

*Precisely
Designed
Catalysts*

News Letter Vol. 41
May, 2019

高難度物質変換反応の開発を指向した 精密制御反応場の創出

目次：

(1) 研究紹介

- ・ 窒素ガスと水からの触媒的アンモニア合成法の開発

東京大学大学院工学系研究科・教授
A01 班 西林 仁昭

- ・ キラルπ-銅(II)触媒の開発

名古屋大学大学院工学研究科・教授
A04 班 石原 一彰

(2) トピックス

- ・ 論文表紙掲載
- ・ 新聞報道、記事掲載、ハイライト記事
- ・ 受賞
- ・ アウトリーチ活動

文部科学省科学研究費補助金
新学術領域研究（平成 27-31 年度）
領域略称名「精密制御反応場」
領域番号 2702

<http://precisely-designed-catalyst.jp/>



窒素ガスと水からの触媒的アンモニア合成法の開発



東京大学大学院工学系研究科・教授
A01 班 西林 仁昭
E-mail: ynishiba@sys.t.u-tokyo.ac.jp

1. 緒言

窒素はタンパク質や核酸などの生体分子に含まれる、生命にとって必須の元素の一つであるとともに、薬や化学工業製品などさまざまなものに含まれる重要な元素である。窒素ガスは大気中に約80%と大量に含まれているが、窒素ガスは非常に反応性が乏しく、直接窒素源として利用することができない。そのため窒素ガスを窒素源として利用するためには、まずアンモニアなど利用が容易な含窒素分子に変換した後に、窒素肥料や工業製品の原材料として用いる必要がある。現在、アンモニアはハーバー・ボッシュ法と呼ばれる手法により工業的に合成されている。この手法は、鉄系触媒を用いて高温・高圧の過酷な反応条件で窒素ガスと水素ガスからアンモニアを合成するものである。ここで使用される水素ガスは化石燃料由来であり、その製造に多くのエネルギーを消費している。実際に、世界の年間エネルギー消費量の1~2%がハーバー・ボッシュ法に使用されているとの統計データがある。また、水素ガス製造では、温室効果ガスである二酸化炭素が排出される点からも、持続可能な社会を構築する上で大きな障害となる。そのため、水素ガスに代えて水などの豊富に存在し、安価で安全な水素源を利用して、温和な条件下でアンモニアを合成する次世代型のアンモニア合成方法の開発が望まれている。

一方で、自然界ではニトロゲナーゼと呼ばれる窒素固定酵素が常温・常圧という温和な反応条件下で、水由来の水素源を利用して窒素ガスをアンモニアへと変換していることが知られている。そのため、ニトロゲナーゼの活性中心を模倣した金属触媒を用い、温和な反応条件下で進行する窒素ガスの変換反応が研究されている¹⁾。ごく最近になり、モリブデンや鉄触媒を用いた窒素ガスからのアンモニア合成反応の開発がされている²⁾。これらの触媒的アンモニア生成反応では、強い還元力を持つ KC_8 や高価なコバルト化合物を還元剤として、高い酸性度を持つアミン等有機物の共役酸をプロトン源として利用する必要があった。実用性を見据えると、豊富に存在し、安価で安全な水などを反応試薬として利用した触媒的アンモニア生成反応の開発が求められていた。

2. 今回の結果

今回、本研究グループは、有機合成化学反応で広く用いられているヨウ化サマリウム(SmI_2)を還元剤として、アルコールや水をプロトン源として組み合わせた場合に、常温・常圧とい



う温和な反応条件下、これまで開発してきたモリブデン錯体を分子触媒として利用すると、極めて速やかに触媒的アンモニア生成反応が進行することを発見した³⁾。本反応では従来に比べ 10 倍の活性を示す触媒 1 分子当り 4000 分子以上のアンモニア合成を達成した。更に、アンモニアの合成速度も 1 分間に触媒 1 分子当り 120 分子のアンモニアと従来の反応系の 100 倍程度を達成した。このアンモニア合成速度は窒素固定酵素であるニトロゲナーゼに匹敵するものである。これらは、常温・常圧で進行する触媒的アンモニア合成における、現在の世界最高値である (Scheme 1)。

触媒的アンモニア合成反応での触媒活性種である窒素錯体などの低原子価遷移金属錯体はアルコールや水と容易に反応して、金属-酸素二重結合 (M=O) を有する対応するオキシ錯体が生成することが知られている。この生成したオキシ錯体から元の触媒活性種である窒素錯体への再生は難しく、窒素錯体とアルコールや水との組み合わせを触媒的アンモニア合成反応に利用することは極めて困難であった。本研究グループが開発に成功したヨウ化サマリウムを用いた反応系では、酸素親和性が高いサマリウム種が触媒活性種のオキシ化を抑制する役割を担っているものと思われる。

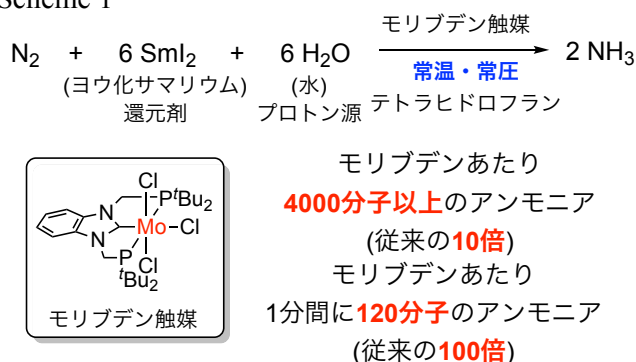
単独では還元力が低いヨウ化サマリウムと酸酸性度が低いアルコールや水とを組み合わせただけの場合のみ特異的に触媒反応が速やかに進行することから、プロトン共役電子移動 (PCET) という反応機構が本触媒反応に関与して重要な役割を果たしていると考えている。また、モリブデン錯体やヨウ化サマリウムがアルコールや水と反応して生成するサマリウム錯体の化学量論反応や反応速度論の結果からは、本研究グループが開発に成功した窒素-窒素三重結合 (N≡N) の切断反応を経由して進行する反応機構⁴⁾で進行していることが示唆されている。

本研究では、1) 常温・常圧という温和な反応条件下で、2) 水素源として水を利用してアンモニアを合成した。これらの研究成果は省エネルギーで二酸化炭素の排出量が少ない持続可能な次世代型のアンモニア合成を達成し、環境的にもクリーンな「アンモニア社会」の実現を推し進める上で重要な知見である⁵⁾。

3. 参考文献

- (1) Ed. Nishibayashi, Y. *Transition Metal-Dinitrogen Complexes: Preparation and Reactivity*, Wiley-VCH, Weinheim, 2019.
- (2) (a) Yandulov, D. V.; Schrock, R. R. *Science*, **2003**, *301*, 76. (b) Arashiba, K.; Miyake, Y.; Nishibayashi, Y. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 120. (c) Anderson, J. S.; Rittle, J. Peters, J. C. *Nature* **2013**, *501*, 84.
- (3) Ashida, Y.; Arashiba, K.; Nakajima, K.; Nishibayashi, Y. *Nature* **2019**, *568*, 536.
- (4) Arashiba, K.; Eizawa, A.; Tanaka, H.; Nakajima, K.; Yoshizawa, K.; Nishibayashi, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2017**, *90*, 1111.
- (5) Highlighted as News & Views in Nature; Bezdek, M. J.; Chirik, P. J. *Nature* **2019**, *568*, 464.

Scheme 1



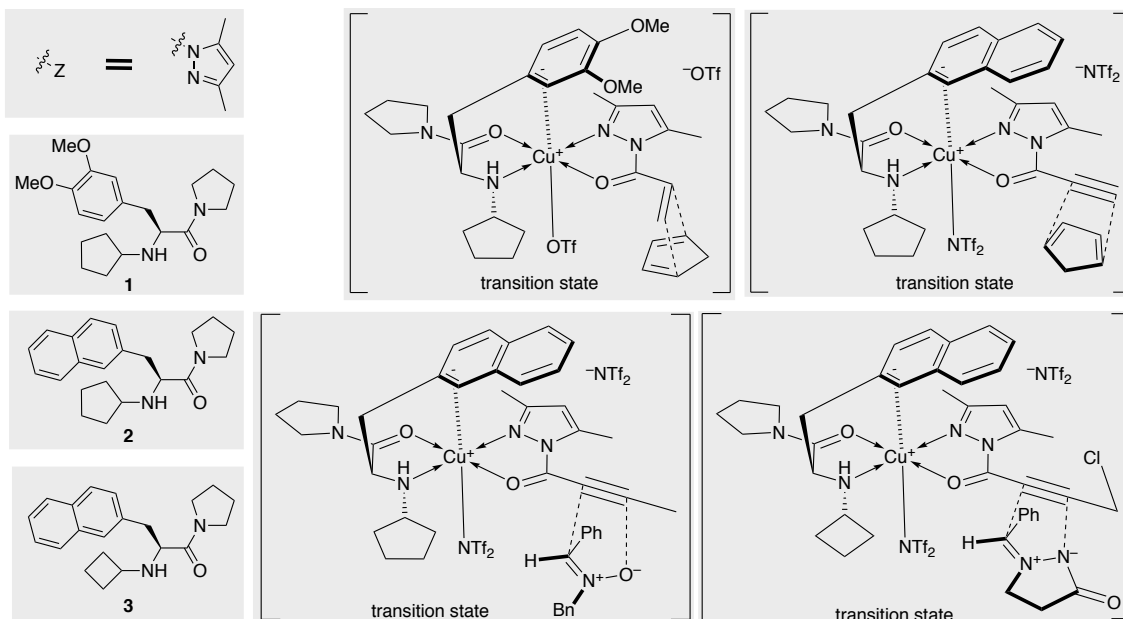
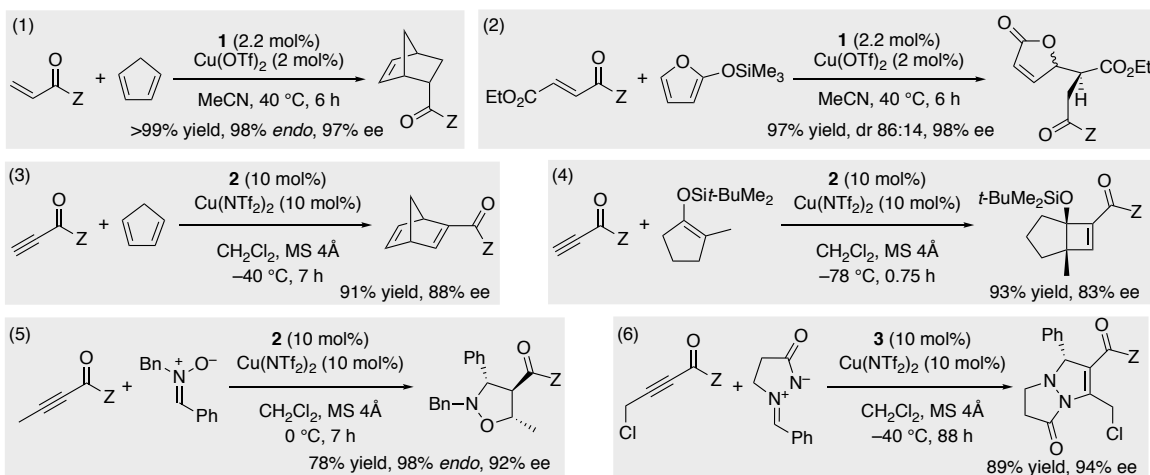


キラルπ-銅(II)触媒の開発

名古屋大学大学院工学研究科・教授
A04 班 石原 一彰
E-mail: ishihara@cc.nagoya-u.ac.jp

1. これまでの経緯

2006年に我々はL-フェニルアラニン由来のアミドとCu(OTf)₂から *in situ* で調製される配位錯体をキラル Lewis 酸触媒に用いたアクリル酸アミドのエナンチオ選択的 Diels-Alder 反応及び向山-Michael 付加反応を報告した^{1a}。この触媒設計ではキラル配位子の芳香環とCu(II)間のπ-Cu(II)相互作用が鍵であり、Cu(II)中心近傍に生じる不斉場によって高い不斉誘導が発現し

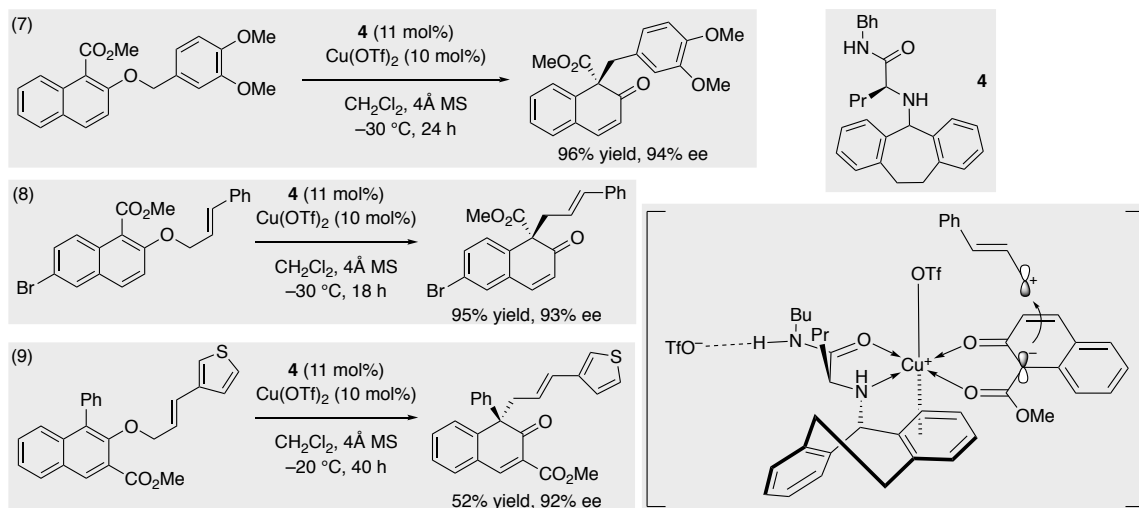




たと考えている。 π -Cu(II)相互作用については、結晶構造として確認された報告例に加え、溶液状態においても UV スペクトル分析などから確認された報告例がある。しかし、我々の触媒については理論計算化学によって確からしさを確認したものの^{1b}、実験的証拠は得られなかった。その後は、多くの成功例のあるアルケンへのエナンチオ選択的付加反応ではなく、アルキンへのエナンチオ選択的付加反応に展開することにした。後者は反応性が低く不斉誘導も難しいため、ほとんど未開拓であったことがその理由である。実際、 π -Cu(II)触媒を用いて、プロピロール酸アミドのエナンチオ選択的 Diels–Alder 及び[2+2]環化付加反応^{1c}、さらに[2+3]環化付加反応^{1de}について検討したところ、幸い、 π -Cu(II)触媒がこれらの反応に極めて有効であることがわかった。これらの研究を通し、 π -Cu(II)触媒についての化学的理解を深めることができた。すなわち、 π -Cu(II)相互作用は Cu(II)の Lewis 酸性を弱めるが、同時に、対アニオンが Cu(II)から遊離する分、Cu(II)の Lewis 酸性は強くなる。その結果、Cu(II)の Lewis 酸性は π -Cu(II)相互作用の有無によって大差はない。従って、強い π -Cu(II)相互作用に頼るのではなく、弱い π -Cu(II)相互作用とそのコンフォメーションに有利な立体効果を利用し、Cu(II)の Lewis 酸性を強めるのが触媒設計のコツである。触媒設計に π -Cu(II)相互作用を導入する最大の利点は、比較的簡単な配位子設計で高い不斉誘導が可能になる点にある。

2. 今回の研究成果

今回、新たに L-アミノ酸から誘導したキラル配位子 **4** と Cu(OTf)₂ との錯体の X 線結晶構造解析に成功し、 π -Cu(II)錯体であることを明らかにした。また、このものを触媒に β -ナフチルエーテルのエナンチオ選択的 1,3-転位反応を開発することができた。



4. 参考文献

- (1) a) Ishihara, K.; Fushimi, M. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1921–1924. b) Ishihara, K.; Fushimi, M.; Akakura, M. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1049–1055. c) Ishihara, K.; Fushimi, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7532–7533. d) Sakakura, A.; Hori, M.; Fushimi, M.; Ishihara, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15550–15552. e) Hori, M.; Sakakura, A.; Ishihara, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13198–13201.
(2) L. Yao, K. Ishihara, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 2259–2263.

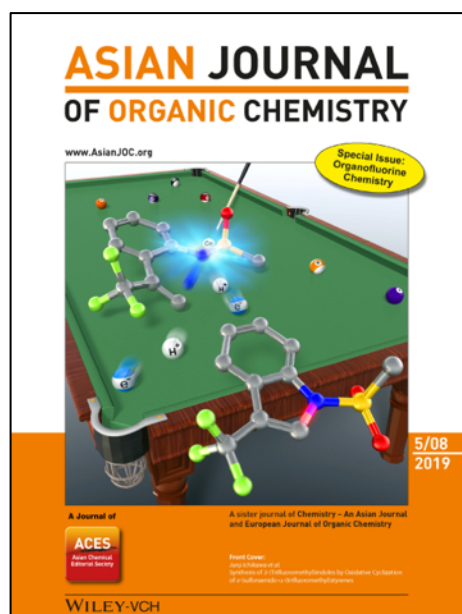
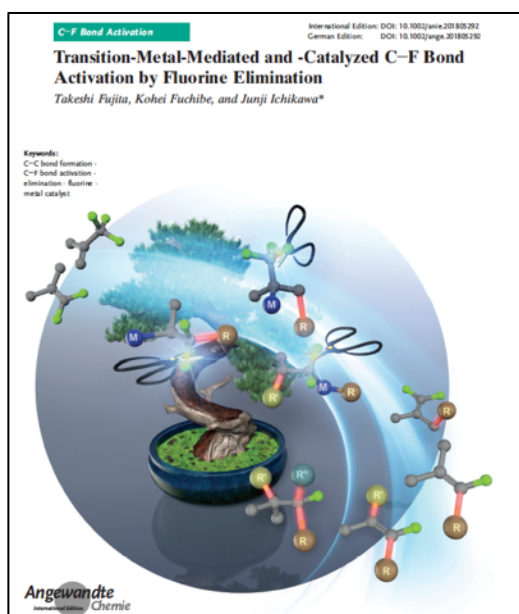


◆トピックス

【業績、報道、活動等の紹介】

論文表紙掲載：

- ・ 市川 淳士氏 (A01 班、筑波大数理物質系・教授) らの総説 (*Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58, 390-402) が Frontispiece に選ばれました。(上左図)
- ・ 市川 淳士氏 (A01 班、筑波大数理物質系・教授) らの論文 (*Asian J. Org. Chem.*, 2019, 8, 637-640) が Front Cover に選ばれました。(上右図)
- ・ 熊谷直哉氏 (A01 班、微化研・主任研究員) らの論文 (*Chem. Eur. J.*, 2019, 25, 4299-4304) が Front Cover に選ばれました。(下左図)
- ・ 熊谷直哉氏 (A01 班、微化研・主任研究員) らの論文 (*Chem. Eur. J.*, 2019, 25, 4648-4653) が Cover Feature に選ばれました。(下右図)





記事掲載：

・西林仁昭氏（A01 班、東大院工・教授）らの研究成果（*Nature*, 2019, 568, 536）がNHKニュース おはよう日本（2019年4月25日）「アンモニア新製造法開発 二酸化炭素排出を大幅に減 東大グループ」で紹介されました。[動画あり]

<https://www3.nhk.or.jp/news/html/20190425/k10011895601000.html>

・西林仁昭氏（A01 班、東大院工・教授）らの研究成果（*Nature*, 2019, 568, 536）が産経新聞（2019年4月25日）「アンモニア簡単な合成法 フラスコ使用 消費エネ少なく」、時事通信（2019年4月25日）「常温常圧でアンモニア=安価、高効率の新技术—東大」、朝日新聞（2019年4月25日）「水を使ってアンモニア合成 身近な原料 少ない環境負荷」、日刊工業新聞（2019年4月25日）「窒素ガス・水からアンモニア合成 高い活性・高速実現」、化学工業日報（2019年4月25日）「水と窒素でアンモニア 東大が日産化学と実用化へ」、読売新聞（2019年4月26日）「常温でアンモニア合成 水と窒素で、世界初」、日本経済新聞（2019年4月29日）「アンモニア合成安く効率的に」、科学新聞（2019年5月10日）「窒素ガスと水からアンモニア」で紹介されました。

アンモニア 簡単な合成法

東大チーム開発

フラスコ使用 消費エネ少なく

産経新聞

常温常圧でアンモニア=安価、高効率の新技术—東大

東大の西林仁昭教授と大学院生の戸田裕也さんらは、生物がアンモニア合成に使う酵素に着想。この酵素に含まれるモリブデンを使った触媒を開発した。さらに、有機合成化学で広く使われているヨウ化サマリウムを組み合わせると、常温常圧で窒素ガスと水の中の水素が効率的に反応し、アンモニアが生成される。

時事通信

水を使ってアンモニア合成

身近な原料 少ない環境負荷

東大チーム 世界初

朝日新聞

窒素ガス・水からアンモニア合成 高い活性・高速実現

生物内の酵素に着目

東大、常温・常圧下で新手法

日刊工業新聞

水と窒素でアンモニア

東大、日産化学と実用化へ

化学工業日報

常温でアンモニア合成

東大研究チーム 水と窒素で、世界初

読売新聞



日本経済新聞



科学新聞

- ・ 西林仁昭氏 (A01 班、東大院工・教授) らの研究成果 (*Nature*, 2019, 568, 536) がC&EN (2019年4月26日) 「Making ammonia with water and nitrogen」で紹介されました。

他にも下記の海外紹介記事で紹介されました。

UTokyo Focus - https://www.u-tokyo.ac.jp/focus/en/press/z0508_00041.html

EurekAlert - https://www.eurekalert.org/pub_releases/2019-04/uot-cca041519.php

Alpha Galileo - <https://www.alphagalileo.org/en-gb/Item-Display/ItemId/177880>

Science Translational Medicin (Derek Lowe's commentary, In the Pipeline)

- <https://blogs.sciencemag.org/pipeline/archives/2019/04/25/who-cares-about-making-ammonia-you-do>

Phys.org - <https://phys.org/news/2019-04-ammonia-production.html>

The Asahi Shimbun - <http://www.asahi.com/ajw/articles/AJ201904250064.html>

Science Daily - <https://www.sciencedaily.com/releases/2019/04/190424153632.htm>

Azocleantech.Com - <https://www.azocleantech.com/news.aspx?newsID=26253>

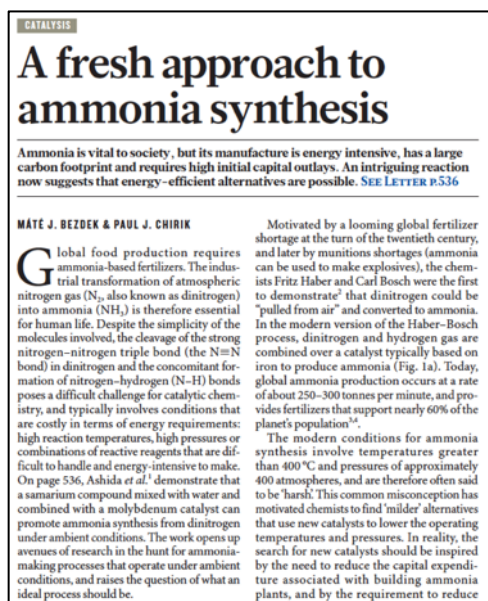
c2w.nl - <https://www.c2w.nl/nieuws/samarium-helpt-ammoniakproductie/item20578>

Asian Scientist Magazine - <https://www.asianscientist.com/2019/05/in-the-lab/swap-samarium-water-ammonia-production-japan-agriculture-fertilizer/>

学会、雑誌、ジャーナル等でのハイライト記事：

- ・ 西林仁昭氏 (A01 班、東大院工・教授) らの研究成果 (*Nature*, 2019, 568, 536) が *Nature* 誌に掲載され、Chirikらによる研究内容の解説記事「A fresh approach to ammonia synthesis」が *Nature* 誌の News & Views 欄で紹介されました (*Nature*, 2019, 568, 464)。

<https://www.nature.com/articles/d41586-019-01213-7>



受賞：

・ 網井秀樹氏（A01 班、群馬大院理工・教授）が第51回市村学術賞（貢献賞）を受賞しました。大学ならびに研究機関で行われた研究のうち、学術分野の進展に貢献し、実用化の可能性のある研究に功績のあった技術研究者またはグループに贈呈されるもので、4月12日に授賞式が開催されました。

http://www.sgkz.or.jp/prize/science/51/document_04.html

アウトリーチ活動：

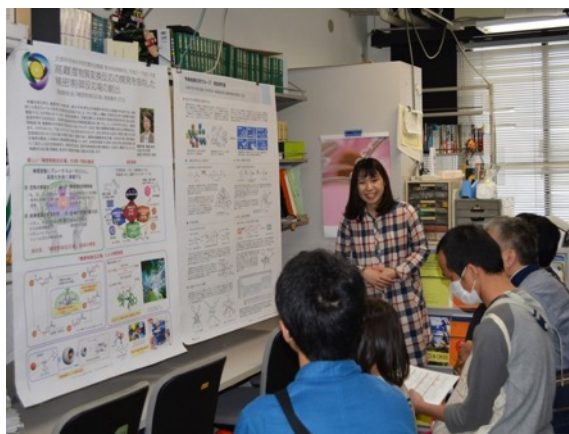
・ 真島和志氏（A04 班、阪大院基礎工・教授）がアウトリーチ活動の一環として、小中学生、高校生およびその保護者への研究紹介、本領域の活動説明、ならびに研究室見学を実施しました。

イベント名：研究室見学会

場所：大阪大学基礎工学部

開催日：2019年5月2日

参加人数：40名（5名 x8回実施）





・ 五月女宜裕氏（A02 班、理研・専任研究員）がアウトリーチ活動の一環として、高校生などへの研究紹介、本領域の活動説明、ならびに研究室見学を実施しました。

イベント名：理研一般公開

開催日：2018 年 4 月 20 日

場所：理化学研究所、和光事業所、物質科学研究棟

参加人数：400名（8時間実施で研究室見学をした人数；全体参加者は約8300名）



発行・企画編集	新学術領域研究「精密制御反応場」 http://precisely-designed-catalyst.jp/
連絡先	領域代表 真島 和志 (mashima@chem.es.osaka-u.ac.jp) 広報担当 松永 茂樹 (smatsuna@pharm.hokudai.ac.jp)