

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) 実績報告書

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. 研究実施期間 平成23年2月10日～平成26年3月31日

2. 収支の状況

(単位:円)

	交付決定額	交付を受けた額	利息等収入額	収入額合計	執行額	未執行額	既返還額
直接経費	136,000,000	136,000,000	0	136,000,000	136,000,000	0	
間接経費	40,800,000	40,800,000	0	40,800,000	40,800,000	0	
合計	176,800,000	176,800,000	0	176,800,000	176,800,000	0	0

3. 執行額内訳

(単位:円)

費目	平成22年度	平成23年度	平成24年度	平成25年度	合計
物品費	1,409,586	73,715,351	3,414,417	12,444,809	90,984,163
旅費	0	1,079,580	2,531,942	858,700	4,470,222
謝金・人件費等	0	7,584,142	11,791,543	11,865,056	31,240,741
その他	30,000	1,505,958	2,428,207	5,340,709	9,304,874
直接経費計	1,439,586	83,885,031	20,166,109	30,509,274	136,000,000
間接経費計	0	0	0	40,800,000	40,800,000
合計	1,439,586	83,885,031	20,166,109	71,309,274	176,800,000

4. 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	4,389,000	4,389,000	2011/6/21	東京大学
酸素濃度計		1	966,000	966,000	2011/6/22	東京大学
水分濃度計		1	966,000	966,000	2011/6/28	東京大学
冷凍・冷蔵庫		1	966,000	966,000	2011/7/5	東京大学
ミニクレーブ	ブッヒ社製・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・アセトニトリル	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	1	967,753	967,753	2014/1/24	東京大学

5. 研究成果の概要

原料として化石燃料を利用しない触媒的アンモニア生成反応の開発に取り組み、触媒として働くピンサー配位子を有する窒素架橋2核モリブデン窒素錯体の特異な挙動により触媒的アンモニア生成反応が進行する詳細な反応機構の解明に成功した。この結果をフィードバックし、効果的に配位子を修飾することで、より高活性な触媒能を有する錯体の開発やより安価な鉄錯体などを用いた触媒的窒素固定法の開発にも成功した。開発に成功した触媒的アンモニア生成反応を挑戦的な研究目標であった電気化学的還元反応系や光誘起電子移動反応系へ応用することには成功したとはいえないが、アンモニアをエネルギー源として利用するアンモニア社会構築に必要な次世代型窒素固定法の開発に繋がるグリーン・イノベーションの推進へ大きく寄与する研究成果を達成した。

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)
研究成果報告書**

本様式の内容は一般に公表されます

研究課題名 (下段英語表記)	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
	Development of Next Generation Nitrogen Fixation to Realize Low Carbon Society by Using Ammonia as Energy Source
研究機関・部局・職名 (下段英語表記)	東京大学・大学院工学系研究科・准教授
	Institute of Engineering Innovation, School of Engineering, The University of Tokyo, Associate Professor
氏名 (下段英語表記)	西林 仁昭
	Yoshiaki Nishibayashi

研究成果の概要

(和文):

原料として化石燃料を利用しない触媒的アンモニア生成反応の開発に取り組み、触媒として働くピンサー配位子を有する窒素架橋2核モリブデン窒素錯体の特異な挙動により触媒的アンモニア生成反応が進行する詳細な反応機構の解明に成功した。この結果を踏まえ、効果的に配位子を修飾することで、より高活性な触媒能を有する錯体の開発やより安価な鉄錯体などを用いた触媒的窒素固定法の開発にも成功した。開発に成功した触媒的アンモニア生成反応を挑戦的な研究目標であった電気化学的還元反応系や光誘起電子移動反応系へ応用することには成功したとはいえないが、アンモニアをエネルギー源として利用する低炭素社会であるアンモニア社会の実現に必要な次世代型窒素固定法の開発へ大きく寄与する研究成果を達成した。

(英文):

Toward the development of catalytic formation of ammonia from molecular dinitrogen without using fossil fuels, we have found the detailed reaction pathway by the use of dinitrogen-bridged dimolybdenum-dinitrogen complex bearing PNP-type pincer ligands as a catalyst. Based on this finding, we have also found novel nitrogen fixation system, where more efficient and cheap

様式21

molybdenum and iron complexes were used as catalysts. Although we have not succeed in development of novel nitrogen fixation by using electrochemical reduction and photo-induced electron-transfer, we have achieved the research result which will contribute to the development of next generation nitrogen fixation, to realize low carbon society by using ammonia as energy source.

1. 執行金額 176,800,000 円
(うち、直接経費 136,000,000 円、 間接経費 40,800,000 円)

2. 研究実施期間 平成23年2月10日～平成26年3月31日

3. 研究目的

温和な反応条件下での空中窒素の触媒的な窒素固定法の開発は人類が達成すべき最重要研究課題の一つである。根粒バクテリアである窒素固定酵素ニトロゲナーゼが常温常圧で窒素分子をアンモニアに変換していることを考慮すると、決して達成不可能な研究課題ではない。しかし、現在まで多くの科学者がこの研究課題に取り組んできたが成功例はまだなく、課題達成には従来には見られない思い切った観点からの研究への取り組みが必要であると思われる。

工業的な窒素固定法として、高温高压の厳しい反応条件下で窒素と水素からアンモニアを得るハーバー・ボッシュ法が20世紀初頭に開発されて以来現在まで長年にわたり用いられている。しかし、これはエネルギー多消費型のプロセスであり、より効率的な窒素固定法の開発は化学が達成すべき最重要研究課題の一つである。本研究者は、独創的な着眼点からの錯体化学的アプローチにより化学者の長年の夢であった非常に温和な反応条件下でのアンモニア合成を達成している。これら達成してきた研究成果は、錯体化学・超分子化学のみならず、その周辺研究領域にも大きなインパクトを与える非常に先駆的かつ独創的な研究成果(一部の研究成果は *Science* 誌や *Nature* 誌に解説記事として掲載されている)であり、基礎ならび応用化学の発展に大きく貢献するものとして、国の内外で高く評価されている。

これらの研究背景を踏まえて、昨今非常に興味深い反応性を達成しているピンサー型配位子を有するルテニウムに代表される後周期遷移金属錯体とは対照的に、ピンサー型配位子を有する前周期遷移金属錯体の反応性に関する研究は非常に遅れていることに着目し、新しくピンサー型配位子を有するモリブデン窒素錯体を分子設計し、その合成法を確立することに成功した。さらに、この新規に合成した窒素架橋二核モリブデン錯体が窒素ガスを触媒的にアンモニアへと変換する機能を有することを見出した。開発に成功した反応は、それまで唯一の成功例であった MIT の Schrock らが開発に成功した反応系より触媒活性が高く、その展開が大いに期待できた。この様な予備的な知見を基に、ハーバー・ボッシュ法にとって代わる次世代型窒素固定法に関する基盤を支える学術的

な知見を得ることを研究期間内に達成すべき目標として設定した。この次世代を担う窒素固定法を開発することができれば、アンモニアをエネルギー源として利用する低炭素社会を実現することが可能となる。最終的には、この技術の開発が現在の世界が抱えているエネルギーに関する諸問題を一挙に解決することができる考えた。

4. 研究計画・方法

上述した「3. 研究目的」の項で説明した様に、本研究者は次世代型窒素固定法開発のきっかけとなる温和な反応条件下での窒素ガスからのアンモニア合成に成功している。この重要な知見を基にしてより効率的な反応系の開発を行うことを主な研究目的とする。主に、次の三つの観点から研究を行った。

1. 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。

2. 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。特に、従来から共同研究を行ってきた九州大学先導研究所教授吉澤一成先生と連絡を密に取ることで、情報を共有し、効率的な研究推進を行う。また、錯体自身の反応性などの詳細に関しては、従来から共同研究を行ってきた星薬科大学准教授坂田健先生と連絡を密に取ることで、情報を共有し、効率的な研究推進を行う。

3. 反応系の開発

これまでの反応系では、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、反応の進行と共に、反応系中には大量の残留物が生成してしまう。これらの残留物はアンモニア生成反応に悪影響を与えかねず、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。電気還元では、反応系には余計な残留物を生成させることなく、効率的なアンモニア合成の開発が可能である。また、プロトン源として酸を用いているが、より安価で環境に優しい水をプロトン源として用いる事も検討する。

最終的には、無尽蔵とも言える光エネルギーを利用し、水をプロトン源及び犠牲還元剤として利用することでアンモニアを生成する反応系の開発にも着手する。既に予備的な結果として、光エネルギーを利用した水からの水素生成反応の開発には成功しているので、これらの知見を踏まえて、窒素ガス、太陽光及び水からの究極的なアンモニア合成反応の開発に取り組む。

4. その他関連課題

別の知見からの新たな触媒反応系の開発も試みる。本研究者はジルコニウムを有するモリブデン二核錯体の合成にも既に成功している。対応する窒素錯体を合成し、その触媒能を有することが期待出来る反応性についても詳細な検討を行う予定である。

5. 研究成果・波及効果

1. 錯体の設計

触媒活性を示した PNP ピンサー配位子に様々な置換基を導入した新しい PNP ピンサー配位子に加えて、PCP ピンサー配位子、CNC ピンサー配位子等の設計・合成を行うと共に、対応するモリブデン窒素錯体の合成を行った。その結果、電子供与性基を PNP ピンサー配位子に導入することで飛躍的な触媒活性の向上が見られることが明らかになった。無置換の場合と比べて、触媒当たりのアンモニア生成量は2倍以上に達した。また、フェロセンに代表される酸化還元部位を PNP ピンサー配位子導入した場合には、フェロセン内に存在する鉄原子から反応活性部位であるモリブデンへと分子内電子移動によりアンモニア生成速度が飛躍的に向上するが明らかになった。アンモニアの生成過程を詳細に追跡することで、副生成物である水素ガスの生成量を抑制することがアンモニア生成量を向上させる為には、必須であることを明らかにした。更に、アンモニア生成を促進する触媒の失活の原因である中心金属であるモリブデンからの配位子の解離を抑制可能な PCP ピンサー配位子が極めて高い潜在能力を有するピンサー配位子として働くことを明らかにした。

一方、フェロセニルジホスフィンを補助配位子として有する窒素架橋2核モリブデン錯体の設計・合成に成功した。この2核錯体の架橋窒素分子は、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を明らかにした。この可逆性はハーバー・ボッシュ法によるアンモニア合成反応系でおこると予想されるモデル反応であるとも考えられ、極めて興味深い知見である。

以上の様に、新しい錯体を設計することにより、触媒的アンモニア生成反応に関する極めて先見的な知見を得ることに成功した。今後は得られた知見を踏まえて、実用性を見据えたより高活性な反応系の開発が期待できる。

2. 反応機構の解明

触媒反応液中からの反応中間体の単離を試みたが、極めて不安定な錯体のみが観測され、安定な状態での単離には成功しなかった。これを踏まえて、反応中間体であると推定される単核モリブデンニトリド錯体及びイミド錯体の別途合成を試み、触媒能を有する対応する錯体の合成に成功し、その詳細な構造及び反応性を解明することに成功した。また、この触媒能を有する反応中間体に関する情報を踏まえて、九州大学吉澤研究室との理論計算による共同研究により、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。

以上の様に、詳細な反応機構の解明に成功したことにより、より高活性な触媒設計に関する極めて重要な指針を得ることに成功した。今後は得られた知見を踏まえて、実用性を見据えたより高活性な反応系の開発が期待できる。

3. 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が、触媒的アンモニア合成反応系の開発には成功しなかった。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。

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。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た。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。

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。

以上の様に、新しい反応系の実用化に関する研究課題に関しては、極めて限定的な結果しか得られていない。しかし、何れの反応系に関しても解決すべき問題点をはっきりとさせることには成功しており、今後見出した問題点を解決することができれば、挑戦的な該当する研究課題に関して突破口を見出すことが期待できる。

4. 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。また、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実用化に成功した。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実用化に成功した。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実用化に繋がる研究成果である。

以上の様に、アンモニア等価体である触媒的シリルアミン生成反応において、学術的に極めて興味深い研究成果を得ることに成功した。今後は得られた知見を踏まえて、実用化を見据えたより高活性な反応系の実用化が期待できる。

6. 研究発表等

雑誌論文 計46件	<p>(掲載済み一査読有り) 計35件</p> <p>(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>, 3, 120-125 (2011).</p> <p>(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>, 13, 592-595 (2011).</p> <p>(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>, 133, 3498-3506 (2011).</p> <p>(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).</p> <p>(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>, 30, 3194 (2011).</p> <p>(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>, 13, 2460 (2011).</p> <p>(7) 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>, 30, 3194-3199 (2011).</p> <p>(8) Remarkable Effect of Valence Electrons in Thiolato-Bridged Diruthenium Complexes toward Catalytic Dimerization of α-Methylstyrenes □Y. Miyake, T. Moriyama, Y. Tanabe, G. Onodera, and Y. Nishibayashi, □<i>Organometallics</i>, 30, 5972-5977 (2011).</p> <p>(9) (S,S)-FOXAP; Ferrocene, 1-[(4S)-4,5-dihydro-4-(1-methylethyl)-2-oxazolyl]-2-(diphenylphosphino)-, (2R)-□Y. Nishibayashi, □<i>Electronic Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis</i>, RN01404 (2012).</p> <p>(10) 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).</p> <p>(11) Transition Metal-Catalyzed Enantioselective Propargylic Substitution Reactions of Propargylic Alcohol Derivatives with Nucleophiles □Y. Nishibayashi□, <i>Synthesis (Review, invitation)</i>, 44, 489-503 (2012).</p> <p>(12) 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>, 18, 3321-3328 (2012).</p> <p>(13) Visible Light Mediated Utilization of α-Aminoalkyl Radicals: Addition to Electron Deficient Alkenes Using Photoredox Catalysts □Y. Miyake, K. Nakajima, and Y. Nishibayashi□, <i>J. Am. Chem. Soc.</i>, 134, 3338-3341 (2012).</p> <p>(14) 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>, 31, 2035-2041 (2012).</p> <p>(15) 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>, 31, 3292-3299 (2012).</p> <p>(16) Ruthenium- and Copper-Catalyzed Enantioselective Propargylic Alkylation of Propargylic Alcohols with β-Keto Phosphonates □K. Motoyama, M. Ikeda, Y. Miyake, and Y. Nishibayashi, □<i>Organometallics</i>, 31, 3426-3430 (2012).</p> <p>(17) Synthesis of Sulfur- and Nitrogen-Bridged Diiron Complexes and Catalytic Behavior toward Hydrazines □M. Yuki, Y. Miyake, and Y. Nishibayashi, <i>Organometallics</i>, 31, 2953-2956 (2012).</p> <p>(18) Cooperative Catalytic Reactions Using Organocatalysts and Transition Metal Catalysts: Enantioselective Propargylic Allylation of Propargylic Alcohols with α,β-Unsaturated Aldehydes□M. Ikeda, Y. Miyake, and Y. Nishibayashi, □<i>Organometallics</i>, 31, 3810-3813 (2012).</p> <p>(19) Visible Light Mediated Addition of α-Aminoalkyl Radicals Generated from α-Silylamine</p>
--------------	---

- to α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds □ Y. Miyake, Y. Ashida, K. Nakajima, and Y. Nishibayashi □, *Chem. Commun.*, **48**, 6966-6968 (2012).
- (20) Enantioselective Alkylation of β -Keto Phosphonates by Direct Use of Diaryl Methanols as Electrophiles □ M. Shibata, M. Ikeda, K. Motoyama, Y. Miyake, and Y. Nishibayashi □, *Chem. Commun.*, **48**, 9528-9530 (2012).
- (21) Copper-Catalyzed Nucleophilic Trifluoromethylation of Allylic Halides □ Y. Miyake, S. Ota, and Y. Nishibayashi, □ *Chemistry-A European Journal*, **18**, 13255-13258 (2012).
- (22) Direct sp^3 C-H Amination of Nitrogen-Containing Benzoheterocycles Mediated by Visible-Light-Photoredox Catalysis □ Y. Miyake, K. Nakajima, and Y. Nishibayashi, *Chemistry-A European Journal*, **18**, 16473-16477 (2012).
- (23) 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, □ *Organometallics* **31**, 8437-8443 (2012).
- (24) Iron-Catalysed Transformation of Molecular Dinitrogen into Silylamine under Ambient Conditions □ M. Yuki, H. Tanaka, K. Sasaki, Y. Miyake, K. Yoshizawa, and Y. Nishibayashi, □ *Nature Communications*, **3**, 1254 (2012).
- (25) 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, □ *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 1758-1762 (2013).
- (26) 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, □ *Organometallics* **32**, 2007-2013 (2013).
- (27) 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, □ *Chem. Commun.*, **49**, 7854-7856 (2013).
- (28) Copper-Catalyzed Nucleophilic Trifluoromethylation of Propargylic Halides □ Y. Miyake, S. Ota, M. Shibata, K. Nakajima, and Y. Nishibayashi, □ *Chem. Commun.*, **49**, 7809-7811 (2013).
- (29) 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, *Chemistry-A European Journal*, **19**, 11874-11877 (2013).
- (30) 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, □ *Chem. Commun.*, **49**, 9290-9292 (2013).
- (31) Preparation and Reactivity of Dinitrogen-Bridged Dimolybdenum Tetrachloride Complex □ K. Arashiba, S. Kuriyama, K. Nakajima, and Y. Nishibayashi, *Chem. Commun.*, **49**, 11215-11217 (2013).
- (32) Visible Light-Mediated Addition of α -Aminoalkyl Radicals to [60]Fullerene Using Photoredox Catalysts □ Y. Miyake, Y. Ashida, K. Nakajima, and Y. Nishibayashi, *Chemistry-A European Journal*, **20**, early view (2014).
- (33) 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, *Nature Communications*, **5**, 3737 (2014).
- (34) 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(*Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.*), **62**, 21-25 (2013).
- (35) Developing More Sustainable Processes for Ammonia Synthesis □ Y. Tanabe and Y. Nishibayashi, □ *Coord. Chem. Rev.*, **257**, 2551-2564 (2013).
- (掲載済み一査読無し) 計3件
- (36) 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).
- (37) 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).
- (38) 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).
- (未掲載一査読有り) 計8件
- (39) Synthesis and Reactivity of Molybdenum-Dinitrogen Complexes Bearing PNN-Type Pincer Ligand □ K. Arashiba, K. Nakajima, and Y. Nishibayashi, *ZAAC*, in press (2014).
- (40) Enantioselective Intramolecular Propargylic Amination Using Chiral Copper-Pybox Catalyst □ M. Shibata, K. Nakajima, and Y. Nishibayashi □ *Chem. Commun.*, **50**, in press

	<p>(2014).</p> <p>(41) Synthesis and Redox Properties of PNP Pincer Complexes Based on <i>N</i>-Methyl-4,4'-Bipyridinium □Y. Miyake, K. Nakajima, Y. Higuchi, and Y. Nishibayashi □<i>Eur. J. Inorg. Chem.</i>, in press (2014).</p> <p>(42) Catalytic Formation of Ammonia from Molecular Dinitrogen by Use of Dinitrogen-Bridged Dimolybdenum-Dinitrogen Complexes Bearing PNP-Pincer Ligands: Remarkable Effect of Substituent at PNP-Pincer Ligand □S. Kuriyama, K. Arashiba, K. Nakajima, H. TanakaN. Kamaru, K. Yoshizawa, and Y. Nishibayashi, <i>J. Am. Chem. Soc.</i>, in press (2014).</p> <p>(43) Enantioselective Intramolecular Propargylic Amination Using Chiral Copper-Pybox Catalyst M. Shibata, K. Nakajima, and Y. Nishibayashi, <i>Chem. Commun.</i>, 50, in press (2014).</p> <p>(44) Copper-Catalyzed Nucleophilic Trifluoromethylation of Benzylic Chlorides Y. Miyake, S. Ota, M. Shibata, K. Nakajima, and Y. Nishibayashi, <i>Org. Biomol. Chem.</i>, in press (2014).</p> <p>(45) Synthesis of Nitrogen Heterocycles via α-Aminoalkyl Radicals Generated from α-Silyl Secondary-Amines under Visible Light Irradiation K. Nakajima, M. Kitagawa, Y. Ashida, Y. Miyake, and Y. Nishibayashi, <i>Chem. Commun.</i>, in press (2014).</p> <p>(46) 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, 72, 529-537, in press (2014).</p>
<p>会議発表 計82件</p>	<p>専門家向け 計79件 招待講演・依頼講演(22件)</p> <p>(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)</p> <p>(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)</p> <p>(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：エナンチオ選択的のプロパルギル位アルキル化反応」(招待講演)</p> <p>(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)</p> <p>(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)</p> <p>(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)</p> <p>(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)</p> <p>(8) 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)</p> <p>(9) 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)</p> <p>(10) 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)</p> <p>(11) 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)</p> <p>(12) 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)</p> <p>(13) 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)</p> <p>(14) 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)</p> <p>(15) 2013 International Nagoya Symposium on Transformative Synthesis and 9th Yoshimasa Hirata Memorial Lecture, January 9, 2013, Nagoya,</p>

	<p>“Molybdenum-Catalyzed Reduction of Molecular Dinitrogen into Ammonia under Mild Reaction Conditions” (招待講演)</p> <p>(16) 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)</p> <p>(17) 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)</p> <p>(18) 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)</p> <p>(19) 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)</p> <p>(20) 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)</p> <p>(21) 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)</p> <p>(22) 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)</p> <p>学会発表(57件)</p> <p>(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</p> <p>(2) 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、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</p> <p>(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</p> <p>(4) モリブデンとジルコノセン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</p> <p>(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</p> <p>(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</p> <p>(7) 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、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</p> <p>(8) 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. (*)</p> <p>(9) 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. (*)</p> <p>(10) K. Sakata, Y. Miyake, Y. Nishibayashi: Quantum Chemical Study of</p>
--	--

<p>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. (*)</p> <p>(11) 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. (*)</p> <p>(12) 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. (*)</p> <p>(13) 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. (*)</p> <p>(14) 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. (*)</p> <p>(15) 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. (*)</p> <p>(16) 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. (*)</p> <p>(17) 中島一成・三宅由寛・西林仁昭: 誘起電子移動を鍵とする α 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. (*)</p> <p>(18) 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. (*)</p> <p>(19) 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. (*)</p> <p>(20) 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. (*)</p> <p>(21) 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. (*)</p> <p>(22) 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. (*)</p> <p>(23) 柴田雅史・池田将啓・三宅由寛・西林仁昭: 遷移金属及びブ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 β-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. (*)</p> <p>(24) 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. (*)</p> <p>(25) 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 β-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>(26) Shogo Kuriayma, 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. (*)</p> <p>(27) Kazunari Nakajima, Yoshihiro Miyake; Yoshiaki Nishibayashi:</p>

<p>Visible-Light-Mediated Utilization of α-Aminoalkyl Radicals: Addition to Electron-Deficient Alkenes Using Photoredox Catalysts, The 25th International Conference on Organometallic Chemistry (Lisbon), September 2-7, 2012. (*)</p> <p>(28) Yoshiaki Tanabe, Taichi Moriayma, 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. (*)</p> <p>(29) 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. (*)</p> <p>(30) 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. (*)</p> <p>(31) 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. (*)</p> <p>(32) 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. (*)</p> <p>(33) 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 α 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. (*)</p> <p>(34) 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 α 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. (*)</p> <p>(35) 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 α-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. (*)</p> <p>(36) 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 α-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. (*)</p> <p>(37) 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. (*)</p> <p>(38) 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. (*)</p> <p>(39) 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. (*)</p> <p>(40) 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. (*)</p> <p>(41) 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. (*)</p> <p>(42) 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. (*)</p> <p>(43) 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 α-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</p>

<p>春季年会（草津）、2013年3月22日～25日。（*）</p> <p>(44) 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α-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。（*）</p> <p>(45) 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ー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。（*）</p> <p>(46) 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ニウム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>(47) 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。</p> <p>(48) 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α-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60回有機金属化学討論会（東京）、2013年9月12日～14日。</p> <p>(49) 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。</p> <p>(50) 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）、2013年11月2日～4日。</p> <p>(51) 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α-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。</p> <p>(52) 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α-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。</p> <p>(53) 芦田裕也・中島一成・西林仁昭：光誘起電子移動を用いたα-アミノアルキルラジカルのコラニュー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。</p> <p>(54) 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。</p> <p>(55) 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。</p> <p>(56) 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。</p> <p>(57) 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3件</p> <p>(1) 西林仁昭、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> <p>(2) 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）</p> <p>(3) 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>
--

<p>図書 計1件</p>	<p>(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), 125-137 (2011).</p>
<p>産業財産権 出願・取得 状況 計3件</p>	<p>(取得済み) 計3件 (1) 新規モリブデン錯体を用いた触媒的アンモニア合成法 (特願 2012-020860) 発明者: 島崎龍司・小畑充生・西林仁昭・荒芝和也・栗山翔吾、出願人: トヨタ自動車株式会社・東京大学、国内) (*) (2) シリルアミン及びアンモニアの製造方法 (特願 2012-204420) 発明者: 島崎龍司・小畑充生・西林仁昭・荒芝和也・栗山翔吾、出願人: トヨタ自動車株式会社・東京大学、国内) (*) (3) 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>
<p>Webページ(URL)</p>	<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 http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/nishiba/</p>
<p>国民との科学・技術対話の実施状況</p>	<p>期間内合計実施回数: 13回 平成 23 年度: 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。 平成 24 年度: 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ィ、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合計 6 回の国民との科学・技術対話を行った。 平成 25 年度: 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 年度は講演で合計 2 回の国民との科学・技術対話を行った。</p>
<p>新聞・一般雑誌等掲載 計19件</p>	<p>(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 (http://www.japanfs.org/ja/pages/030640.html)。 (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 (http://www.japanknowledge.com/top/freedisplay)。 (6) 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」 (7) 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」 (8) 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」 (9) 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」</p>

	<p>(10) 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」</p> <p>(11) 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」</p> <p>(12) 化学工業日報、「アンモニア転機迎える基礎原料」</p> <p>(13) 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」</p> <p>(14) 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」</p> <p>(15) 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> <p>(16) 2013 年 3 月掲載、Newton (ニュートン)、Science Sensor 欄、「省エネで合成エネルギー消費をおさえて、安価にアンモニアを合成する方法が開発された」(*)</p> <p>(17) 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)</p> <p>(18) 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」</p> <p>(19) 2014 年 3 月掲載、<i>Nature Publishing Index Asia Pacific 2013, Ammonia revolution</i></p>
その他	無し

7. その他特記事項

(1) 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。また、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[1] 日本経済新聞、[2] 産経新聞、[3] 読売新聞、[4] 日刊工業新聞等で紹介された(平成 22 年 12 月及び 2 月)。

(2) 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)。

(3) 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)。

(4) 2014 年 4 月 28 日に *Nature Communications* に掲載された研究成果が以下の新聞等で紹介された。[1] 2014 年 4 月 30 日掲載、日刊工業新聞、「触媒機構解明に成功 アンモニア常温常圧合成低コスト化に道」[2] 2014 年 5 月掲載、サイエンスポータル Science Portal (科学技術振興機構 JST)、科学ニュース 「常温常圧で窒素固定触媒の機能を解明」

注) 上記一覧中の(*)については、実施状況報告書に記載はないが、本研究成果報告書に追加したものです。