

最先端・次世代研究開発支援プログラム  
事後評価書

|            |                                              |
|------------|----------------------------------------------|
| 研究課題名      | アンモニアをエネルギー源として利用した低炭素社会を実現可能にする次世代型窒素固定法の開発 |
| 研究機関・部局・職名 | 東京大学・大学院工学系研究科・准教授                           |
| 氏名         | 西林 仁昭                                        |

## 【研究目的】

温和な反応条件下での空中窒素の触媒的な窒素固定法の開発は人類が達成すべき最重要研究課題の一つである。根粒バクテリアである窒素固定酵素ニトロゲナーゼが常温常圧で窒素分子をアンモニアに変換していることを考慮すると、決して達成不可能な研究課題ではない。しかし、現在まで多くの科学者がこの研究課題に取り組んできたが成功例はまだなく、課題達成には従来には見られない思い切った観点からの研究への取り組みが必要であると思われる。

工業的な窒素固定法として、高温高压の厳しい反応条件下で窒素と水素からアンモニアを得るハーバー・ボッシュ法が20世紀初頭に開発されて以来現在まで長年にわたり用いられている。しかし、これはエネルギー多消費型のプロセスであり、より効率的な窒素固定法の開発は化学が達成すべき最重要研究課題の一つである。本研究者は、独創的な着眼点からの錯体化学的アプローチにより化学者の長年の夢であった非常に温和な反応条件下でのアンモニア合成を達成している。これら達成してきた研究成果は、錯体化学・超分子化学のみならず、その周辺研究領域にも大きなインパクトを与える非常に先駆的でかつ独創的な研究成果（一部の研究成果は *Science* 誌や *Nature* 誌に解説記事として掲載されている）であり、基礎ならび応用化学の発展に大きく貢献するものとして、国の内外で高く評価されている。

これらの研究背景を踏まえて、昨今非常に興味深い反応性を達成しているピンサー型配位子を有するルテニウムに代表される後周期遷移金属錯体とは対照的に、ピンサー型配位子を有する前周期遷移金属錯体の反応性に関する研究は非常に遅れていることに着目し、新しくピンサー型配位子を有するモリブデン窒素錯体を分子設計し、その合成法を確立することに成功した。さらに、この新規に合成した窒素架橋二核モリブデン錯体が窒素ガスを触媒的にアンモニアへと変換する機能を有することを見出した。開発に成功した反応は、それまで唯一の成功例であったMITのSchrockらが開発に成功した反応系より触媒活性が高く、その展開が大いに期待できた。この様な予備的な知見を基に、ハーバー・ボッシュ法にとって代わる次世代型窒素固定法に関する基盤を支える学術的な知見を得ることを研究期間内に達成すべき目標として設定した。この次世代を担う窒素固定法を開発することができれば、アンモニアをエネルギー源として利用する低炭素社会を実現することが可能となる。最終的には、この技術の開発が現在の世界が抱えているエネルギーに関する諸問題を一挙に解決することができる考えた。

| 【総合評価】 |                |
|--------|----------------|
|        | 特に優れた成果が得られている |
| ○      | 優れた成果が得られている   |
|        | 一定の成果が得られている   |
|        | 十分な成果が得られていない  |

| 【所見】                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|
| ① 総合所見                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |  |
| <p>「アンモニアをエネルギー源とする」という表現は「新しい触媒」の開発を目的としていることから、平衡反応（アンモニアの生成および分解）の触媒による制御を指しているものと理解できる。すなわち、窒素を用いるアンモニア合成は平衡反応の一方方向であって、研究代表者の意図する所はそれだけには止まらず、その逆方向も含めた壮大なものである。</p> <p>分子触媒を用いた触媒的アンモニア合成反応の成功例は、本研究課題で達成された例を含めても、世界で僅か3例である。その3例の中でも、本研究課題で開発に成功した反応系は、最も触媒活性が高いだけでなく、反応中間体である鍵錯体の単離を含めて詳細な触媒反応の反応機構の解明に成功している。反応機構解明で得た知見を踏まえて、配位子を修飾することで飛躍的な触媒活性の向上にも成功している。これらは学術的な見地からは革新的な研究成果である。本研究者は当該分野の発展に大きく貢献すると共に、該当分野の世界最先端を走っていると言っても過言ではない。達成した研究成果が評価され、多くの受賞に繋がった。</p> <p>本研究課題で達成した研究成果は、極めて学術的なものであり、現在の社会的及び経済的な課題の解決に直結するものではない。しかし、見出した知見は、将来の基盤技術の確立に大きく貢献する。このような基盤技術の開発に関する研究成果が、将来的には根本的な問題解決に繋がり、エネルギー多消費型プロセスであるハーバー・ボッシュ法に代わる次世代型アンモニア合成法の開発が実現可能になる。その結果が、アンモニアをエネルギーキャリア及び水素キャリアとして利用する「アンモニア社会」の実現に大きな貢献になる。</p> <p>研究経費の使用は、適切であった。指摘事項への対応は適切であった。</p> <p>仕上げた仕事については積極的にレベルの高い論文誌に投稿あるいは発表している。「解説」など化学者向けの情報はこまめに発信している。知的財産権の獲得にも積極的であった。</p> <p>国民との科学技術対話が適切に実施された。高校生向けの授業を行った。「国民との科学・技術対話」としてポスター展示など、活発に行った。</p> |  |

## ② 目的の達成状況

・所期の目的が

(全て達成された ・ 一部達成された ・ 達成されなかった)

本研究代表者は、工業的な窒素固定がエネルギー消費量の多いハーバー・ボッシュ法に拠っていることを指摘しつつ、生物に範をとり穏和な条件下での空中窒素固定法の開発を目指し、その基盤を支える学術的な知見を得ることを目的として研究を推進した。本研究代表者は以前より窒素固定に関わる研究を進めており、申請時点で錯体触媒の存在下、プロトン源として酸を用い、還元剤としてコバルトセンを用いることにより窒素をアンモニアにしている。その知見をもとに、本研究課題では、1) 新たな反応系の開発 (酸-コバルトセンを用いる系からの脱却)、2) 窒素の電気還元、3) プロトン源としてのH<sub>2</sub>Oの利用、4) 触媒系の改良、5) 反応機構の解明、を重要研究課題として設定しており、研究目的自体は具体的である。研究申請書によれば最も重要な課題は1) であり、それを解決するための方策を検討するのが、課題2) と3) である。研究代表者の設定した研究課題は極めて妥当、かつ挑戦的なものである。

研究開始時点と比べるとアンモニア生成反応における触媒活性は飛躍的に向上させることに成功した。また、この特異なアンモニア生成反応の詳細な反応機構の解明に成功し、触媒活性をさらに飛躍させる必須な知見を得た。一方、新しい反応系である電気化学的還元反応や光誘起電子移動型還元反応の開発に関しては、極めて限定的な結果しか得られなかった。しかし、何れの反応系に関しても解決すべき問題点をはっきりとさせており、突破口を見出せるであろう。その他の関連課題に関しては、アンモニア等価体である触媒的シリルアミン生成反応において、学術的に極めて興味深い研究成果を得た。今後は得られた知見を踏まえて、実用性を見据えたより高活性な反応系の開発が期待できる。

電子供与性基と電子授受可能なフェロセン等を配位子内に導入することが触媒活性向上に寄与することを見出し、より高活性な触媒能を有する錯体の開発に着手した。一方、光誘起電子移動反応系を利用する新しい反応系の開発についても、水の分解反応系と組み合わせることで達成可能であろう。

## ③ 研究の成果

・これまでの研究成果により判明した事実や開発した技術等に先進性・優位性が  
(ある ・ ない)

・ブレークスルーと呼べるような特筆すべき研究成果が  
(創出された ・ 創出されなかった)

・当初の目的の他に得られた成果が (ある ・ ない)

・本研究で得られた研究成果の先進性・革新性・優位性はある。

実用的なアンモニア合成に関しては、現時点では世界中で誰も「ブレークスルー」できていない。これまでの研究の殻を破り一回り成長したという意味では、本研究による先導的成果は創出されている。新しい錯体を設計することにより、触媒的アンモニア生成反応に関する極めて先見的な知見を得た。詳細な反応機構の解明に成功し、より高活性な触媒設計に関する極めて重要な指針を得た。

本研究課題で得られた研究成果は、分子触媒を用いた触媒的アンモニア合成反応に関する世界最先端で極めて革新的なものである。当該分野の今後の研究の指標となる

- ・本研究で得られた研究成果で特筆すべきものがある。

鉄錯体が触媒として機能するなど、新しい事実が明らかにされている。フェロセンに代表される酸化還元部位をPNPピンサー配位子に導入した場合には、フェロセン内に存在する鉄原子から反応活性部位であるモリブデンへと分子内電子移動によりアンモニア生成速度が飛躍的に向上した。常温常圧の温和な反応条件下、窒素ガスからのアンモニア等価体であるシリルアミンの触媒的生成反応において、鉄カルボニル錯体やフェロセン等の鉄錯体が有効な触媒として働くことを見出し、鉄錯体が窒素固定能を持つことを示した世界初の例となった。

- ・当初の目的の他に得られた成果はない。

#### ④ 研究成果の効果

- ・研究成果は、関連する研究分野への波及効果が  
(見込まれる ・ 見込まれない)

- ・社会的・経済的な課題の解決への波及効果が  
(見込まれる ・ 見込まれない)

- ・本研究の成果は、関連する研究分野の進展に寄与が見込まれる  
ここで得られている成果は重要であり、この分野の研究の今後の発展に大いに寄与する。しかし、究極の目標は人類の存続に関わる問題であり、完成にはまだまだ長い年月を要するであろう。多くの研究者の力を結集し、超大型プロジェクトとして実現に向けた研究を推進しなければならない。その意味で、現時点での本研究代表者の研究は先導的であり、社会的貢献は非常に大きい。残念ながら社会的、経済的課題の解決には程遠い。

分子触媒を用いた触媒的アンモニア合成反応の成功例は、本研究課題で達成された例を含めても、世界で僅か3例である。その3例の中でも、本研究課題で開発に成功した反応系は、最も触媒活性が高いだけでなく、反応中間体である鍵錯体の単離を含めて詳細な触媒反応の反応機構の解明に成功している。反応機構解明で得た知見を踏まえて、配位子を修飾することで飛躍的な触媒活性の向上にも成功している。これらは学術的な見地からは革新的な研究成果である。本研究者は当該分野の発展に大きく貢献すると共に、該当分野の世界最先端を走っていると言っても過言ではない。達成した研究成果が評価され、多くの受賞に繋がった。

- ・本研究の成果は、グリーン・イノベーションへの貢献が見込まれる。

本研究課題で達成した研究成果は、極めて学術的なものであり、現在の社会的及び経済的な課題の解決に直結するものではない。しかし、本研究課題で見出した知見は、将来の基盤技術の確立に大きく貢献すると確信している。このような基盤技術の開発に関する研究成果が、将来的には根本的な問題解決に繋がり、エネルギー多消費型プロセスであるハーバー・ボッシュ法に代わる次世代型アンモニア合成法の実現に繋がる。その結果が、アンモニアをエネルギーキャリア及び水素キャリアとして利用する「アンモニア社会」の実現に大きな貢献になるであろう。

## ⑤ 研究実施マネジメントの状況

・適切なマネジメントが（行われた ・ 行われなかった）

- ・ 研究目的達成に向けての研究計画の適切性、研究実施体制の適切性、マネジメントの適切性は高い。助成金の有効な利活用、指摘事項への対応状況は適切である。研究計画、研究実施知性は適切であった。研究経費の使用は、適切であった。指摘事項への対応は適切である。
- ・ 論文発表、会議発表、知的財産権の出願・取得状況、その他への研究成果の積極的な公表や発信が適切に行われた。仕上げた仕事については積極的にレベルの高い論文誌に投稿あるいは発表している。「解説」など化学者向けの情報はこまめに発信している。知的財産権の獲得にも積極的であった。
- ・ 国民との科学技術対話が適切に実施された。  
高校生向けの授業を行った。「国民との科学・技術対話」としてポスター展示した。以下に詳細を記す。

平成 23 年度は合計 5 回の国民との科学・技術対話を行った：熊本県が主宰する東京大学-熊本県高校生交流事業の一環として、平成 23 年 8 月にルーテル学院、文徳学園、真和高校（以上熊本県）、東京大学で一般高校生向けの授業を行った。平成 24 年 2 月に平成 23 年度東京都都立高校特別授業として、都立戸山高校で一般高校生向けの授業を行った。

平成 24 年度は講演とポスター展示で合計 6 回の国民との科学・技術対話を行った：熊本県が主宰する東京大学-熊本県高校生交流事業の一環として、平成 24 年 8 月に東京大学で一般高校生向けの講演を行った。平成 25 年 2 月に平成 24 年度東京都都立高校特別授業として、都立戸山高校で一般高校生向けの講演を行った。講演後に質疑討論を行った。また、東京大学が主催する「国民との科学・技術対話」としてポスター展示「未来からの招待状」を、東京大学オープンキャンパス、医学部附属病院、東京大学ホームカミングディ、文京区シビックセンターで 4 回行った。ポスター内容に関する質問等に対する回答も行った。

平成 25 年度は講演で合計 2 回の国民との科学・技術対話を行った：熊本県が主宰する東京大学-熊本県高校生交流事業の一環として、平成 25 年 7 月に東京大学で一般高校生向けの講演を行った。平成 25 年 11 月に東京大学化学生命工学専攻公開講座「化学生命工学-未来への挑戦-」として、東京大学で一般高校生向けの講演を行った。講演後に質疑討論を行った。