

課題番号	GR025
------	-------

**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 25 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	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

<p>《平成25年度》 平成25年度は主に以下の検討を行う。</p> <p><b>錯体の設計</b> 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電子授受可能な置換基の導入が触媒能に及ぼす影響を詳細に検討する。更なる触媒活性の向上を目指して、より強固に金属に配位することが知られている従来の PCP 型ピンサー配位子とは異なるより新しいタイプの PCP 型ピンサー配位子を設計及び合成し、これを有するモリブデン窒素錯体合成すると共に、触媒能についても検証を行う。</p> <p><b>反応系の開発</b> 実用化を視野に入れたスケールアップの検討やそれに伴い発生する問題点の解決を試みる。更に実用化に関する共同研究に取り組む。</p> <p><b>反応機構の解明</b> これまでの検討で反応中間体として、触媒活性を有するモリブデンニトリド錯体及びモリブデンイミド錯体の単離に成功した。これにより反応機構の解明が可能になり、理論計算による反応機構を解明することができた。今年度はより詳細な反応機構解明に取り組む。</p> <p><b>その他関連課題</b> 昨年度までの研究成果として、より安価で入手容易な鉄錯体を用いたアンモニア等価体であるシリルアミン合成の開発とその反応機構の解明に成功している。これらの結果を踏まえて、より高活性な反応系の開発を目指す。</p>
---

2. 研究の実施状況

<p>《平成25年度》 <b>錯体の設計</b> ピンサー配位子上に存在する置換基の種類は、対応する窒素架橋2核モリブデン窒素錯体の酸化還元電位と配位窒素分子の電子密度とに極めて良好な相関関係があることを実験的及び理論計算により明らかにした。また、アンモニア生成と触媒反応で副生成物として観測されてきた水素ガス生成との生成経路には密接な関連性があり、水素ガスの生成を抑えることがアンモニア生成の反応性を向上させるには必須であることを明らかにした。この成果を踏まえて分子設計した新しいタイプの PCP 型ピンサー配位子やアザフェロセン骨格を持つ PNP 型ピンサー</p>
---

## 様式19 別紙1

配位子等を設計・合成し、対応する窒素錯体の合成を行い、それぞれの新規錯体の反応性についても検証を行った。

### 反応系の開発

昨年度までの反応系と比べて 10 倍及び 20 倍のスケールアップにそれぞれ成功した。この様に実験室レベルでのスケールアップには大きな問題は生じなかった。実用化を見据えた共同研究については、経済性の問題で実用化には残念ながら至っていない。

### 反応機構の解明

昨年度までの検討結果を踏まえて、詳細な反応機構の解明に成功した。窒素架橋 2 核モリブデン窒素錯体の内、片方のモリブデン窒素錯体は架橋窒素部位を介して電子授受が可能な一種の配位子として他方のモリブデン部位に対して機能しているという極めて特異的な性質を示しながら、触媒的アンモニア生成反応を進行させている詳細な反応機構の解明に成功した。

### 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、ある種のコバルト錯体が有効な触媒として働くことを見出した。これは世界初のコバルト触媒による窒素固定反応であり、反応活性種の推定や反応機構の解明にも成功した。

触媒的アンモニア生成反応におけるプロトン源及び還元剤を水素分子（水素ガス）由来から誘導するための反応系の開発に成功した。触媒量の硫黄架橋 2 核ルテニウム錯体存在下、常温常圧の水素分子がプロトンと電子とへ触媒的に変換される反応系の開発に成功した。これは常温常圧下での窒素ガスと水素ガスからの触媒的アンモニア生成反応の開発に繋がる研究成果である。

## 3. 研究発表等

雑誌論文  計13件	(掲載済み一査読有り) 計9件 (1) Visible Light-Mediated Oxidative Decarboxylation of Arylacetic Acids into Benzyl Radicals: Addition to Electron-Deficient Alkenes by Using Photoredox Catalysts □Y. Miyake, K. Nakajima, and Y. Nishibayashi, □ <i>Chem. Commun.</i> , <b>49</b> , 7854-7856 (2013). (2) Copper-Catalyzed Nucleophilic Trifluoromethylation of Propargylic Halides □Y. Miyake, S. Ota, M. Shibata, K. Nakajima, and Y. Nishibayashi, □ <i>Chem. Commun.</i> , <b>49</b> , 7809-7811 (2013). (3) Design and Preparation of Molybdenum-Dinitrogen Complexes Bearing Ferrocenyldiphosphine and Pentamethylcyclopentadienyl Moieties as Auxiliary Ligands □T. Miyazaki, Y. Tanabe, M. Yuki, Y. Miyake, K. Nakajima, and Y. Nishibayashi, <i>Chemistry-A European Journal</i> , <b>19</b> , 11874-11877 (2013). (4) Preparation and Reactivity of Molybdenum-Dinitrogen Complexes Bearing Arsenic-Containing ANA-Type Pincer Ligand □Y. Tanabe, S. Kuriyama, K. Arashiba, Y. Miyake, K. Nakajima, and Y. Nishibayashi, □ <i>Chem. Commun.</i> , <b>49</b> , 9290-9292 (2013). (5) Preparation and Reactivity of Dinitrogen-Bridged Dimolybdenum Tetrachloride Complex □K. Arashiba, S. Kuriyama, K. Nakajima, and Y. Nishibayashi, <i>Chem. Commun.</i> , <b>49</b> , 11215-11217 (2013). (6) Visible Light-Mediated Addition of $\alpha$ -Aminoalkyl Radicals to [60]Fullerene Using Photoredox Catalysts □Y. Miyake, Y. Ashida, K. Nakajima, and Y. Nishibayashi, <i>Chemistry-A European Journal</i> , <b>20</b> , early view (2014). (7) Unique Behavior of Dinitrogen-Bridged Dimolybdenum Complexes Bearing Pincer Ligand towards Catalytic Formation of Ammonia □H. Tanaka, K. Arashiba, S. Kuriyama, A. Sasada, K. Nakajima, K. Yoshizawa, and Y. Nishibayashi, <i>Nature Communications</i> , <b>5</b> , 3737 (2014). (8) 遷移金属窒素錯体を用いた触媒的アンモニア合成法の最近の進展と今後の展望 □西林仁昭, □ 錯体化学会誌( <i>Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.</i> ), <b>62</b> , 21-25 (2013). (9) Developing More Sustainable Processes for Ammonia Synthesis □Y. Tanabe and Y. Nishibayashi, □ <i>Coord. Chem. Rev.</i> , <b>257</b> , 2551-2564 (2013). (掲載済み一査読無し) 計3件 (10) 穏和な条件下での触媒的アンモニア合成の開発を目指して □田邊資明、西林仁昭, □ ファインケミカル, 7月号, 42-48 (2013). (11) 鉄錯体は「窒素固定能」を秘めていた！-常温常圧の窒素ガスからのアンモニア変換に光明 □西林仁昭, □ 化学, 6月号, 37-42 (2013). (12) 常温常圧下での触媒的アンモニア合成反応開発の現状と将来展望 □田邊資明、西林仁昭, □ 日本エネルギー学会誌, 93, 386-392 (2014). (未掲載) 計1件 (13) 遷移金属窒素錯体を用いた触媒的窒素固定反応に関する最近の進展 □西林仁昭、荒芝和也、結城雅弘, □ 有機合成化学協会誌, <b>72</b> , in press (2014).
会議発表  計19件	専門家向け 計17件 招待講演・依頼講演(6件) (1) 第3期第6回フロンティアサロン、2013年7月5日、フロンティアサロン(交詢社)、「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) (2) 平成25年度東京大学—熊本県高校生交流会(東京大学大学院工学系研究科総合研究機構主催)、2013年7月29日、東京大学、「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」(依頼講演) (3) The 17th International Congress on Nitrogen Fixation, October 14, 2013, Miyazaki, “Molybdenum-Catalyzed Reduction of Molecular Dinitrogen into Ammonia under Mild Reaction Conditions” (依頼講演) (4) 平成25年度次世代材料・テクノロジー研究会セミナー(名古屋工業大学主催)、2013年10月30日、名古屋工業大学、「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) (5) 第63回錯体化学討論会(錯体化学会主催)、2013年11月2日、沖縄、「Molybdenum-Catalyzed Reduction of Molecular Dinitrogen into Ammonia under Mild Reaction Conditions” (依頼講演) (6) NSC-JST Workshop, December 17, 2013, National Center University, Taiwan, “Molybdenum-Catalyzed Reduction of Molecular Dinitrogen into Ammonia under Mild Reaction Conditions” (招待講演) 学会発表(11件) (1) 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、第60回有機金属化学討論会(東京)、2013年9月12日~14日。 (2) 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ーレンの官能基化反応の開発、第60回有機金属化学討論会(東京)、2013年9月12日~14日。 (3) 栗山翔吾・荒芝和也・中島一成・西林仁昭: メタロセン置換PNP配位子を有するモリブデン窒素錯体を用いた触媒的アンモニア生成反応、第60回有機金属化学討論会(東京)、2013年9月12日~14日。 (4) 栗山翔吾・荒芝和也・中島一成・西林仁昭: メタロセン置換PNP配位子を有するモリブデン窒素錯体を用いた触媒的アンモニア生成反応、第63回錯体化学討論会(沖縄)、

様式19 別紙1

	<p>2013年11月2日～4日.                  (5) 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<math>\alpha</math>-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、第40回有機典型元素化学討論会(大阪)、2013年12月5日～7日.                  (6) 北川舞・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<math>\alpha</math>-シリルアミンからのラクタム合成反応の開発、日本化学会第94春季年会(名古屋)、2014年3月27日～30日.                  (7) 芦田裕也・中島一成・西林仁昭: 光誘起電子移動を用いた<math>\alpha</math>-アミノアルキルラジカルのコラニユレンへの付加反応の開発、日本化学会第94春季年会(名古屋)、2014年3月27日～30日.                  (8) 田辺資明・栗山翔吾・荒芝和也・中島一成・西林仁昭: 含ヒ素ANA型ピンサー配位子を有するルテニウム錯体の合成と触媒能、日本化学会第94春季年会(名古屋)、2014年3月27日～30日.                  (9) 柴田雅史・中島一成・西林仁昭: 銅触媒を用いたエナンチオ選択的プロパルギル位エーテル化反応、日本化学会第94春季年会(名古屋)、2014年3月27日～30日.                  (10) 栗山翔吾・荒芝和也・中島一成・西林仁昭: モリブデン錯体を用いた触媒的アンモニア生成反応における顕著な置換基効果、日本化学会第94春季年会(名古屋)、2014年3月27日～30日.                  (11) 永澤彩・荒芝和也・栗山翔吾・中島一成・西林仁昭: PCP型ピンサー配位子を有するモリブデン窒素錯体の合成と触媒活性、日本化学会第94春季年会(名古屋)、2014年3月27日～30日.</p> <p>一般向け 計2件                  (1) 西林仁昭、化学生命工学—未来への挑戦—(東京大学化学生命工学専攻公開講座)、2013年11月16日、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、東京大学(依頼講演)                  (2) 西林仁昭、最先端研究開発支援プログラム FIRST シンポジウム、「科学技術が拓く2030年」へのシナリオ、2014年3月1日、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、東京(ポスター発表)</p>
図書 計0件	
産業財産権 出願・取得状 況 計1件	<p>(取得済み) 計1件                  (1) 水素酸化触媒(特願2013-239924)                  発明者: 中西治通・西林仁昭・結城雅弘、出願人: トヨタ自動車株式会社・東京大学、国内)                  (出願中) 計0件</p>
Webページ (URL)	<p>東京大学大学院工学系研究科総合研究機構西林研究室ホームページ  <a href="http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/nishiba/">http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/nishiba/</a></p>
国民との科学・技術対話 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25年7月に東京大学で一般高校生向けの講演を行った。(約40名)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。(約20名)以上の様に、平成25年度は講演で<b>合計2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 計3件	<p>(1) 2013年4月掲載、文藝春秋、5月号巻頭言、「有機合成新時代 日本再生25」(立花隆著)                  (2) 2013年7月3日掲載、日刊工業新聞、「拓く・研究人 東京大学大学院工学系研究科 准教授 西林仁昭氏 アンモニアでエネルギー革命」                  (3) 2014年3月掲載、Nature Publishing Index Asia Pacific 2013, Ammonia revolution</p>
その他	

4. その他特記事項

## 実施状況報告書(平成25年度) 助成金の執行状況

本様式の内容は一般に公表されず

## 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	既返還額(前 年度迄の累 計)
直接経費	136,000,000	115,500,000	20,500,000	0	0
間接経費	40,800,000	34,650,000	6,150,000	0	0
合計	176,800,000	150,150,000	26,650,000	0	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 (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	10,009,274	20,500,000	0	30,509,274	30,509,274	0	0
間接経費	34,650,000	6,150,000	0	40,800,000	40,800,000	0	0
合計	44,659,274	26,650,000	0	71,309,274	71,309,274	0	0

## 3. 当該年度の執行額内訳

(単位:円)

	金額	備考
物品費	12,444,809	反応装置、溶媒精製装置、実験試薬、溶媒等
旅費	858,700	研究成果発表旅費(沖縄、名古屋)等
謝金・人件費等	11,865,056	博士研究員人件費
その他	5,340,709	論文別刷代金、学会参加費、修理費等
直接経費計	30,509,274	
間接経費計	40,800,000	
合計	71,309,274	

## 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
ミニクレーブ	ブヒ社製・ SUS100mL	1	945,000	945,000	2013/7/31	東京大学
溶媒精製装置	ニッコー・ハンセ ン社・トルエン用	1	967,753	967,753	2014/1/20	東京大学
溶媒精製装置	ニッコー・ハンセ ン社・アセトニトリ	1	967,753	967,753	2014/1/22	東京大学
溶媒精製装置	ニッコー・ハンセ ン社・ジクロロメタ ン用	1	967,753	967,753	2014/1/24	東京大学