

文部科学省科学研究費助成事業「学術変革領域研究（A）」
2023～2028年度

2025
Mar.

News Letter

17

炭素資源変換を革新する グリーン触媒科学

領域略称名「グリーン触媒科学」 領域番号 23A206 <https://greencatalysis.jp/>

● 研究紹介

プロトン共役電子移動を鍵とする
グリーンアンモニア合成反応の開発

東京大学大学院工学系研究科・教授
A01班 西林 仁昭

● トピックス

活動・業績・報道などの紹介



Green Catalysis



研究紹介

「プロトン共役電子移動を鍵とするグリーンアンモニア合成反応の開発」

東京大学大学院工学系研究科・教授
A01 西林 仁昭

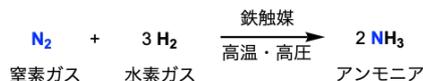
ynishiba@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

1. はじめに

アンモニアは、肥料や医薬品に代表される含窒素化合物の原料として用いられると共に、近年では二酸化炭素を排出しないエネルギー及び水素キャリアとして注目されている。工業的な合成法としてハーバー・ボッシュ法が知られており、本方法を用いることにより鉄系触媒を用いた高温高压の極めて厳しい反応条件下で、窒素と水素とからアンモニアが合成されている (図 1a)。更に、原料の水素は、莫大な量の石油・石炭・天然ガスなどの化石燃料を用いて相当量の二酸化炭素の発生を伴いながら合成することが必要である。それ故、常温常圧の極めて温和な反応条件下で進行し、水素を反応剤として用いない次世代型アンモニア合成法の開発が求められている。

当研究室では、窒素錯体及びその前駆体を分子触媒として用い、常温常圧の反応条件下で、窒素分子から触媒的にアンモニアを合成する反応の開発に成功してきた。特に、当研究室で開発に成功した PCP 型ピンスー配位子を有するモリブデン錯体を利用し、ヨウ化サマリウム(SmI₂)を還元剤、水やアルコールをプロトン源として用いることで、窒素分子をアンモニアへと触媒的に変換する窒素固定法の開発を達成してきた(図 1b)^[1,2]。本反応は極めて高活性及び高効率で進行するアンモニア合成法であることに加え、地球上に豊富に存在し、安価で入手容易な水をプロ

a) 工業的なアンモニア合成法 (ハーバー・ボッシュ法)

b) モリブデン錯体 (分子触媒) による有機溶媒中でのアンモニア合成法
(Ref. *Nature* 2019, 568, 536; *Nature Synthesis* 2023, 2, 635.)

c) 本研究: モリブデン錯体 (分子触媒) による有機溶媒を用いないアンモニア合成法

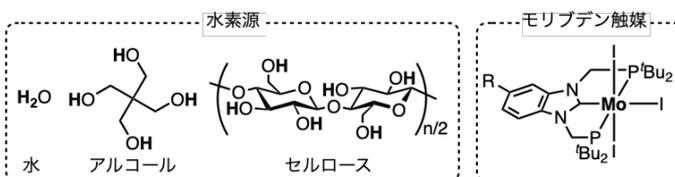
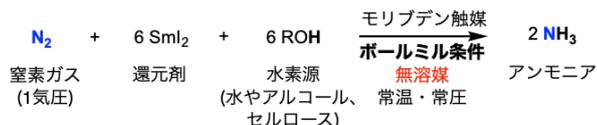


図 1. 従来法と本研究で開発したアンモニア合成法

トン源として利用することを実現した反応系である。しかし、本反応系は有機溶媒を用いる必要がある均一系触媒反応であり、実用化の実現には、高価かつ毒性のある有機溶媒の大量使用を回避する必要がある。

2. これまでの研究成果

上記で指摘した問題を解決するために、近年様々な反応系に適用が報告されているボールミルを用いたメカノケミカル反応に着目した(図2)。メカノケミカル反応とは、超音波照射や粉碎など外部からの機械的刺激に

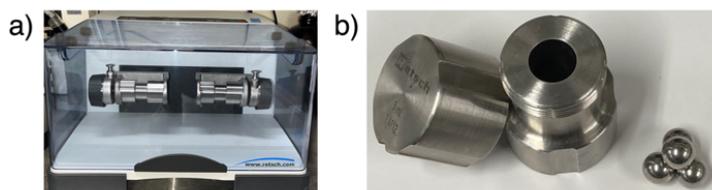


図2. 本反応で使用したメカノケミカル反応装置
a) Retsch社製市販のボールミル装置.
b) 実際に使用したステンレス製のボールと反応容器.
反応容器の内部にボールと窒素ガス、試薬、触媒を入れ、反応装置にセットし、左右に30 Hzで振動させて反応を行う。

より促進される反応全般のことを示している。特に、ボールミルを用いたメカノケミカル反応は、機械的な激しい攪拌が反応系に加わることにより、溶媒に不溶な反応剤を用いた場合にも無溶媒の反応条件で高効率に反応が進行するなどの特徴を有している。これまでに達成されているメカノケミカル反応では、固体形状の試薬同士の固相のみで起こるものがほとんどであり、水素ガスなどの気体を反応剤として用いる反応系で適用可能であることを示した例は限られたものに留まっていた。

この様な研究背景を踏まえ、既に開発に成功しているPCP型ピンサー配位子を有するモリブデン錯体を用いて、ボールミル反応条件下で窒素分子からアンモニアを合成する触媒反応が進行するか検証を行った。詳細な検討の結果、有機溶媒を全く用いないメカノケミカル反応条件を用いた場合にも、常圧の窒素ガスが、還元剤で固体であるSmI₂およびプロトン源で固体または液体である水やアルコールと反応し、極めて高い収率でアンモニアが触媒的に合成可能であることを明らかにした(モリブデン原子あたり最大で860当量)(図1c)。これは、分子触媒を用いた触媒的アンモニア合成反応を、溶媒を全く使わないメカノケミカル反応条件下で実現した世界初の例となった^[3]。特に、有機溶媒にほとんど溶けないため、従来法である有機溶媒を用いた均一系の反応条件下においては用いることはできなかった、豊富に存在する資源であり植物や紙の主要な成分でもあるセルロースをプロトン源として適用可能であることは面白い現象である。

常温常圧の極めて温和な反応条件下、大量の有機溶媒を全く使用せずに、窒素分子から触媒的にアンモニアを合成できることを実現した。分子触媒を用いた触媒的窒素固定反応が、従来の溶媒を用いた均一系反応系から、溶媒を全く用いない気体-固体相間で起こる不均一反応系へと展開できたことは極めて興味深い。

3. 参考文献

- [1] A recent review, see: Tanabe, Y.; Nishibayashi, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202406404.
[2] (a) Ashida, Y.; Arashiba, K.; Nakajima, K.; Nishibayashi, Y. *Nature* **2019**, *568*, 536. (b) Ashida, Y.; Mizushima, T.; Arashiba, K.; Egi, A.; Tanaka, H.; Yoshizawa, K.; Nishibayashi, Y. *Nat. Synth.* **2023**, *2*, 635.
[3] Suginome, S.; Murota, K.; Yamamoto, A.; Yoshida, H.; Nishibayashi, Y. *Nat. Synth.* **2025**, *4*, 243.



トピックス

業績・報道・活動などの紹介

【イベント開催案内】

・第3回公開シンポジウム

第3回公開シンポジウムを、令和7年5月29日(木)に北海道大学総合イノベーション創発機構(旧創成科学研究棟)にて開催します。領域ホームページ(<https://greencatalysis.jp/>)のEventより事前の参加登録をお願いいたします。

・第3回リトリート(非公開・領域関係者のみ)

第3回リトリートを、令和7年5月30日(金)、5月31日(土)に定山溪ホテル鹿の湯にて開催します。各班員の現在進行形の研究を共有して議論する場であり、本領域だからこそその協創研究を加速させる機会の一つと位置付けています。

【受賞】

・寺田眞浩教授(A02)が令和6年度科学技術分野の文部科学大臣表彰科学技術賞(研究部門)を受賞しました(2024年4月9日)

授与団体: 文部科学省

題目: 水素結合を戦略的相互作用とする有機分子触媒の開発研究

受賞名: 文部科学大臣表彰科学技術賞(研究部門)

https://www.mext.go.jp/b_menu/houdou/mext_01364.html

【プレスリリース】

・金(A01)グループの論文「Bimetallic synergy in supported Ni-Pd catalyst for selective hydrogenolysis of C-O bonds in epoxy resins」が、Nature Communications 誌にて公開されました。

論文はこちら

<https://www.nature.com/articles/s41467-025-56488-4>

プレスリリースはこちら

<https://www.t.u-tokyo.ac.jp/press/pr2025-02-07-001>

https://www.u-tokyo.ac.jp/focus/en/press/z0508_00384.html

・浅子(A02)グループの論文「Remote Hydrogen Bonding between Ligand and Substrate Accelerates C-H Bond Activation and Enables Switchable Site Selectivity」が、Angew. Chem. Int. Ed. 誌にて公開されました。

論文はこちら

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.202419144>

プレスリリース等はこちら

https://www.riken.jp/press/2025/20250123_1/index.html

<https://www.nikkan.co.jp/articles/view/00737958>

発行・企画編集 学術変革領域研究(A)「グリーン触媒科学」 <https://greencatalysis.jp/>
連絡先 領域代表 大井 貴史 (tooi@chembio.nagoya-u.ac.jp)