

**先端研究助成基金助成金(最先端・次世代研究開発支援プログラム)  
実施状況報告書(平成22年度)**

本様式の内容は一般に公表されます

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	国立大学法人東京大学・大学院工学系研究科・准教授
氏名	西林 仁昭

### 1. 当該年度の研究目的

平成22年度は主に以下の検討を行う。

#### 錯体の設計

ピンサー配位子を有する窒素架橋二核モリブデン錯体のみが特異的に窒素ガスをアンモニアへと変換できる結果を鑑みると、ピンサー配位子が特異な反応性発現に大きな役割を担っていると考えられる。配位子設計は効率的な反応系開発には最も重要な部分の一つであることからピンサー配位子の種類が触媒活性に及ぼす影響を詳細に検討する。

#### 反応系の開発

現在の反応系では、プロトン源として酸、還元剤としてコバルトセンを反応系中に加える必要があり、これらの試薬の反応性がアンモニア生成に大きな影響を及ぼす。試薬内の置換基の種類と反応性との相関関係を明らかにする。

### 2. 研究の実施状況

#### 錯体の設計

当該年度の研究目的に準じて、窒素架橋2核モリブデン窒素錯体内に存在するPNP型ピンサー配位子のピリジン環のパラ位にメチル基、ブチル基、ジメチルアミノ基などの電子供与性基を導入した配位子を分子設計して、この配位子を有する対応する窒素架橋2核モリブデン窒素錯体の合成を行った。幾つかの錯体に関しては単結晶X線結晶構造解析を行い詳細な構造を明らかにすることに成功した。

#### 反応系の開発

上述した様に、新しく合成した窒素架橋2核モリブデン窒素錯体を触媒として用いた窒素分子からの触媒的アンモニア合成反応を検討した。興味深いことに、PNP型ピンサー配位子のピリジン環のパラ位にメチル基を導入した配位子を用いた対応する錯体を用いた場合に、飛躍的な触媒活性の向上が見られた。

#### その他関連課題

上述した結果に加えて、研究目的に関連した研究課題を行った。特に、フェロセニルジホスフィン補助配位子を有するモリブデン窒素錯体を触媒として用いた窒素ガスからの触媒的シリルアミン合成反応において触媒当たり200当量以上のシリルアミン生成と言った従来には全くなかった驚異的な触媒活性を達成した反応系を開発する事に成功した。

様式19 別紙1

3. 研究発表等

雑誌論文 計6件	(掲載済み一査読有り) 計6件 (1) A Molybdenum Complex Bearing PNP-Type Pincer Ligands Leads to the Catalytic Reduction of Dinitrogen into Ammonia K. Arashiba, Y. Miyake, and Y. Nishibayashi <i>Nature Chemistry</i> , <b>3</b> , 120-125 (2011). (2) Cooperative Catalytic Reactions Using Organocatalysts and Transition Metal Catalysts: Enantioselective Propargylic Alkylation of Propargylic Esters with Aldehydes A. Yoshida, M. Ikeda, G. Hattori, Y. Miyake, and Y. Nishibayashi <i>Org. Lett.</i> , <b>13</b> , 592-595 (2011). (3) Molybdenum-Catalyzed Transformation of Molecular Dinitrogen into Silylamine: Experimental and DFT Study on Remarkable Role of Ferrocenyldiphosphine Ligands H. Tanaka, A. Sasada, T. Kouno, M. Yuki, Y. Miyake, H. Nakanishi, Y. Nishibayashi, and K. Yoshizawa <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , <b>133</b> , 3498-3506 (2011). (4) Cooperative Catalytic Reactions Using Lewis Acid Catalysts and Organocatalysts: Enantioselective Propargylic Alkylation of Propargylic Alcohols Bearing Internal Alkyne with Aldehydes K. Motoyama, M. Ikeda, Y. Miyake, and Y. Nishibayashi <i>Eur. J. Org. Chem.</i> , 2239-2246 (2011). (5) Synthesis of Group IV (Zr, Hf)-Group VIII (Fe, Ru) Heterobimetallic Complexes Bearing Metallocenyl Diphosphine Moieties and their Application to Catalytic Dehydrogenation of Amine-Boranes T. Miyazaki, Y. Tanabe, M. Yuki, Y. Miyake, and Y. Nishibayashi <i>Organometallics</i> , <b>30</b> , 3194 (2011). (6) Copper-Catalyzed Enantioselective Propargylic Amination of Non-Aromatic Propargylic Esters with Amines A. Yoshida, G. Hattori, Y. Miyake, and Y. Nishibayashi <i>Org. Lett.</i> , <b>13</b> , 2460 (2011). (掲載済み一査読無し) 計0件
会議発表 計7件	専門家向け 計7件 (1) 有機触媒と金属触媒を用いた協奏的触媒反応の開発:内部アルキンを有するプロパルギルアルコールとアルデヒドとのエナンチオ選択的プロパルギル位アルキル化反応、本山和樹・池田将啓・三宅由寛・西林仁昭、日本化学会第91春季年会(東京)、2011年3月26日-29日 (2) 遷移金属触媒による協奏的不斉合成反応:銅触媒及びビルテニウム触媒を用いたエナンチオ選択的プロパルギル位アルキル化反応、池田将啓・三宅由寛・西林仁昭、日本化学会第91春季年会(東京)、2011年3月26日-29日 (3) 温和な反応条件下での触媒的窒素固定法の開発:PNP型ピンサー配位子を持つ二核モリブデン窒素錯体の合成と置換基効果、栗山翔吾・荒芝和也・三宅由寛・西林仁昭、日本化学会第91春季年会(東京)、2011年3月26日-29日 (4) モリブデンとジルコニウムからなる異種金属二核錯体の合成と反応性、宮崎貴匡・田邊資明・三宅由寛・西林仁昭、日本化学会第91春季年会(東京)、2011年3月26日-29日 (5) 8族金属と4族メタロセンからなる異種金属二核錯体を用いたアミンボラン類の触媒的脱水素反応と反応機構の検証、宮崎貴匡・田邊資明・結城雅弘・三宅由寛・西林仁昭、日本化学会第91春季年会(東京)、2011年3月26日-29日 (6) 銅触媒を用いたエナンチオ選択的プロパルギル位アミノ化反応、吉田晶子・服部岳・三宅由寛・西林仁昭、日本化学会第91春季年会(東京)、2011年3月26日-29日 (7) チオラート架橋二核鉄及びビルテニウム錯体の合成とヒドラジンの触媒的還元反応への応用、結城雅弘・三宅由寛・西林仁昭、日本化学会第91春季年会(東京)、2011年3月26日-29日 一般向け 計0件
図書 計1件	(1) 窒素分子の活性化に基づく窒素固定法の開発 西林仁昭 不活性結合・不活性分子の活性化 (日本化学会 Current Review), in press (2011).
産業財産権 出願・取得状況 計0件	(取得済み) 計0件  (出願中) 計0件
Webページ (URL)	<a href="http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/nishiba/">http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/nishiba/</a>
国民との科学・技術対話の実施状況	実施無し(平成23年度に実施予定)
新聞・一般雑誌等掲載 計5件	(1) 技術総合誌「OHM」2011年3月号で紹介されました(「アンモニアへのエネルギーシフトの礎になるか?温和な条件下でアンモニアを合成する新しい触媒を開発」)。 (2) 現代化学2011年3月号で紹介されました(「アンモニア合成に活性な新触媒を発見」) (3) 雑誌「選択」2011年2月号で紹介されました(日本科学のアラカルトその最前線-世界でも注目される省エネルギー「窒素固定法」で)。 (4) ジャパン・フォー・サステナビリティ「東大 常温常圧で可能なアンモニア合成法を開発」で紹介されました( <a href="http://www.japanfs.org/ja/pages/030640.html">http://www.japanfs.org/ja/pages/030640.html</a> )。 (5) 知的検索サイト ジャパンナレッジ Japan Knowledgeのプロフィール紹介(Who's Who)で紹介されました( <a href="http://www.japanknowledge.com/top/freedisplay">http://www.japanknowledge.com/top/freedisplay</a> )。
その他	なし。

4. その他特記事項

達成した研究成果の一部の内容が科研費 News で紹介された。本研究課題採用決定直前の平成22年度に達成した研究成果が日本経済新聞、産経新聞、読売新聞、日刊工業新聞等で紹介された(平成22年12月及び2月)。

## 実施状況報告書(平成22年度) 助成金の執行状況

本様式の内容は一般に公表されます

## 1. 助成金の受領状況(累計) (単位:円)

	①交付決定額	②既受領額 (前年度迄の 累計)	③当該年度受 領額	④(=①-②- ③)未受領額
直接経費	136,000,000	0	95,000,000	41,000,000
間接経費	40,800,000	0	28,500,000	12,300,000
合計	176,800,000	0	123,500,000	53,300,000

## 2. 当該年度の収支状況 (単位:円)

	①前年度未執 行額	②当該年度受 領額	③当該年度受 取利息等額 (未収利息を 除く)	④(=①+②+ ③)当該年度 合計収入	⑤当該年度 執行額	⑥(=④-⑤) 当該年度未執 行額
直接経費	0	95,000,000	0	95,000,000	1,439,586	93,560,414
間接経費	0	28,500,000	0	28,500,000	0	28,500,000
合計	0	123,500,000	0	123,500,000	1,439,586	122,060,414

## 3. 当該年度の執行額内訳 (単位:円)

	金額	備考
物品費	1,409,586	実験試薬、ガス等
旅費	0	
謝金・人件費等	0	
その他	30,000	ソフト(ChemOffice)使用料金
直接経費計	1,439,586	
間接経費計	0	
合計	1,439,586	

## 4. 当該年度の主な購入物品(1品又は1組若しくは1式の価格が50万円以上のもの)

物品名	仕様・型・性能 等	数量	単価 (単位:円)	金額 (単位:円)	納入 年月日	設置研究機関 名
				0		
				0		
				0		