

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料
〔令和4（2022）年度 中間評価用〕

令和4年3月31日現在

研究期間：2020年度～2024年度
研究課題番号：20H05671
研究課題名：超触媒を利用した窒素分子からの革新的分子変換反応の開発
研究代表者氏名（ローマ字）：西林 仁昭（NISHIBAYASHI Yoshiaki）
所属研究機関・部局・職：東京大学・大学院工学系研究科・教授
研究者番号：40282579

研究の概要：

これまでに達成した一連の研究成果を踏まえて、ハーバー・ボッシュ法に代わる実用的な次世代型アンモニア合成法として適用可能な従来の触媒能を凌駕する超触媒と反応系の開発を行うことが本研究の主目的である。同時に、アンモニアからエネルギーを取り出す方法の開発に該当するアンモニアの触媒的分解反応の開発にも取り組む。

研究分野：無機・錯体化学関連

キーワード：窒素分子、アンモニア、分子触媒、分子変換反応、窒素固定、モリブデン、ルテニウム、理論計算

1. 研究開始当初の背景

本研究代表者は、これまでの過去約15年間に渡り取り組んできた触媒的窒素固定反応の開発に関する研究の集大成として、常温常圧の極めて温和な反応条件下で、窒素ガスから水をプロトン源に用いて触媒的にアンモニアを高効率に合成する手法の開発に最近に成功した（Nishibayashi et al., *Nature*, 2019）。開発に成功したアンモニア合成反応の研究結果と関連して、アンモニアを利用する新局面である「アンモニアをエネルギーキャリア」として利用する方法の開発が求められている。この研究背景を踏まえて、アンモニアからエネルギーを取り出す方法であるアンモニアの触媒的分解反応の開発にごく最近に成功した（Nishibayashi, et al., *Nature Chemistry*, 2019）。得られる研究成果は、錯体化学や触媒化学などの直接関連する研究分野に対して大きなブレークスルーを与えることはもちろん、関連する幅広い研究分野にも大きなインパクトを与えることが予想される。また、次世代型アンモニア合成法の実現できれば、学術的な成果に留まらず、工業的にも画期的な手法の開発となり、歴史に残る偉業と成り得る。その波及効果は国内に留まらず、世界的に見ても極めて大きい。

2. 研究の目的

上記「1. 研究開始当初の背景」でも説明した様に、本申請者が所属する研究グループが達成しているこれまでに達成した一連の研究成果を踏まえて、ハーバー・ボッシュ法に代わる実用的な次世代型アンモニア合成法として適用可能な従来の触媒能を凌駕する超触媒と反応系の開発を行うことが本研究の主目的である。主目的と平行して、当研究室の研究成果である触媒的アンモニア合成反応の開発成果を踏まえて、アンモニアを利用する新局面である「アンモニアをエネルギーキャリア」として利用する方法の開発が求められており、アンモニアからエネルギーを取り出す方法の開発に該当するアンモニアの触媒的分解反応の開発にも取り組む。

3. 研究の方法

本研究は3つの研究課題に分けて実施する。

研究課題1：従来の触媒能を凌駕し実用化可能な超触媒の開発

研究課題2：実用化可能な触媒的アンモニア合成反応系の開発

研究課題3：アンモニアの触媒的分解反応の開発

本研究課題の実験等は西林研究室（東京大学）で行う。学部生及び大学院13名に加えて、特任主幹研究員（准教授相当）1名、特任講師1名、助教2名の当該研究に関して経験豊富なスタッフが合計17名在籍している。錯体合成や触媒反応の実施に関しても必要な設備が十分に整っている研究環境を有している。実験だけでなく、触媒的アンモニア合成反応の反応機構の解明を目的とする理論計算に関しては九州大学吉澤研究室と、また、触媒的アンモニア分解反応を含むルテニウム触媒を利用した分子変換反応の反応機構の解明を目的とする理論計算に関しては東邦大学坂田研究室と、それぞれ共同研究を既に約10年間に渡り実施しており、相当の研究成果も達成してきた。両研究室で開発に成功した触媒反応の反応機構について、理論計算を行い、その結果を当研究室で行う実験にフィードバックすることで協奏的な研究の進展を目指す。

4. これまでの成果

本研究課題で達成した研究成果について、研究課題毎に抜粋して挙げる。

研究課題1：従来の触媒能を凌駕し実用化可能な超触媒の開発

理論計算で得られた成果を実験系にフィードバックすることで、典型的なトリフルオロメチル基 (CF₃ 基) を持つ PCP 型ピンサー配位子を有するモリブデン錯体を設計・合成した。対応するモリブデン錯体の触媒能を詳細に検討したところ、置換基を持たない PCP 型ピンサー配位子を持つモリブデン錯体の触媒能と比べて、一桁以上高い触媒活性 (触媒当たりアンモニア生成量は 60000 当量に到達) を達成すると共に、反応速度も 7 倍程度にまで飛躍的に向上する (1 分間当たりのアンモニア生成量は 800 当量に到達) ことを明らかにした。達成した触媒活性は研究代表者らが過去に報告した世界最高値を更に大きく凌駕するものである。

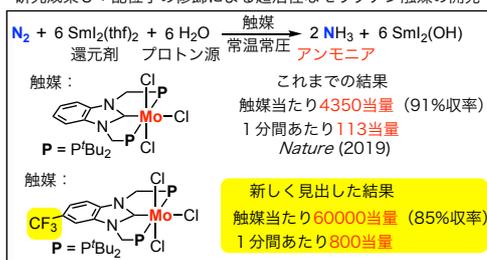
また、モリブデン以外の遷移金属を用いた触媒の窒素固定反応にも大きな進展が見られた。特に、モリブデンと同族のクロム錯体やモリブデンの隣族のレニウム錯体が触媒的アンモニアおよびヒドラジン生成反応において有効な触媒として働くことを明らかにした。両反応ともに世界初の成功例である。

既に触媒能を有している鉄窒素錯体については、ベンゼン骨格を含む PCP 型ピンサー配位子を持つ鉄窒素錯体を新規に設計・合成した。詳細に反応条件を検討することで、触媒当たり 400 当量のアンモニアとヒドラジンの混合物が触媒的に得られることを明らかにした。現時点では、この新規な鉄窒素錯体が示す触媒能は、モリブデン以外では、最も高い触媒活性である

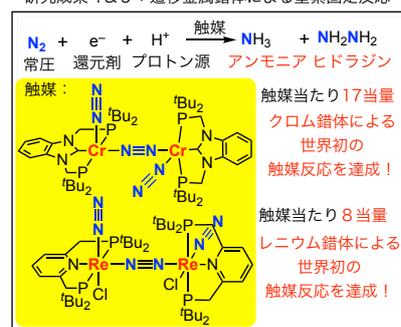
研究課題3：アンモニアの触媒的分解反応の開発

既に開発済のルテニウム錯体の軸配位子について詳細な検討を行ったところ、ピリジン誘導体の代わりにフラタジンをを用いた場合に、従来の触媒能を大きく凌駕する触媒当たり 260 当量の窒素ガスの発生が確認された。また、ファラデー効率も 90%以上と非常に高い効率を達成している。本研究成果は、近年に世界的に極めて活発な検討が行われている分子触媒として用いた触媒的アンモニア分解反応の報告の中でも、世界最高値を達成したものである。

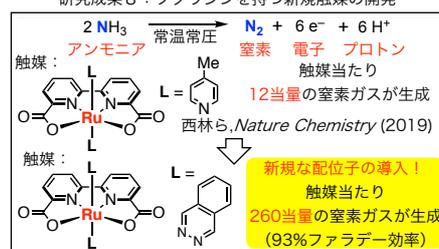
研究成果3：配位子の修飾による超活性なモリブデン触媒の開発



研究成果4&5：遷移金属錯体による窒素固定反応



研究成果8：フラタジンをもち新規触媒の開発



5. 今後の計画

達成した研究成果を踏まえて、当初の研究計画に従って、3つの研究課題について、引き続き研究展開を行う。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

1. 発表論文 原著論文 (14 報) と総説 (4 報) と著書 (5 報) : 代表例として論文 5 報を挙げる。

(1) Catalytic Reduction of Dinitrogen to Ammonia and Hydrazine Using Iron–Dinitrogen Complexes Bearing Anionic Benzene-Based PCP-type Pincer Ligands, S. Kuriyama, T. Kato, H. Tanaka, A. Konomi, K. Yoshizawa*, and Y. Nishibayashi*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **95**, in press (2022). [Highlighted at Cover Picture] [BCSJ Award] (2) Catalytic Reduction of Dinitrogen into Ammonia and Hydrazine Using Chromium Complexes Bearing PCP-Type Pincer Ligand, Y. Ashida, A. Egi, K. Arashiba, H. Tanaka, T. Mitsumoto, S. Kuriyama, K. Yoshizawa*, and Y. Nishibayashi*, *Chem. Eur. J.*, **28**, in press (2022). [Highlighted at Cover Picture] (3) Ammonia Formation Catalyzed by Dinitrogen-Bridged Dirhenium Complex Bearing PNP-Pincer Ligands under Mild Reaction Conditions, F. Meng, S. Kuriyama, H. Tanaka, A. Egi, K. Yoshizawa*, and Y. Nishibayashi*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60**, 13906-13912 (2021). (4) Manganese-Catalyzed Ammonia Oxidation into Dinitrogen, H. Toda, K. Kuroki, R. Kanega, S. Kuriyama, K. Nakajima, Y. Himeda, K. Sakata*, and Y. Nishibayashi*, *ChemPlusChem*, **86**, 1511-1516 (2021). [Highlighted at Cover Picture] (5) Comprehensive Insights into Synthetic Nitrogen Fixation Assisted by Molecular Catalysts under Ambient or Mild Conditions, Y. Tanabe and Y. Nishibayashi*, *Chem. Soc. Rev.*, **50**, 5201-5242 (2021).

2. 招待・依頼講演 (11 件) 3. 学会発表 口頭発表 (31 件) とポスター発表 (10 件)

4. 知財出願 国内出願 (11 件) と PCT 出願 (11 件)

5. 受賞 (12 件) 日本化学会 学術賞 (2021 年 3 月)、BCSJ 賞 (2022 年 3 月) など

6. 新聞報道や研究紹介 新聞 (3 件) と専門雑誌 (2 件) とニュース報道 (1 件)

7. ホームページ等

東京大学 大学院工学系研究科応用化学専攻西林研究室: <http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/nishiba/>