成した。

本研究プロジェクトの後半で新しく参加したプロセスグループ（出光興産株式会社・靱津グループ）と共に、分子触媒グループ（東京大学・西林グループ）と合成グループ（日産化学(株)・志賀グループ）は電気化学的還元手法を利用した触媒的アンモニア合成反応の開発に挑戦し、興味深い予備的知見を得ることにそれぞれ成功した。

研究目標③に関しても、分子触媒グループ（東京大学・西林グループ）が水素分解反応に高活性を示す新規なルテニウム錯体の開発に成功すると共に、その詳細な反応機構の解明に成功した。本触媒反応の機構の解明には理論化学Ⅱグループ（東邦大学・坂田グループ）が大きく貢献した。

研究目標③に関連した研究課題ではあるが、当初計画では想定していなかったアンモニア分解反応の開発に分子触媒グループ（東京大学・西林グループ）が成功した。本反応は分子触媒を利用して常温以下の温和な反応条件下で進行する世界初の例である。本触媒反応の機構の解明についても、理論化学Ⅱグループ（東邦大学・坂田グループ）が大きく貢献した。

本研究プロジェクトで達成した一連の研究成果については、国内外の学会やシンポジウム等で積極的に口頭発表やポスター発表すると共に、国際的に高い評価を受けている専門誌上で論文として発表した。実用化に必要な新たな知見に関しては、合成グループ（日産化

学(株)・志賀グループ)が主導することにより、国内外で特許出願を行った。

以上の様に、本研究プロジェクトでは各グループがそれぞれの得意分野を生かしながら有機的に結びつくことで、顕著な研究成果を達成することができたと確信している。

新型コロナウイルス感染症の影響を受け6ヶ月間研究期間を延長し、以下の項目について検討を行った。その結果各項目について、興味深い知見を得ることに成功した。

1. 触媒的アンモニア生成反応における新しい反応機構(マリアーージュ機構)の鍵中間体であるPCP型ピンサー配位子を持つモリブデン-ニトリド錯体の単離に成功すると共に、実験及び理論化学の両面から詳細な反応性について検討を行い、今後の研究展開に必要で重要な知見を得ることに成功した。

2. 窒素ガスと水からの高効率なアンモニア合成反応の実現に極めて重要な役割を果たしている二ヨウ化サマリウム-水錯体の構造と反応性について、実験及び理論化学の両面から詳細な検討を行い、興味深い知見を得ることに成功した。

3. 開発に成功した分子触媒を用いた電気化学的還元手法を利用した触媒的アンモニア合成反応について詳細な検討を行い、高いファラデー効率で進行する反応系の開発に成功した。また、更に解決すべき問題点を明らかにすることに成功した。一連の新しく得られた知見は今後の研究展開に必要で重要なものである。

4. アンモニア分解反応については、詳細な理論計算を行うことで、従来とは異なる反応経路で進行する新しい反応機構を明らかにすることに成功した。

## (2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1.

概要:

ピロール骨格を持つアニオン性PNP型ピンサー配位子を有する鉄窒素錯体を新しく設計・合成し、これが触媒的窒素固定反応における有効な触媒として働くことを明らかにした(Nature Communications誌、2016年)。興味深いことに、アンモニアとヒドラジンの混合物が生成物として得られた。アンモニアとヒドラジンの生成比は反応溶媒の種類に依存した。分子触媒を用いた窒素固定反応で、窒素ガスからヒドラジンが触媒的に生成した世界で初めての例である。本研究成果は、窒素固定酵素ニトロゲナーゼの機構解明に繋がる重要な知見である。

2.

概要:

N-ヘテロサイクリックカルベン骨格を含むPCP型ピンサー配位子を持つ窒素架橋二核モリブデン錯体が常温常圧の温和な反応条件下で進行する触媒的アンモニア生成反応において極めて有効な触媒として働くことを明らかにした(Nature Communications誌、2017年)。更にこの開発に成功したPCP型ピンサー配位子を持つモリブデン錯体の存在下、ヨウ化サマリウムと水を還元剤とプロトン化試薬として組み合わせる新しい反応系で触媒的アンモニア生成反応を行うと、窒素固定酵素ニトロゲナーゼに匹敵する極めて高い触媒活性を示すことを明らかにした(Nature誌、2019年)。本研究成果は国内外で追従を許さない極めて独創的なものとして高く評価されている。

3.

概要:

酸化剤と塩基を組み合わせた反応系を用いることで、ルテニウム錯体がアンモニアの触媒的酸化反応において有効な触媒として働くことを明らかにした(Nature Chemistry誌、2019年)。実験および理論計算の手法により詳細な反応機構について検討を行い、ルテ

ニウム-窒素三重結合を有するニトリド錯体の二核化反応によって窒素分子が生成していることを提唱した。酸化剤の代わりに電気化学的酸化反応を用いた条件下、室温でアンモニアの触媒的な酸化反応が進行することが明らかとなった。

#### < 科学技術イノベーションに大きく寄与する成果 >

##### 1.

###### 概要：

ヨウ化サマリウムと水を利用した触媒的アンモニア生成反応の研究成果は、その極めて高活性な触媒能を踏まえると、実用化が可能なるものと評価できる (Nature 誌、2019 年、PCT 特許申請済)。特に、安価で入手容易な水が利用できたことは学術的のみならず、実用化を見据えても大きな前進である。空気と水からアンモニアが合成可能な画期的な反応開発の手掛かりに成り得る極めて興味深い成果である。

##### 2.

###### 概要：

触媒的アンモニア分解反応の研究成果は、アンモニアに蓄えられた化学エネルギーを直接的に電気エネルギーへ変換する反応であり、アンモニア社会の実現において重要な発見である (Nature Chemistry 誌、2019 年、PCT 特許申請済)。加えて、アンモニアの酸化反応は脱窒 (アンモニアを分解する反応) による富栄養化などの環境汚染の改善や、人類の生命維持活動および文明活動に必須なアンモニア合成反応である従来のハーバー・ボッシュ法 (窒素ガスと水素ガスからアンモニアを合成) の逆反応のモデル反応としても有用である。

#### < 代表的な論文 >

##### 1.

Shogo Kuriyama, Kazuya Arashiba, Kazunari Nakajima, Yuki Matsuo, Hiromasa Tanaka, Kazuyuki Ishii, Kazunari Yoshizawa, and Yoshiaki Nishibayashi  
Catalytic Transformation of Dinitrogen into Ammonia and Hydrazine by Iron-Dinitrogen Complexes Bearing Pincer Ligand  
Nature Communications, vol. 7, 12181, 2016 (DOI: 10.1038/ncomms12181).

###### 概要：

ピロール骨格を持つアニオン性 PNP 型ピンサー配位子を有する鉄窒素錯体を新しく設計・合成し、これが触媒的窒素固定反応における有効な触媒として働くことを明らかにした。興味深いことに、アンモニアとヒドラジンの混合物が生成物として得られた。アンモニアとヒドラジンの生成比は反応溶媒の種類に依存した。分子触媒を用いた窒素固定反応で、窒素ガスからヒドラジンが触媒的に生成した世界で初めての例である。本研究成果は、窒素固定酵素ニトロゲナーゼの機構解明に繋がる重要な知見である。

##### 2.

Yuya Ashida, Kazuya Arashiba, Kazunari Nakajima and Yoshiaki Nishibayashi,  
“Molybdenum-Catalyzed Ammonia Production with Samarium Diiodide and Alcohols or Water”, Nature, vol. 568, pp. 536-540, 2019.

###### 概要：

触媒量のピンサー配位子を持つモリブデン錯体存在下、常温常圧の極めて温和な反応条件下で二ヨウ化サマリウムを還元剤として利用すると、窒素分子と水からアンモニアを効率的に合成することを明らかにした。触媒当たりのアンモニア生成量は 4000 当量以上、1 分間当たりのアンモニア生成量は 100 当量を超える値を示した。反応速度は窒素固定酵素ニトロゲナーゼと同等以上の数値を示した。

3.

Kazunari Nakajima, Hiroki Toda, Ken Sakata, and Yoshiaki Nishibayashi, "Ruthenium-Catalysed Oxidative Conversion of Ammonia into Dinitrogen", *Nature Chemistry*, vol. 11, pp.702-709, 2019.

概要：

触媒量のピピリジン配位子を持つルテニウム錯体存在下、常温以下の温和な反応条件下で酸化剤と塩基を利用することで、アンモニアが窒素分子とプロトンと電子へ変換される触媒的アンモニア酸化反応が効率的に進行することを明らかにした。酸化剤の代わりに電気化学的酸化反応条件下で反応を行った場合にも、速やかに触媒的アンモニア酸化反応が進行することも確認している。本反応は分子触媒を利用してアンモニア分解反応が効率的に進行した世界初の例である。

## § 2 研究実施体制

### (1) 研究チームの体制について

#### (1) 分子触媒グループ

① 研究代表者：西林 仁昭 (東京大学大学院工学系研究科・教授)

② 研究項目

- ・分子触媒を用いたアンモニア合成反応の開発

#### (2) 理論化学Ⅰグループ

① 主たる共同研究者：吉澤 一成 (九州大学先導物質化学研究所・教授)

② 研究項目

- ・理論化学によるアンモニア合成反応に関する研究

#### (3) 不均一触媒グループ

① 主たる共同研究者：山本 旭 (京都大学大学院人間・環境学研究科・助教)

② 研究項目

- ・不均一系触媒を用いたアンモニア合成に関する研究

#### (4) 理論化学Ⅱグループ

① 主たる共同研究者：坂田 健 (東邦大学・薬学部・教授)

② 研究項目

- ・理論化学による水素分解反応に関する研究

#### (5) 合成グループ

① 主たる共同研究者：志賀 紀仁 (日産化学株式会社・材料科学研究所・主席研究員)

② 研究項目

- ・アンモニア合成の実用化に関する研究

#### (6) プロセスグループ

① 主たる共同研究者：靱津 典夫 (出光興産株式会社・次世代技術研究所・主幹研究員)

② 研究項目

- ・アンモニア合成のプロセス開発に関する研究

### (2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

国内外の当該分野の研究者と国内外で開催される学会やシンポジウム等で情報交換を行えるネットワークを構築することに成功した。国内の企業に所属する研究者とも国内外で開催される学会やシンポジウム等で情報交換を行えるネットワークの構築にも成功した。