

これまでの研究生活を振り返って 触媒的窒素固定反応の破壊的イノベーションを目指して

西
林
仁
昭

東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻 教授

私 の 自 慢

空気中の約80%に存在しているが、反応性が低く不活性ガスとして扱われていた窒素分子が、常温常圧の極めて温和な反応条件下で触媒的に変換可能であることを明らかにしつつある。一連の研究成果は、前例のない窒素分子の触媒的分子変換反応であり、学術のおよび社会的に大きなインパクトを与えるものである。これまでの研究生活を振り返りながら、分子触媒を利用した窒素固定反応の破壊的イノベーションを目指して取り組んできた研究成果について、その経緯とともに紹介する。

はじめに

野球部に所属して野球に夢中になっていた中学校在学時に、福井謙一先生の日本人初のノーベル化学賞受賞のニュースに接した。この出来事が、化学に興味を持ち、京都大学での研究を志す契機となった。両親の母校でもある大阪府立四條畷高校に進学後、勉強よりも野球に情熱を注いだ（図1）、最後の大会での敗戦以降の数年間甲子園での高校野球をテレビ観戦できないほどの喪失感があった。それでも野球部マネージャーの1人がのちに人生の伴侶になったこともあり、当時の野球部のメンバーが現在集まったときには、30年余の時間を経ての思い出話が尽きず、野球中心であった当時の生活に全く後悔はない。



図1 大阪府予選での一コマ

一浪後に京都大学工学部石油化学科に入学した。入学式直後の学科オリエンテーションで、「皆さん将来はこれを目指して下さい」と、建物玄関に飾ってあった福井先生のノーベル化学賞メダルのレプリカを前に

話を聞いたことは今でも記憶にある。当時の石油化学科では、有機化学と物理化学を中心に、基礎を重視した教育が行われており、特に福井先生の系譜に繋がる量子化学に関連する講義は必聴であった。どの講義であったかははっきり覚えていないが、「触媒の開発が将来の鍵になる」との言葉が頭に残った。

有機化学に興味を持ち、有機系の研究室を志望した。所属した植村研究室では「“これぞテルル (Te)” の反応を見つける」という研究課題に取り組んだ。当時の植村榮先生は、私に対して「論文を書いたら見てあげるから持って来なさい」と言われ、私の拙い原稿を真っ赤になるまで丁寧に添削して下さいなど、根気よく指導していただいた。そのおかげで、学生時代に取り組んだ研究成果は10章からなる博士論文（原著論文として最終的に約20報）としてまとめることができた。京都祇園界隈では学割ならぬ学者割引を使わせていただくなど、公私ともに様々なことを教えていただき、充実した学生生活を過ごすことができた。

研究室のスタッフとして

学位取得後に、植村先生から干鯛眞信先生（東京大学）をご紹介いただき、幸運にも助手として採用していただいた。当時の干鯛研では窒素分子が錯体に配位した窒素錯体と窒素固定酵素ニトロゲナーゼのモデルである硫黄架橋多核錯体の合成・反応性について世界を先導する研究が展開されていた。研究室としての集大成である最後の4年間強をスタッフとして過ごさせていただき、窒素の化学さらには錯体化学に目を開かせていただいた。最初に複数の金属錯体を用いた特異な反応性の開発に取り組む、性質が大きく異なる2つの代表的な小分子である窒素分子と水素分子を別々の遷移金属錯体上で活性化させて反応させることで、極めて温和な反応条件下でのアンモニア合成反応の開発に成功した¹⁾。怖いものの知らずのビギナーズラックであったが、大きな自信となった。同時に、研究室の最終年度に、研究室ですでに合成されていた硫黄架橋二核ルテニウム錯体を用いたときにのみ特異的に進行する触媒的プロパルギ

ル位置換反応の開発に成功した²⁾。

干鯛先生の定年退官を機に、植村先生に助手として採用していただいた。植村研究室では、近畿大学におられた吉田善一先生らとの共同研究として γ -シクロデキストリンで包接されたフラレン超分子錯体の窒素固定能を明らかにすることに成功した³⁾。また、先に開発に成功したプロパルギル位置換反応がプロパルギルアルコールから誘導されるアレニリデン錯体を經由して進行することを明らかにするとともに、このアレニリデン錯体を鍵中間体として進行する様々な新規触媒反応の開発へと展開した²⁾。

研究室を主宰して

植村先生の京都大学定年退官後に、東京大学工学系研究科から研究科長であった平尾公彦先生が主導される「若手育成プログラム」の公募があり、採用枠2名の内の1人として採用していただいた。このプログラムは将来の工学系を担う若手に独立した研究室を准教授（当時は助教授）として主宰させるとともに、研究に集中する環境を与えるものであり、テニュアトラックの先取りとも言える当時では先進的な取り組みであった。2月上旬の面接直後に内定をいただき、2005年4月に総合研究機構に着任する急展開であった。このポストは任期が設定されていたために、研究室を速攻で立ち上げ、研究成果を早急に挙げる必要があった。三宅由寛氏（現在兵庫県立大学・教授）を助手（現在の助教）として招聘し、より良い研究を行うためには、研究室の全構成員のレベルアップが必須であるとの考えから、教育も重視した。

プロパルギル位置換反応を含む自らの手で開発に成功した一連の新規分子変換反応の不斉化（この研究課題で化学会の学術賞を受賞させていただいた）に取り組みながら²⁾、極めて難しい研究課題であった「分子触媒を用いた触媒的窒素固定反応の開発」に挑戦した。成功までに時間を要したが、2010年になり、研究室設立時の目標の1つであった分子触媒を用いた触媒的アンモニア合成の開発に成功した⁴⁾。その後、窒素架橋二核モリブデン錯体の配位子を、ピリジン骨格を基盤とするPNP型ピンサー配位

子から、PPPトリホスフィン型配位子、そして*N*-ヘテロサイクリックカルベン骨格を基盤とするPCP型ピンサー配位子に替えることで、触媒活性を当初の約10倍にまで向上させることに成功した⁵⁾。一連の研究課題は、荒芝和也氏が突破口を開いてくれたものであり、その後の栗山翔吾氏や永澤彩氏らの尽力により、モリブデン以外のほかの遷移金属を含む分子触媒を用いた反応開発⁶⁾へと飛躍的な発展が見られた。

この間、反応開発に必須な実験化学を中心的な研究課題としながら、吉澤一成先生（九州大学）、田中宏昌先生（九州大学、現在大同大学・教授）らおよび坂田健先生（星薬科大学、現在東邦大学・教授）らとの理論計算による共同研究にも取り組んだ。開発に成功した触媒反応の反応機構の解明と実験へのフィードバックは、当研究室の研究課題の推進に必須のものとなっている。

2019年に触媒的アンモニア生成反応に関してブレークスルーとなる反応が芦田裕也氏らにより見いだされた⁷⁾。すなわち、有機合成化学分野で一電子還元剤として利用されていたヨウ化サマリウムを還元剤に用いることで、水をプロトン源として利用したアンモニア生成反応が極めて効率的に進行した（図2）。ヨウ化サマリウムと水とが系中で錯体を形成し、電子とプロトンが同時にモリブデン中間体へ移動するプロトン共役電子移動反応が進行することで、窒素固定酵素ニトロゲナーゼに匹敵する反応速度でアンモニアが生成したのである。

前述した窒素分子の速やかな変換反応の理由の1つは、前例のない新しい反応経路で反応が進行しているからである⁸⁾。筆者らの開発した反応では、系中で生成した窒素架橋二核錯体上で、架橋窒素分子の窒素-窒素三重結合の切断が進行した結果、



にしばやし・よしあき
1995年京都大学大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻博士課程修了。同大学博士（工学）取得。同年東京大学大学院工学系研究科助手、2000年京都大学大学院工学研究科助手、05年東京大学大学院工学系研究科助教授（准教授）を経て、16年同教授。20年より現職。2000年日本化学会進歩賞、2011年日本学術振興会賞、2017年井上學術賞、2018年文部科学大臣表彰 科学技術賞、2020年日本化学会学術賞（有機化学系分野）など。

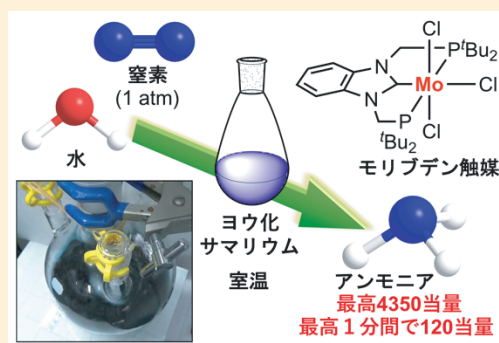


図2 窒素ガスと水からのアンモニア合成

ニトリド錯体が鍵中間体として生成する。このニトリド錯体に対して、還元剤とプロトン源が作用して、窒素-水素結合が3個生成してアンモニア錯体を与える(図3)。ハーバー・ボッシュ法では、高温高压で触媒である鉄表面上での窒素分子の窒素-窒素三重結合の切断を経由して反応が進行しているが、我々が開発に成功した触媒反応では、同様の窒素分子の切断反応が常温常圧の温和な条件下で進行するのである。

触媒的なアンモニア合成反応の開発に加えて、アンモニアをエネルギーキャリアおよび水素キャリアとして利用する「窒素(循環)社会」の実現に必要な、アンモニアからエネルギーを取り出す方法になる分子触媒を利用したアンモニア分解反応の開発にも成功した⁹⁾。こちらは、中島一成氏や戸田広樹氏らにより突破口が開かれたものであり、アンモニア燃料電池の開発に直結する重要な知見である。

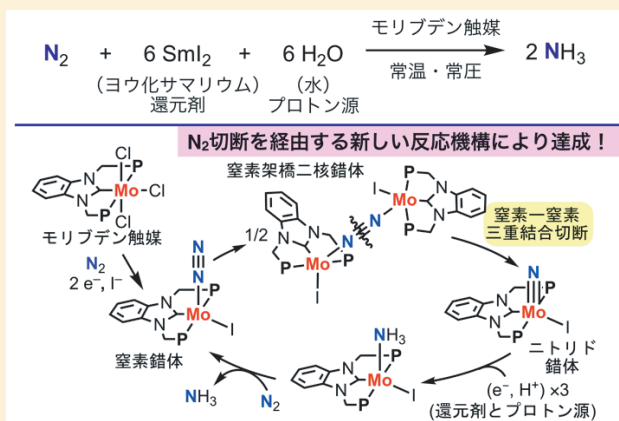


図3 触媒的アンモニア生成反応での新しい反応経路

今後の展開について

2005年の研究室立ち上げ時に「可視光を利用した窒素固定反応」を研究課題の1つとして設定した。可視光を利用した光誘起電子移動反応を鍵段階とする有機分子の新規分子変換反応の開発¹⁰⁾へと展開はできたが、当初の挑戦的な目標からは離れてしまった。しかし、関連するノウハウ等を蓄積することができた。その結果、熱的には禁制な反応である犠牲水素源を用いたアンモニア合成反応を、光エネルギーの利用ではじめて進行させることにごく最近成功した¹¹⁾。さらに、電気化学エネルギーを利用したアンモニア合成反応の開発にも荒芝和也氏が成功するなど、実用化を見据えた研

究課題へと展開しつつある。一方で、「窒素分子と二酸化炭素から光学活性アミノ酸を触媒的に合成する」という最終目標に向けた第一歩である、窒素分子から含窒素有機化合物を直接的に合成する触媒反応の開発にもごく最近になり板橋隆行氏らが成功した¹²⁾。今後の展開が楽しみである。

おわりに

現在まで、大変恵まれた環境で楽しく研究生活を過ごさせていただけているのは、ご指導いただいた植村先生および干鯛先生をはじめ、これまで大変お世話になった(お世話になっている)各大学の先生方のご配慮のおかげである。達成した研究成果は、各研究室で困難な研究課題と一緒に取り組んでくれた極めて優秀な研究室スタッフおよび学生の皆様の協力なくしては得られなかったものである。最近では、企業の方々との共同研究を実施する機会もいただいている。すべての関係者の皆様に心より御礼申し上げる。当初の研究分野に固執せず、異分野へと挑戦したことが、研究を大きく展開できた要因であると確信している。研究者として、非常に恵まれた環境で、常に刺激を受けながら研究を行っていることが私の一番の自慢である。さらなる高みに向かって挑戦を続けていきたい。

- 1) Y. Nishibayashi, S. Iwai, M. Hidai, *Science* **1998**, 279, 540.
- 2) Y. Nishibayashi, *Chem. Lett.* **2021**, 50, 1282.
- 3) Y. Nishibayashi, M. Saito, S. Uemura, S. Takekuma, H. Takekuma, Z. Yoshida, *Nature* **2004**, 428, 279.
- 4) K. Arashiba, Y. Miyake, Y. Nishibayashi, *Nat. Chem.* **2011**, 3, 120.
- 5) A. Eizawa, K. Arashiba, H. Tanaka, S. Kuriyama, Y. Matsuo, K. Nakajima, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Nat. Commun.* **2017**, 8, 14874.
- 6) S. Kuriyama, K. Arashiba, K. Nakajima, Y. Matsuo, H. Tanaka, K. Ishii, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Nat. Commun.* **2016**, 7, 12181.
- 7) Y. Ashida, K. Arashiba, K. Nakajima, Y. Nishibayashi, *Nature* **2019**, 568, 536.
- 8) K. Arashiba, A. Eizawa, H. Tanaka, K. Nakajima, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2017**, 90, 1111.
- 9) K. Nakajima, H. Toda, K. Sakata, Y. Nishibayashi, *Nat. Chem.* **2019**, 11, 702.
- 10) K. Nakajima, Y. Miyake, Y. Nishibayashi, *Acc. Chem. Res.* **2016**, 49, 1946.
- 11) Y. Ashida, Y. Onozuka, K. Arashiba, A. Konomi, H. Tanaka, S. Kuriyama, Y. Yamazaki, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Nat. Commun.* **2022**, 13, 7263.
- 12) T. Itabashi, K. Arashiba, A. Egi, H. Tanaka, K. Sugiyama, S. Suginome, S. Kuriyama, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Nat. Commun.* **2022**, 13, 6161.