

**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24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・<br>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  |

### 1. 当該年度の研究目的

#### 《平成24年度》

平成24年度は主に以下の検討を行う。

#### 錯体の設計

窒素ガスをアンモニアへと変換する能力を有する PNP 型ピンサー配位子を有するモリブデン窒素錯体のピンサー配位子に対する置換基（特に電子供与性及び酸化還元特性を有するフェロセニル基など）が触媒能に及ぼす影響を詳細に検討する。

合成に成功していたジルコノセニルジホスフィン配位子に有するモリブデン窒素錯体及びフェロセニルジホスフィン配位子に有するモリブデン窒素錯体の窒素固定反応における反応性の検討を行う。

#### 反応系の開発

上述した種々の置換基を有する新規遷移金属窒素錯体を用いた触媒的アンモニア合成反応の開発を試みる。

光エネルギーを利用した、水と光りと窒素ガスからのアンモニア生成反応の検討を行う。

#### 反応機構の解明

より効率的な反応系の開発には、反応機構の詳細な解明が必要不可欠である。反応中間体の単離を含めた実験的アプローチによる詳細な検討を行う。理論計算による触媒反応の反応機構の解明も継続して取り組む。

### 2. 研究の実施状況

#### 《平成24年度》

#### 錯体の設計

ピンサー配位子への置換基として電子供与性基であるメチル基、メトキシ基、ジメチルアミノ基を導入したモリブデン窒素錯体を合成し、アンモニア合成における触媒能の検証を行った。詳細な情報を得るために、それぞれの置換基を有する窒素錯体を触媒として用いたアンモニア生成反応におけるアンモニアの生成量を経時変化を追跡した。その結果、電子供与性基の導入により配位窒素分子のプロトン化反応はより速やかに進行することを明らかにした。しかし、電子供与性基の導入により反応中間体である種々のモリブデン錯体の還元反応が対照的に進行しにくくなることを明らかにした。

ジルコノセニルジホスフィン配位子に有するモリブデン窒素錯体及びフェロセニルジホスフィン配位子に有するモリブデン窒素錯体を触媒的アンモニア生成反応の触媒として用いたが、触媒活性の発現は見られなかった。一方、フェロセニルジホスフィン配位子に有するモ

## 様式19 別紙1

リブデン窒素錯体は化学量論的な反応性ではあったが、この配位子を有する窒素架橋2核モリブデン錯体は、外部刺激により架橋窒素分子の窒素-窒素三重結合の開裂と再結合による架橋窒素錯体の再生が観測できる極めて興味深い反応性を示すことが確認出来た。

### 反応系の開発

フェロセニルジホスフィンを配位子に有する新規なモリブデン窒素錯体の合成に成功し、その興味深い特異な反応性を明らかにすることに成功した。酸化還元特性を有しているフェロセン部位が触媒的アンモニア生成反応における各反応中間体であるモリブデン錯体の還元反応の段階を促進し、結果的にアンモニア生成速度が飛躍的に速くなっていることが、アンモニアの生成量を経時変化を詳細に追跡することで明らかになった。このフェロセンを有するモリブデン窒素錯体及び単核ニトリド錯体の化学量論反応や電気化学的性質を測定することで、分子内でのフェロセン内に存在する鉄からモリブデンへの電子移動が反応促進の鍵の役割を果たしていることが推定出来た。

光誘起電子移動を利用した光りと水と窒素ガスからのアンモニア生成反応の検討を行った。前年度までの検討により、プロトン源としての水は適用可能であるが、用いた場合には触媒反応には適用出来ず、化学量論反応のアンモニア生成に留まることを見出している。この反応系に対して還元剤であるコバルトセンの代わりにルテニウム-ビピリジン錯体等を存在させてアンモニア反応を検討したが、生成するアンモニアの生成量の顕著な変化は見られなかった。この結果は、現在用いているピンサー配位子を有するモリブデン窒素錯体を触媒として利用する反応系では、光りの効果は極めて限定的なものであることを示唆している。

### 反応機構の解明

触媒反応の中間体とであるニトリド錯体の単離に成功し、その詳細な構造と反応性を明らかにした。九州大学吉澤教授との共同研究により、理論化学的アプローチにより反応機構を明らかにすることに成功した。

### その他関連課題

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た。この研究結果は、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。

## 3. 研究発表等

|                  |  |
|------------------|--|
| 雑誌論文<br><br>計12件 | (掲載済み－査読有り) 計12件<br>(1) Synthesis and Reactivity of Hybrid Phosphido- and Hydrosulfido-Bridged Diruthenium Complex: Transformations into Diruthenium and Tetraruthenium Complexes Bridged by Phosphido and Sulfido Ligands □Y. Miyake, T. Moriyama, Y. Tanabe, S. Endo, and Y. Nishibayashi, □ <i>Organometallics</i> , <b>31</b> , 3292-3299 (2012).<br>(2) Ruthenium- and Copper-Catalyzed Enantioselective Propargylic Alkylation of Propargylic Alcohols with $\beta$ -Keto Phosphonates □K. Motoyama, M. Ikeda, Y. Miyake, and Y. Nishibayashi, □ <i>Organometallics</i> , <b>31</b> , 3426-3430 (2012).<br>(3) Synthesis of Sulfur- and Nitrogen-Bridged Diiron Complexes and Catalytic Behavior toward Hydrazines □M. Yuki, Y. Miyake, and Y. Nishibayashi, <i>Organometallics</i> , <b>31</b> , 2953-2956 (2012).<br>(4) Cooperative Catalytic Reactions Using Organocatalysts and Transition Metal Catalysts: Enantioselective Propargylic Allylation of Propargylic Alcohols with $\alpha,\beta$ -Unsaturated Aldehydes □M. Ikeda, Y. Miyake, and Y. Nishibayashi, □ <i>Organometallics</i> , <b>31</b> , 3810-3813 (2012).<br>(5) Visible Light Mediated Addition of $\alpha$ -Aminoalkyl Radicals Generated from $\alpha$ -Silylamine to $\alpha,\beta$ -Unsaturated Carbonyl Compounds □Y. Miyake, Y. Ashida, K. Nakajima, and Y. Nishibayashi □, <i>Chem. Commun.</i> , <b>48</b> , 6966-6968 (2012).<br>(6) Enantioselective Alkylation of $\beta$ -Keto Phosphonates by Direct Use of Diaryl Methanols as Electrophiles □M. Shibata, M. Ikeda, K. Motoyama, Y. Miyake, and Y. Nishibayashi □, <i>Chem. Commun.</i> , <b>48</b> , 9528-9530 (2012).<br>(7) Copper-Catalyzed Nucleophilic Trifluoromethylation of Allylic Halides □Y. Miyake, S. Ota, and Y. Nishibayashi, □ <i>Chemistry-A European Journal</i> , <b>18</b> , 13255-13258 (2012).<br>(8) Direct $sp^3$ C-H Amination of Nitrogen-Containing Benzoheterocycles Mediated by Visible-Light-Photoredox Catalysis □Y. Miyake, K. Nakajima, and Y. Nishibayashi, <i>Chemistry-A European Journal</i> , <b>18</b> , 16473-16477 (2012).<br>(9) Synthesis and Catalytic Activity of Molybdenum-Dinitrogen Complexes Bearing Unsymmetric PNP-Type Pincer Ligands □E. Kinoshita, K. Arashiba, S. Kuriyama, Y. Miyake, R. Shimazaki, H. Nakanishi, and Y. Nishibayashi, □ <i>Organometallics</i> <b>31</b> , 8437-8443 (2012).<br>(10) Iron-Catalysed Transformation of Molecular Dinitrogen into Silylamine under Ambient Conditions □M. Yuki, H. Tanaka, K. Sasaki, Y. Miyake, K. Yoshizawa, and Y. Nishibayashi, □ <i>Nature Communications</i> , <b>3</b> , 1254 (2012).<br>(11) Ruthenium-Triggered Ring-Opening of Ethynylcyclopropanes Leading to [3+2] Cycloaddition with Aldehydes and Aldimines via Metal-Allenylidene Intermediates □Y. Miyake, S. Endo, T. Moriyama, K. Sakata, and Y. Nishibayashi, □ <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> , <b>52</b> , 1758-1762 (2013).<br>(12) Synthesis, Structure, and Reactivity of Group VI Metal Complexes Bearing Group IV Metallocenyldiphosphine Moieties and Pentamethylcyclopentadienyl Ligand □T. Miyazaki, Y. Tanabe, M. Yuki, Y. Miyake, and Y. Nishibayashi, □ <i>Organometallics</i> <b>32</b> , 2007-2013 (2013).<br>(掲載済み－査読無し) 計0件<br>(未掲載) 計0件 |
| 会議発表<br><br>計31件 | 専門家向け 計30件<br><u>招待講演・依頼講演(9件)</u><br>(1) 宇部興産学術振興財団講演会特別講演、2012年5月30日、宇部興産学術振興財団、「ハーバー・ボッシュ法を超えるアンモニア合成は誕生するのか？—化石燃料に代わる次世代エネルギー源としての期待」(招待講演)<br>(2) 第1回 JACI/GSC シンポジウム (第12回 GSC シンポジウム)、2012年6月13日、社団法人新化学技術推進協会、「ハーバー・ボッシュ法を超えるアンモニア合成法は誕生するのか？化石燃料に代わる次世代エネルギー源としての期待」(依頼講演)<br>(3) 7th Asian-European Symposium on Metal Mediated Efficient Reactions, July 23, 2012, Tarragona, Spain, “Molybdenum-Catalyzed Reduction of Molecular Dinitrogen into Ammonia under Mild Reaction Conditions” (招待講演)<br>(4) 40th International Conference on Coordination Chemistry, September 13, 2012, Valencia, Spain, “Molybdenum-Catalyzed Reduction of Molecular Dinitrogen into Ammonia under Mild Reaction Conditions” (Keynote Lecture)<br>(5) 第62回錯体化学討論会(錯体化学会主催)、2012年9月21日、富山、「Molybdenum-Catalyzed Reduction of Molecular Dinitrogen into Ammonia under Mild Reaction Conditions」(依頼講演)<br>(6) The 17th Malaysian Chemical Congress (17MCC), October 15-17, 2012, Kuala Lumpur, Malaysia, “Molybdenum-Catalyzed Reduction of Molecular Dinitrogen into Ammonia under Mild Reaction Conditions” (招待講演)<br>(7) 第43回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2012年11月11日、日本化学会東海支部他21学協会、「ハーバー・ボッシュ法を超えるアンモニア合成法は誕生するのか？化石燃料に代わる次世代エネルギー源としての期待」(依頼講演)<br>(8) 2013 International Nagoya Symposium on Transformative Synthesis and 9th Yoshimasa Hirata Memorial Lecture, January 9, 2013, Nagoya, “Molybdenum-Catalyzed Reduction of Molecular Dinitrogen into Ammonia under Mild Reaction Conditions” (招待講演)<br>(9) 九州大学 先導物質化学研究所 講演会、2013年1月18日、九州大学 先導物質化学研究所、「ハーバー・ボッシュ法を超えるアンモニア合成法は誕生するのか？化石燃料に代わる次世代エネルギー源としての期待」(依頼講演)   |

学会発表(21件)

- (1) Shogo Kuriyama, Kasuya Arashiba, Yoshihiro Miyake; Yoshiaki Nishibayashi: Remarkable Effect of Substituents at Dinitrogen-Bridged Dimolybdenum Complexes on Catalytic Formation of Ammonia from Dinitrogen, The 25th International Conference on Organometallic Chemistry (Lisbon), September 2-7, 2012.
- (2) Kazunari Nakajima, Yoshihiro Miyake; Yoshiaki Nishibayashi: Visible-Light-Mediated Utilization of  $\alpha$ -Aminoalkyl Radicals: Addition to Electron-Deficient Alkenes Using Photoredox Catalysts, The 25th International Conference on Organometallic Chemistry (Lisbon), September 2-7, 2012.
- (3) Yoshiaki Tanabe, Taichi Moriayama, Yoshihiro Miyake; Yoshiaki Nishibayashi: Synthesis and Reactivity of Coordinatively Unsaturated Diruthenium Complex Bridged by Hybrid Phosphido and Sulfido Ligands, The 25th International Conference on Organometallic Chemistry (Lisbon), September 2-7, 2012.
- (4) Takamasa Miyazaki, Yoshiaki Tanabe, Masahiro Yuki, Yoshihiro Miyake; Yoshiaki Nishibayashi: Synthesis and Reactivity of Molybdenum Dinitrogen Complexes Bearing Ferrocenyl Diphosphine and Cyclopentadienyl Moieties, The 25th International Conference on Organometallic Chemistry (Lisbon), September 2-7, 2012.
- (5) Yoshiaki Nishibayashi: Molybdenum-Catalyzed Reduction of Molecular Dinitrogen into Ammonia under Mild Reaction Conditions, The 25th International Conference on Organometallic Chemistry (Lisbon), September 2-7, 2012.
- (6) 宮崎貴匡・田辺資明・結城雅弘・三宅由寛・西林仁昭: フェロセニルジホスフィン及びペンタメチルシクロペンタジエニル配位子を有するモリブデンニトリド錯体の合成と反応性、第59回有機金属化学討論会(大阪)、2012年9月13日~15日。
- (7) 太田慎一・三宅由寛・西林仁昭: 銅触媒を用いたアリルハライドのアリル位トリフルオロメチル化反応、第59回有機金属化学討論会(大阪)、2012年9月13日~15日。
- (8) 三宅由寛・中島一成・芦田裕也・西林仁昭: 光誘起電子移動を鍵とするアミンの触媒的 $\alpha$ 位官能基化反応の開発、第59回有機金属化学討論会(大阪)、2012年9月13日~15日。
- (9) 中島一成・芦田裕也・三宅由寛・西林仁昭: 光誘起電子移動を鍵とするアミンの触媒的 $\alpha$ 位官能基化反応の開発、第22回基礎有機化学討論会(京都)、2012年9月21日~23日。
- (10) 芦田裕也・中島一成・三宅由寛・西林仁昭: 光誘起電子移動を鍵とする $\alpha$ -シリルアミンのアルケンへの付加反応の開発、第22回基礎有機化学討論会(京都)、2012年9月21日~23日。
- (11) 芦田裕也・中島一成・三宅由寛・西林仁昭: 光誘起電子移動を鍵とする $\alpha$ -シリルアミンのアルケンへの付加反応の開発、第110回触媒討論会(福岡)、2012年9月24日~26日。
- (12) 田邊資明・栗山翔吾・荒芝和也・三宅由寛・西林仁昭: 含ヒ素ピンサー型配位子を有するモリブデン窒素錯体の合成と反応性、第39回有機典型元素化学討論会(盛岡)、2012年12月6日~8日。
- (13) 荒芝和也・三宅由寛・西林仁昭: PNP配位子を持つモリブデン-ニトリド錯体の合成と触媒活性、日本化学会第93春季年会(草津)、2013年3月22日~25日。
- (14) 宮崎貴匡・田辺資明・結城雅弘・三宅由寛・西林仁昭: フェロセニルジホスフィン配位子を有するモリブデン-ニトリド錯体の特異な反応性、日本化学会第93春季年会(草津)、2013年3月22日~25日。
- (15) 結城雅弘・田中宏昌・佐々木晃逸・三宅由寛・吉澤一成・西林仁昭: 穏和な反応条件下での鉄触媒を用いた窒素分子の触媒的変換反応、日本化学会第93春季年会(草津)、2013年3月22日~25日。
- (16) 田中宏昌・結城雅弘・佐々木晃逸・三宅由寛・西林仁昭・吉澤一成: 鉄触媒による窒素分子変換反応に関する理論的研究、日本化学会第93春季年会(草津)、2013年3月22日~25日。
- (17) 千田泰史・柴田雅史・三宅由寛・西林仁昭: プロパルギル位のC-H活性化による触媒的プロパルギル位置換反応の開発: 末端アルキンのプロパルギル位アルキル化反応、日本化学会第93春季年会(草津)、2013年3月22日~25日。
- (18) 中島一成・芦田裕也・三宅由寛・西林仁昭: 光誘起電子移動による $\alpha$ -アミノアルキルラジカルを鍵中間体とするアミンの官能基化反応の開発、日本化学会第93春季年会(草津)、2013年3月22日~25日。
- (19) 芦田裕也・中島一成・三宅由寛・西林仁昭: 光誘起電子移動による $\alpha$ -アミノアルキルラジカルの生成を鍵とするフラレンの官能基化反応の開発、日本化学会第93春季年会(草津)、2013年3月22日~25日。
- (20) 中島一成・三宅由寛・西林仁昭: 光誘起電子移動を用いたアリアル酢酸の脱炭酸により発生するベンジルラジカルの電子不足アルケンへの付加反応の開発、日本化学会第93春季年会(草津)、2013年3月22日~25日。

様式19 別紙1

|                          |  |
|--------------------------|--|
|                          | <p>(21) 高田翔平・中島一成・芦田裕也・三宅由寛・西林仁昭：光誘起電子移動によるアミノラジカルの生成を鍵とするアニリンの官能基化反応の開発、日本化学会第 93 春季年会（草津）、2013 年 3 月 22 日～25 日。</p> <p>一般向け 計1件<br/>                 (1) 自然科学研究機構シンポジウム、2013 年 3 月 20 日、自然科学研究機構、「ハーバー・ボッシュ法を超えるアンモニア合成法は誕生するのか？」（依頼講演）</p>  |
| 図書<br>計0件                |  |
| 産業財産権<br>出願・取得状<br>況 計0件 | <p>（取得済み）計0件<br/>                 （出願中）計0件</p>   |
| Webページ<br>(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<br>の実施状況     | <p>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イ、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。以上の様に、平成 24 年度は講演とポスター展示で<b>合計 6 回</b>の国民との科学・技術対話を行った。</p>   |
| 新聞・一般雑誌等掲載<br>計7件        | <p>(1) 平成 24 年 12 月 5 日、時事通信、「省エネ、安価でアンモニア合成＝将来の利用拡大に期待」<br/>                 (2) 平成 24 年 12 月 5 日、日刊工業新聞、「東大、安価な鉄触媒でアンモニア常温常圧合成に成功」<br/>                 (3) 平成 24 年 12 月 7 日、日経産業新聞、「アンモニア合成常温常圧合成で実現」<br/>                 (4) 化学工業日報、「アンモニア転機迎える基礎原料」<br/>                 (5) 平成 25 年 1 月 7 日、日刊工業新聞、「ハーバー・ボッシュ法 工業化 100 年、アンモニアに再び脚光」<br/>                 (6) 平成 25 年 1 月 8 日、日本経済新聞、「アンモニア省エネ製造 東大、鉄の化合物を触媒に」<br/>                 (7) 平成 25 年 1 月 8 日、読売新聞、「アンモニア 合成効率化人類を救う 画期的触媒を発見 常温常圧で生産も」</p> |
| その他                      |  |

4. その他特記事項

研究代表者である西林が、「錯体化学的アプローチによる次世代型窒素固定法の開発」の研究業績により、第 1 回グリーン・サステイナブルケミストリー奨励賞（社団法人新化学技術振興協会）を受賞した（平成 24 年 5 月）。

実施状況報告書(平成24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せん

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<br>(前年度迄の累計) | ③当該年度受領額   | ④(=①-②-③)未受領額 | 既返還額(前年度迄の累計) |
|------|-------------|--------------------|------------|---------------|---------------|
| 直接経費 | 136,000,000 | 95,000,000         | 20,500,000 | 20,500,000    | 0             |
| 間接経費 | 40,800,000  | 28,500,000         | 6,150,000  | 6,150,000     | 0             |
| 合計   | 176,800,000 | 123,500,000        | 26,650,000 | 26,650,000    | 0             |

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<br>(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 | 当該年度返還額 |
|------|------------|------------|--------------------------|-------------------|------------|-----------------|---------|
| 直接経費 | 9,675,383  | 20,500,000 | 0                        | 30,175,383        | 20,166,109 | 10,009,274      | 0       |
| 間接経費 | 28,500,000 | 6,150,000  | 0                        | 34,650,000        | 0          | 34,650,000      | 0       |
| 合計   | 38,175,383 | 26,650,000 | 0                        | 64,825,383        | 20,166,109 | 44,659,274      | 0       |

3. 当該年度の執行額内訳 (単位:円)

|         | 金額         | 備考                    |
|---------|------------|-----------------------|
| 物品費     | 3,414,417  | 実験試薬及び溶媒等             |
| 旅費      | 2,531,942  | 研究成果発表旅費(ポルトガル、スペイン)等 |
| 謝金・人件費等 | 11,791,543 | 博士研究員人件費              |
| その他     | 2,428,207  | 論文別刷代金、学会参加費、修理費等     |
| 直接経費計   | 20,166,109 |                       |
| 間接経費計   | 0          | 次年度に繰越したため            |
| 合計      | 20,166,109 |                       |

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<br>(単位:円) | 金額<br>(単位:円) | 納入<br>年月日 | 設置研究機関名 |
|-----|----------|----|--------------|--------------|-----------|---------|
|     |          |    |              | 0            |           |         |
|     |          |    |              | 0            |           |         |
|     |          |    |              | 0            |           |         |