

**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 23 年度)**

本様式の内容は一般に公表されません

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23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、ピンサー配位子が配位している中心金属のモリブデンが決定的に重要な役割を果たしていることが予想できる。この中心金属の種類が反応性に及ぼす影響を詳細に検討する。

#### 反応系の開発

現在の反応系よりも、よりクリーンな反応系の開発が必要である。この問題を解決する方法として、化学試薬であるコバルトセンの代わりに、電気還元を検討する。また、プロトン源としてより安価で入手容易な水を利用することを検討する。

#### 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知見が必要不可欠である。実験的に反応中間体の単離やその反応性に関して詳細な検討を行うことは勿論のこと、理論計算により反応機構の解明に取り組む。

### 2. 研究の実施状況

#### 錯体の設計

モリブデンと同族でより電子供与性が高いタングステンを中心金属とする、ピンサー配位子を有するタングステン窒素錯体の合成に成功したが、触媒活性を示したモリブデン窒素錯体と同様の構造を有した錯体を合成することは出来なかった。合成に成功した新規なタングステン窒素錯体の反応性を詳細に検討したが、触媒活性の発現はみられなかった。同様にモリブデンと同族のクロム、バナジウムを代表とする前周期金属を中心金属とし、ピンサー配位子を持つ窒素錯体の合成も試みたが、対応する窒素錯体の合成には成功していない。

#### 反応系の開発

電気化学的還元法を用いて、よりクリーンな触媒的アンモニア合成法の開発を試みた。残念ながら触媒的アンモニア合成反応系の開発には成功せず、化学量論量以下のアンモニア生成量に留まった。触媒であるモリブデン窒素錯体上での配位窒素分子の反応性に影響を与えず、電気伝導性を持つイオン性液体を反応溶媒として利用する検討も行ったが、この場合にもアンモニアは生成するものの、化学量論量以下のアンモニア生成しか確認出来なかった。一方、安価で入手容易な水をプロトン源として用いる触媒反応を試みたが、アンモニアの生成量は化学量論量以下であった。触媒反応後の反応系中には、モリブデンオキソ錯体が生成してことが確認できた。また、このオキソ錯体から、触媒能を有する窒素錯体やニトリド錯体へ変換する試みも併せて行ったが、該当する変換反応の開発はできなかった。このオキソ錯体の生成が触媒的アンモニア生成反応を阻害していることが確認出来た。

## 様式19 別紙1

### 反応機構の解明

より効率的な反応系の開発を指向して、反応中間体の単離を試みた。触媒反応からは直接反応中間体を単離することはできなかったが、別途に合成したモリブデン錯体の内、中性の単核ニトリド錯体、カチオン性の単核ニトリド錯体が窒素錯体と同等な触媒能を有することを見出した。これまで触媒的アンモニア生成反応に対して唯一触媒能を持つことが知られていた窒素架橋二核モリブデン窒素錯体以外のモリブデン錯体が触媒活性を示すことが初めて確認出来た。この実験結果は、反応機構解明に繋がる大きな前進である。

## 3. 研究発表等

雑誌論文 計8件	(掲載済み－査読有り) 計8件 (1) Propargylic Substitution Reaction Catalyzed by Group IV (Ti, Zr, Hf)-Ru Heterobimetallic Complexes □T. Miyazaki, Y. Tanabe, M. Yuki, Y. Miyake, and Y. Nishibayashi, □ <i>Organometallics</i> , <b>30</b> , 3194-3199 (2011). (2) Remarkable Effect of Valence Electrons in Thiolato-Bridged Diruthenium Complexes toward Catalytic Dimerization of <i>o</i> -Methylstyrenes □Y. Miyake, T. Moriyama, Y. Tanabe, G. Onodera, and Y. Nishibayashi, □ <i>Organometallics</i> , <b>30</b> , 5972-5977 (2011). (3) (S,S)-FOXAP; Ferrocene, 1-[(4 <i>S</i> )-4,5-dihydro-4-(1-methylethyl)-2-oxazolyl]-2-(diphenylphosphino)-, (2 <i>R</i> )-□Y. Nishibayashi, □ <i>Electronic Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis</i> , RN01404 (2012). (4) Selenoxide Elimination and [2,3]-Sigmatropic Rearrangement □Y. Nishibayashi and S. Uemura, □ <i>Organoselenium Chemistry-Synthesis and Reactions</i> ; Ed. T. Wirth, WILEY-VCH, 287-320 (2012). (5) Transition Metal-Catalyzed Enantioselective Propargylic Substitution Reactions of Propargylic Alcohol Derivatives with Nucleophiles □Y. Nishibayashi □, <i>Synthesis (Review, invitation)</i> , <b>44</b> , 489-503 (2012). (6) Cooperative Catalytic Reactions Using Distinct Metal Catalysts: Ruthenium- and Copper-Catalyzed Enantioselective Propargylic Alkylation □M. Ikeda, Y. Miyake, and Y. Nishibayashi □, <i>Chemistry-A European Journal</i> , <b>18</b> , 3321-3328 (2012). (7) Visible Light Mediated Utilization of <i>o</i> -Aminoalkyl Radicals: Addition to Electron Deficient Alkenes Using Photoredox Catalysts □Y. Miyake, K. Nakajima, and Y. Nishibayashi □, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , <b>134</b> , 3338-3341 (2012). (8) Synthesis and Protonation of Molybdenum- and Tungsten-Dinitrogen Complexes Bearing PNP-type Pincer Ligands □K. Arashiba, K. Sasaki, S. Kuriyama, Y. Miyake, H. Nakanishi, and Y. Nishibayashi, □ <i>Organometallics</i> , <b>31</b> , 2035-2041 (2012). (掲載済み－査読無し) 計0件 (未掲載) 計0件
会議発表 計25件	専門家向け 計25件 招待講演・依頼講演(7件) (1) 東京工業大学応用化学専攻応用化学特論第二、2011年6月10日、東京工業大学、「複数の金属を利用した革新的分子変換反応の開発を目指して」(依頼講演) (2) The 14th Asian Chemical Congress (14ACC), September 5-8, 2011, Bangkok, Thailand, “Molybdenum-Catalyzed Reduction of Molecular Dinitrogen into Ammonia under Mild Reaction Conditions” (招待講演) (3) 第4回有機触媒シンポジウム、2011年9月17日、東京理科大学、「有機触媒及び遷移金属触媒による協奏的不斉合成反応：エナンチオ選択的プロパルギル位アルキル化反応」(招待講演) (4) 触媒学会群馬支部講演会、2011年10月21日、群馬大学、「複数の金属を利用した革新的分子変換反応の開発を目指して」(招待講演) (5) 第18回グリーンケミストリーフォーラム「分子活性化を鍵とするグリーンケミストリー」、2011年10月31日、岡山大学、「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」(招待講演) (6) 三井化学株式会社、2011年12月16日、袖ヶ浦中央研究所、「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」(招待講演) (7) 北海道大学 GCOE-第17回精密合成化学セミナー ジョイントシンポジウム、2011年12月19日、北海道大学、「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」(招待講演) 学会発表(18件) (1) M. Ikeda, Y. Miyake, Y. Nishibayashi: Cooperative Catalytic Reactions Using Transition Metal Catalysts: Copper- and Ruthenium-Catalyzed Enantioselective Propargylic Alkylation, The 16th International Symposium on Organometallic Chemistry Directed toward Organic Synthesis, July 24-28, 2011, China. (2) T. Miyazaki, Y. Tanabe, M. Yuki, Y. Miyake, Y. Nishibayashi: Propargylic Substitution Reaction Catalyzed by Group IV (Ti, Zr, Hf)-Ru Heterobimetallic Complexes, The 16th International Symposium on Organometallic Chemistry Directed toward Organic Synthesis, July 24-28, 2011, China. (3) K. Sakata, Y. Miyake, Y. Nishibayashi: Quantum Chemical Study of Ruthenium-Catalyzed [3+2] Cycloaddition of Aldehydes via Ruthenium-Allenylidene Intermediates, The 16th International Symposium on Organometallic Chemistry Directed toward Organic Synthesis, July 24-28, 2011, China. (4) 池田 将・三宅由寛・西林仁昭: 遷移金属触媒による協奏的不斉合成反応：銅触媒及び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、第58回有機金属化学討論会(東京)、2011年9月7日～9日。 (5) 結城 雅弘・三宅由寛・西林仁昭: チオラート架橋二核鉄錯体の設計・合成とヒドラジ

様式19 別紙1

	<p>ンの触媒的還元反応への応用、第58回有機金属化学討論会(東京)、2011年9月7日~9日。          (6) 栗山翔吾・荒芝和也・三宅由寛・西林仁昭: 窒素架橋二核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、第58回有機金属化学討論会(東京)、2011年9月7日~9日。          (7) 栗山翔吾・荒芝和也・三宅由寛・西林仁昭: 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、第61回錯体化学討論会(岡山理科大学)、2011年9月17日~19日。          (8) 結城 雅弘・三宅由寛・西林仁昭:チオラート架橋二核鉄及び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、第61回錯体化学討論会(岡山理科大学)、2011年9月17日~19日。          (9) 栗山翔吾・荒芝和也・三宅由寛・西林仁昭: PNP型ピンサー配位子を持つ窒素架橋二核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、第38回有機典型元素化学討論会(石川)、2011年12月7日~9日。          (10) 中島一成・三宅由寛・西林仁昭: 誘起電子移動を鍵とする<math>\alpha</math>アミノアルキルラジカルのアルケンへの付加反応、日本化学会第92春季年会(横浜)、2012年3月25日~28日。          (11) 栗山翔吾・荒芝和也・三宅由寛・西林仁昭: フェロセン置換PNP配位子を有するモリブデン窒素錯体の合成と反応性、日本化学会第92春季年会(横浜)、2012年3月25日~28日。          (12) 木下栄里子・荒芝和也・三宅由寛・西林仁昭: 非対称なPNP型ピンサー配位子を持つモリブデン窒素錯体の合成と反応性、日本化学会第92春季年会(横浜)、2012年3月25日~28日。          (13) 田辺資明・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、日本化学会第92春季年会(横浜)、2012年3月25日~28日。          (14) 宮崎貴匡・田辺資明・結城雅弘・三宅由寛・西林仁昭: シクロペンタジエニル配位子を有するモリブデン窒素錯体の合成と反応性、日本化学会第92春季年会(横浜)、2012年3月25日~28日。          (15) 樋口 悠・中島一成・三宅由寛・西林仁昭: 電子受容部位を持つ遷移金属錯体の合成と反応性、日本化学会第92春季年会(横浜)、2012年3月25日~28日。          (16) 柴田雅史・池田将啓・三宅由寛・西林仁昭: 遷移金属及びプレンステッド酸触媒を用いた協奏的触媒反応の開発: アルコールを求電子剤とする<math>\beta</math>-ケトホスホン酸エステルのエナンチオ選択的アルキル化反応、日本化学会第92春季年会(横浜)、2012年3月25日~28日。          (17) 太田慎一・池田将啓・三宅由寛・西林仁昭: 銅触媒によるアリル位トリフルオロメチル化反応、日本化学会第92春季年会(横浜)、2012年3月25日~28日。          (18) 本山和樹・池田将啓・三宅由寛・西林仁昭: 異種遷移金属触媒を用いた協奏的不斉合成反応の開発: プロパルギルアルコールと<math>\beta</math>-ケトホスホン酸エステルとの反応によるエナンチオ選択的プロパルギル位アルキル化反応、日本化学会第92春季年会(横浜)、2012年3月25日~28日。</p> <p>一般向け 計0件</p>
図書 計0件	
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	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。以上の様に、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。
新聞・一般雑誌等掲載 計3件	(1) 平成23年5月17日、日刊工業新聞 「東京大学など、モリブデン含む触媒開発」 (2) 平成23年7月、世界を変えるエコ技術(山路達也;ポット出版)「アンモニア社会」 (3) 平成24年1月6日、日本産業新聞 「アンモニア合成、代替研究進む」
その他	

4. その他特記事項

研究代表者である西林が、「錯体化学を用いた新しい窒素固定法の開発」の研究業績により、第8回日本学術振興会賞を受賞した(平成24年2月)。

## 実施状況報告書(平成23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	95,000,000	0	41,000,000	0
間接経費	40,800,000	28,500,000	0	12,300,000	0
合計	176,800,000	123,500,000	0	53,300,000	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 (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	93,560,414	0	0	93,560,414	83,885,031	9,675,383	0
間接経費	28,500,000	0	0	28,500,000	0	28,500,000	0
合計	122,060,414	0	0	122,060,414	83,885,031	38,175,383	0

## 3. 当該年度の執行額内訳 (単位:円)

	金額	備考
物品費	73,715,351	質量分析装置、X線発生装置、実験試薬等
旅費	1,079,580	研究成果発表旅費(名古屋大学)等
謝金・人件費等	7,584,142	博士研究員人件費
その他	1,505,958	論文別刷代金、学会参加費、設備使用料金等
直接経費計	83,885,031	
間接経費計	0	
合計	83,885,031	

## 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
質量分析装置	日本電子(株)	1	31,500,000	31,500,000	2011/6/20	東京大学
微小焦点高輝度X 線発生装置	リガク(株)	1	23,100,000	23,100,000	2011/9/2	東京大学
グローブボックス	VAC社	1	7,287,000	7,287,000	2011/6/21	東京大学