

令和 3 年 5 月 31 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H01201

研究課題名(和文) 触媒的窒素固定反応における超触媒の開発と機構解明

研究課題名(英文) Development of Super-Catalysts for Catalytic Nitrogen Fixation and its Mechanistic Elucidation

研究代表者

西林 仁昭 (Nishibayashi, Yoshiaki)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・教授

研究者番号：40282579

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 35,900,000円

研究成果の概要(和文)：ピンサー型配位子を有するモリブデン錯体を触媒として用いた常温常圧下でのアンモニア合成反応を開発する過程で、架橋窒素分子の切断反応を伴って進行する反応経路を経由する新しい反応系を開発することに成功した。また、ピリジン骨格を含むPNP型ピンサー配位子上への置換基を導入した種々のモリブデン錯体を触媒として用いたアンモニア合成反応を検討した結果、電子求引性基を導入した場合に、飛躍的な触媒活性の向上が観測された。この結果は、従来の反応経路により進行する既開発の反応系とは対照的な結果であった。これらの研究成果を踏まえて、窒素ガスと水とからの触媒的アンモニア合成反応の開発にも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高温高压が必要な工業的なアンモニア合成法であるハーバー・ボッシュ法に代わる次世代型窒素固定法の実用化に大きく前進する学術的な研究成果である。特に、常温常圧の極めて温和な反応条件下で進行する窒素ガスと水とからの触媒的アンモニア合成反応の開発は、単位時間当たりのアンモニア生成量は窒素固定酵素ニトロゲナーゼでのアンモニア生成速度と同等かそれ以上であり、人工的な窒素固定酵素の開発に大きく近づく研究成果であると思われる。

研究成果の概要(英文)：In the process of developing ammonia synthesis under ambient temperature and pressure using molybdenum complexes bearing pincer-type ligands as catalysts, we have succeeded in developing a novel reaction system via cleavage of bridging-dinitrogen ligand as a key step. As a result of investigating ammonia synthesis catalyzed by various molybdenum complexes bearing substituted PNP-type pincer ligands containing a pyridine skeleton, a dramatic increase in catalytic activity was observed when an electron-withdrawing group was introduced to the PNP pincer ligand. This result is in contrast to the previously developed reaction system, which proceeds by the conventional reaction pathway. Based on the results, we have also succeeded in developing a catalytic ammonia synthesis from nitrogen gas and water under ambient reaction conditions.

研究分野：分子触媒化学

キーワード：アンモニア 水 窒素ガス 窒素錯体 ニトリド錯体

1. 研究開始当初の背景

2005年に本研究代表者は東京大学大学院工学系研究科が主導する若手育成プログラムに採用されて、准教授ではあるが、独立した研究室で工学系の将来を担う研究を展開する機会を与えられたのを契機として、遷移金属窒素錯体を分子触媒として利用した触媒的窒素固定反応の開発に挑戦してきた。数年間の試行錯誤の結果、新しく分子設計したPNP型ピンサー配位子を持つ窒素架橋2核モリブデン窒素錯体が、常温常圧の温和な反応条件下での窒素ガスからのアンモニア合成反応において有効な触媒として働くことを見出した(Nishibayashi, et al, *Nature Chemistry*, 2011)。

触媒的アンモニア生成反応は、窒素架橋2核モリブデン骨格を保持した状態で進行するという特異な反応機構の解明にも成功した(Nishibayashi, et al, *Nature Communications*, 2014)。これらの反応機構に関する知見を踏まえて、ピンサー配位子内のピリジン環のパラ位に置換基を導入することで飛躍的な触媒活性の向上に成功した。つまり、電子供与性基を導入することで配位窒素分子の末端窒素の求核性が向上し、触媒反応の律速段階であった配位窒素のプロトン化反応を促進できることや(Nishibayashi, et al, *JACS*, 2015)、酸化還元部位として働くフェロセンを導入することで各種中間体の還元段階を促進できること(Nishibayashi, et al, *Chemical Science*, 2015)を明らかにした。

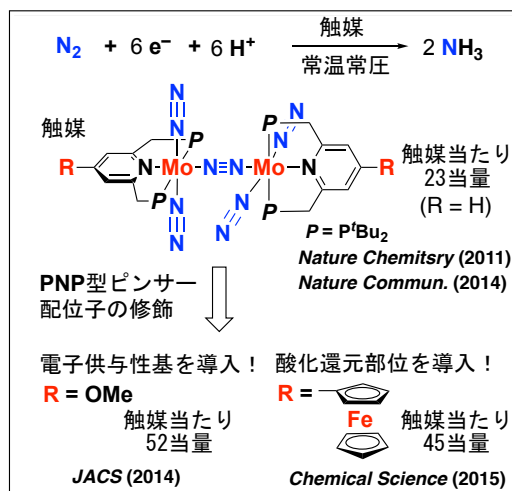
分子設計の過程で、触媒反応における触媒失活の原因の一つは、モリブデン金属からのPNP型ピンサー配位子の解離であることが明らかになった。そこで、配位子の解離を防ぎ、より電子供与能が高いNHC (N-heterocyclic carbene) 骨格を基にしたPCP型ピンサー配位子を新しく設計した。その結果、このPCP型ピンサー配位子を持つ窒素架橋2核モリブデン窒素錯体が極めて有効な触媒として働くことを明らかにした(Nishibayashi, et al, *Nature Communications*, 改訂版投稿済み)。実際、触媒当たりのアンモニア生成量は200当量以上を達成した。

これまでに知られている遷移金属窒素錯体を触媒として利用した触媒的窒素固定反応は、Schrockらの単核モリブデン窒素錯体を利用したものとPetersらの単核鉄窒素錯体を利用した2つの研究グループからの研究報告のみであるが、当研究室からの報告が注目されて、その研究進捗に注目が集まっているのが現状である。今後の数年間で大きな研究進展が期待される非常にホットな研究テーマである。一方、国内の他の研究グループからは触媒的窒素固定反応の開発に成功した報告はこれまでにない。

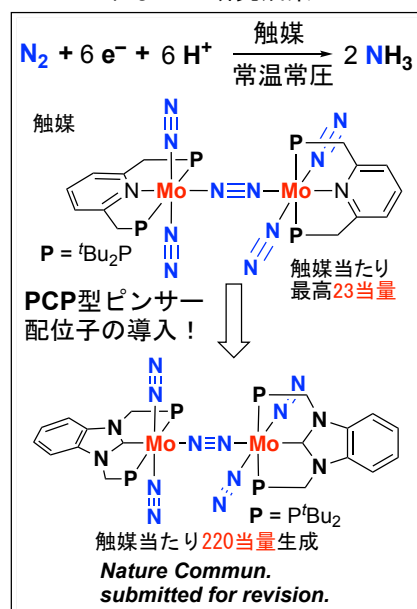
2. 研究の目的

本研究代表者がこれまで達成した温和な反応条件下での窒素ガスからの遷移金属窒素錯体を触

これまでの研究成果1：触媒的窒素固定反応の開発



これまでの研究成果2

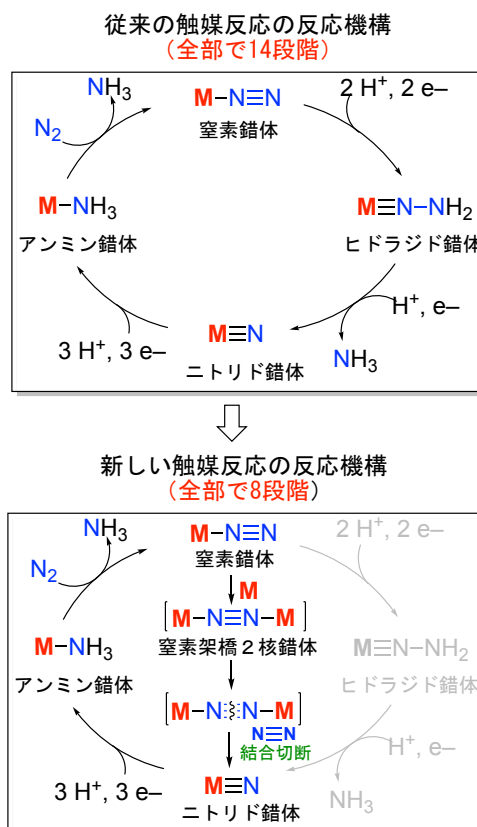


媒として用いた触媒的アンモニア生成反応の開発に関する知見を踏まえて、これまで達成された触媒能を大きく凌駕する「超触媒」（単なる改良ではなく反応の本質の変革を伴い劇的な活性の向上が見られる触媒と定義）の開発に挑戦する。

3. 研究の方法

上述した第一世代（PNP 型）及び第二世代（PCP 型）のピンサー配位子を持つ窒素架橋 2 核モリブデン窒素錯体を開発した結果を踏まえて、これまでの結果を大きく凌駕する触媒活性の達成が今回の研究課題である。

これまでに達成した触媒的アンモニア生成反応は、金属に配位した配位窒素分子の末端分子のプロトン化に始まる窒素錯体の段階的なプロトン化及び還元反応で生成するヒドラジド錯体及びヒドラジウム錯体を経由して、アンモニアとニトリド錯体、更に、アミド錯体、アンモニア錯体を経由して、最後に配位したアンモニアと窒素分子との配位子交換反応により窒素錯体が再生する触媒サイクルで進行している。これは全部で 14 段階の多段階反応である。触媒反応をより効率的に進行させるためには、この 14 段階もある触媒反応の段階を減らすことが最も直接的な解決法であると考えた。試行錯誤の結果、PNP 型ピンサー配位子にある工夫を施すことで、二つのモリブデン金属に架橋した窒素分子の窒素-窒素三重結合の切断反応が極めて容易に進行することを見出した。つまり、この新しい PNP 型ピンサー配位子を持つ窒素架橋 2 核モリブデン錯体では、架橋窒素部位の窒素-窒素三重結合の切断が最初に起こり、生成した 2 分子のニトリド錯体に対してプロトン化及び還元反応が進行し、アミド錯体、アンモニア錯体を経由して、最後にアンモニアと窒素分子との配位子交換反応により窒素架橋 2 核モリブデン錯体が再生する触媒サイクルで触媒反応が進行していると推定された。14 段階が必要であった先の触媒サイクルとは対照的に、新しい触媒サイクルでは 8 段階にまで減らすことが可能となった。更に、この架橋窒素部位の窒素-窒素三重結合の切断が最初に起こる触媒サイクルはこれまで報告された触媒的アンモニア生成反応の反応機構とは全く異なり、これまでの常識を大幅に覆すものである。



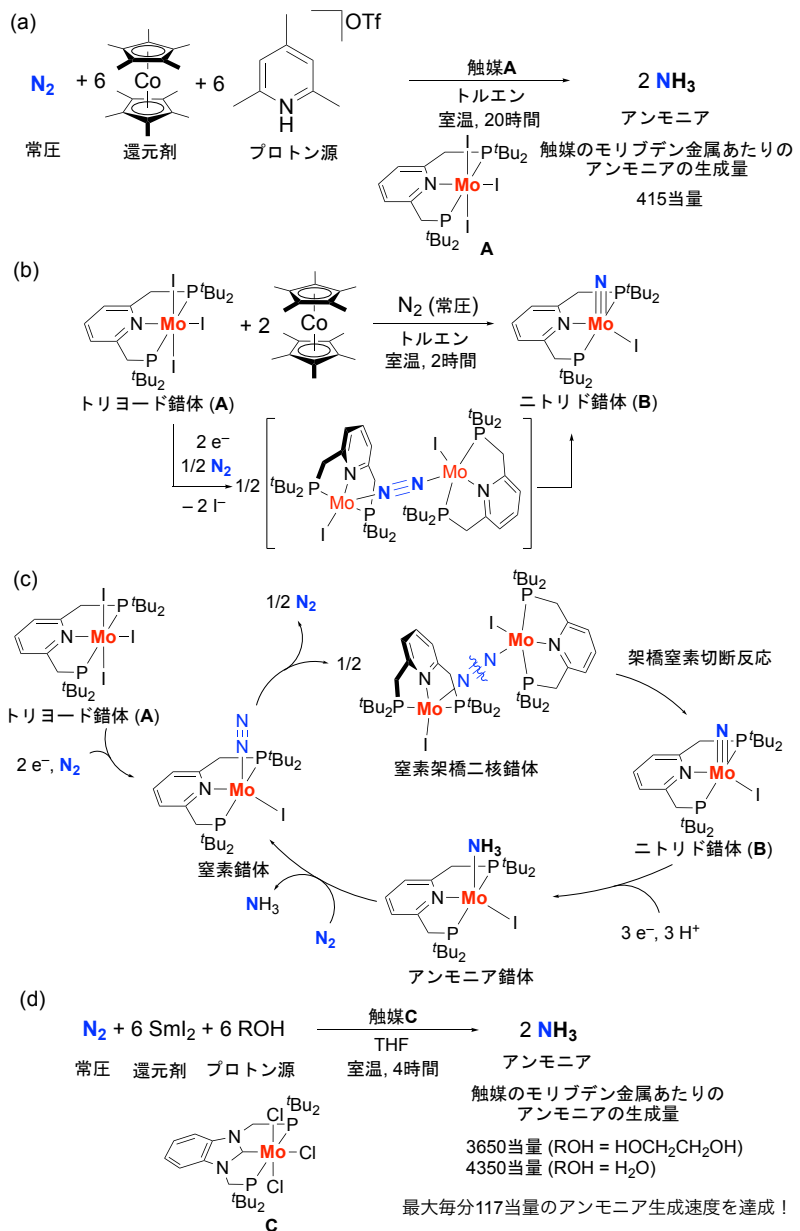
4. 研究成果

上述した新しい触媒反応で進行する触媒的アンモニア合成反応を開発することに成功した。開発成功の鍵は、窒素架橋 2 核モリブデン錯体の代わりにモリブドントリハライド錯体を用いることであった。特に、モリブドントリハライド錯体の中でもモリブドントリヨード錯体を用いて触媒的アンモニア合成反応を行った場合には、飛躍的な触媒活性の向上が達成された。化学量論反応の検討結果から、モリブドントリヨード錯体の 2 電子還元反応を行うと、対応するモリブデンニトリド錯体が生成することが確認された。これは、2 電子還元反応後に、系中で生成した窒素架橋 2 核モリブデン錯体上の架橋窒素分子の切断反応が進行して、ニトリド錯体が生成することを意味している。更に単離したニトリド錯体を触媒反応条件下で反応させると、ニトリド配位子由来のアンモニアが化学量論量生成することが確認された。一連の化学量論反応の結果

は、窒素分子の窒素-窒素三重結合の切断反応を経由して生成するニトリド錯体を反応中間体とする触媒的アンモニア生成反応が進行していることを示している。これにより新しい触媒反応により進行するアンモニア生成反応が達成された。

新しい反応系の開発に成功した結果を踏まえて、次の段階としてより実用的なアンモニア生成反応の開発を目指して、プロトン源として水を用いる反応系の開発を試みた。試行錯誤の結果、還元剤として二ヨウ化サマリウムを用いることで、目的である窒素分子と水とから触媒的にアンモニアが生成する触媒反応の開発に成功した。ピリジン骨格や N-ヘテロ環状カルベン骨格を持つ PNP 型および PCP 型ピンサー配位子を持つモリブデントリクロリド錯体が極めて有効な触媒として働くことが

明らかとなった。特に、PCP 型ピンサー配位子を持つモリブデン錯体を触媒として用いた場合には、触媒当たりのアンモニア生成量は 4,000 当量以上を、また、単位時間当たりのアンモニア生成量も 1 分間当たり 100 当量を超える極めて高活性な触媒能を示すことが明らかとなった。これらの触媒能は、窒素固定酵素ニトロゲナーゼが示す値に匹敵するものである。本触媒的アンモニア生成反応も、上述した架橋窒素分子の切断反応を経由する新しい経路で進行している実験結果が得られている。今後は、開発に成功した触媒反応の詳細な反応機構を明らかにして、律速段階を加速させる工夫を施すことにより、より効率的な反応系の開発に取り組む予定である。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計21件（うち査読付論文 21件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 西林仁昭	4. 巻 71
2. 論文標題 遷移金属窒素錯体を利用した触媒的窒素固定法の開発	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 錯体化学会誌 (Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.)	6. 最初と最後の頁 49-55
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.4019/bjscc.71.49	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ken Sakata, Yoshiaki Nishibayashi	4. 巻 8
2. 論文標題 Mechanism and Reactivity of Catalytic Propargylic Substitution Reactions via Metal-Allenylidene Intermediates: A Theoretical Perspective	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Catal. Sci. Technol.	6. 最初と最後の頁 12-25
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c7cy01382e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kazutaka Matoba, Aya Eizawa, Shunsuke Nishimura, Kazuya Arashiba, Kazunari Nakajima, Yoshiaki Nishibayashi	4. 巻 50
2. 論文標題 Practical Synthesis of a PCP-Type Pincer Ligand and Its Metal Complexes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Synthesis	6. 最初と最後の頁 1015-1019
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1055/s-0036-1589153	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Junichi Higuchi, Shogo Kuriyama, Aya Eizawa, Kazuya Arashiba, Kazunari Nakajima, Yoshiaki Nishibayashi	4. 巻 47
2. 論文標題 Preparation and Reactivity of Iron Complexes Bearing Anionic Carbazole-Based PNP-Type Pincer Ligands toward Catalytic Nitrogen Fixation	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Dalton Trans.	6. 最初と最後の頁 1117-1121
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c7dt04327a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kohei Tsuchida, Masahiro Yuki, Kazunari Nakajima, Yoshiaki Nishibayashi	4. 巻 47
2. 論文標題 Copper- and Borinic Acid-Catalyzed Propargylic Etherification of Propargylic Carbonates with Benzyl Alcohols	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 671-673
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.180123	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yoshiya Sekiguchi, Kazuya Arashiba, Hiromasa Tanaka, Aya Eizawa, Kazunari Nakajima, Kazunari Yoshizawa, Yoshiaki Nishibayashi	4. 巻 57
2. 論文標題 Catalytic Reduction of Molecular Dinitrogen to Ammonia and Hydrazine Using Vanadium Complexes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 9064-9068
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201802310	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Satoko Takaoka, Aya Eizawa, Shuhei Kusumoto, Kazunari Nakajima, Yoshiaki Nishibayashi, Kyoko Nozaki	4. 巻 37
2. 論文標題 Hydrogenation of Carbon Dioxide with Organic Base by PC(II)P-Ir Catalysts	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 3001-3009
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.8b00377	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yoshiya Sekiguchi, Fanqiang Meng, Hiromasa Tanaka, Aya Eizawa, Kazuya Arashiba, Kazunari Nakajima, Kazunari Yoshizawa, Yoshiaki Nishibayashi	4. 巻 47
2. 論文標題 Synthesis and Reactivity of Titanium- and Zirconium-Dinitrogen Complexes Bearing Anionic Pyrrole-Based PNP-type Pincer Ligands	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Dalton Trans.	6. 最初と最後の頁 11322-11326
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8dt02739k	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yoshiaki Nishibayashi	4. 巻 47
2. 論文標題 Development of Catalytic Nitrogen Fixation Using Transition Metal-Dinitrogen Complexes under Mild Reaction Conditions	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Dalton Trans.	6. 最初と最後の頁 11290-11297
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8dt02572j	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Aya Eizawa, Shunsuke Nishimjura, Kazuya Arashiba, Kazunari Nakajima, Yoshiaki Nishibayashi	4. 巻 37
2. 論文標題 Synthesis of Ruthenium Complexes Bearing PCP-Type Pincer Ligands and Their Application to Direct Synthesis of Imines from Amines and Benzyl Alcohol	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 3086-3092
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.8b00465	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kazunari Nakajima, Xifeng Guo, Yoshiaki Nishibayashi	4. 巻 13
2. 論文標題 Cross-Coupling Reactions of Alkenyl Halides with 4-Benzyl-1,4-Dihydropyridines Associated with E to Z Isomerization under Nickel and Photoredox Catalysis	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chem. Asian J.	6. 最初と最後の頁 3653-3657
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.201801542	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yoshiaki Tanabe, Kazunari Nakajima, Yoshiaki Nishibayashi	4. 巻 24
2. 論文標題 Phosphine Oxidation with Water and Ferrocenium(III) Cation Induced by Visible-Light Irradiation	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chem. Eur. J.	6. 最初と最後の頁 18618-18622
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.20180512	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yoshiaki Tanabe, Yoshiaki Nishibayashi	4. 巻 381
2. 論文標題 Recent Advances in Nitrogen Fixation upon Vanadium Complexes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Coord Chem Rev.	6. 最初と最後の頁 135-150
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ccr.2018.11.005	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 R. Imayoshi, K. Nakajima, and Y. Nishibayashi	4. 巻 46
2. 論文標題 Vanadium-Catalyzed Reduction of Molecular Dinitrogen into Silylamine under Ambient Reaction Conditions	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 466-468
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.161165	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 A. Eizawa, K. Arashiba, H. Tanaka, S. Kuriyama, Y. Matsuo, K. Nakajima, K. Yoshizawa, and Y. Nishibayashi	4. 巻 8
2. 論文標題 Remarkable Catalytic Activity of Dinitrogen-Bridged Dimolybdenum Complexes Bearing NHC-Based PCP-Pincer Ligands toward Nitrogen Fixation	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 14874
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/ncomms14874	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 R. Imayoshi, K. Nakajima, J. Takaya, N. Iwasawa, and Y. Nishibayashi	4. 巻 0
2. 論文標題 Synthesis and Reactivity of Iron- and Cobalt-Dinitrogen Complexes Bearing PSiP-Type Pincer Ligand toward Nitrogen Fixation	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Eur. J. Inorg. Chem.	6. 最初と最後の頁 3769-3778
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejic.201700569	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Arashiba, A. Eizawa, H. Tanaka, K. Nakajima, K. Yoshizawa, and Y. Nishibayashi	4. 巻 90
2. 論文標題 Catalytic Nitrogen Fixation via Direct Cleavage of Nitrogen-Nitrogen Triple Bond of Molecular Dinitrogen under Ambient Reaction Conditions	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Bull. Chem. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 1111-1118
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20170197	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Nakajima, T. Kato, and Y. Nishibayashi	4. 巻 19
2. 論文標題 Hydroboration of Alkynes Catalyzed by Pyrrolide-Based PNP Pincer-Iron Complexes	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Org. Lett.	6. 最初と最後の頁 4323-4326
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.7b01995	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Y. Tanabe, K. Arashiba, K. Nakajima, and Y. Nishibayashi	4. 巻 12
2. 論文標題 Catalytic Conversion of Dinitrogen into Ammonia under Ambient Reaction Conditions by Using Proton Source from Water	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chem. Asian J.	6. 最初と最後の頁 2544-2548
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.201701067	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Y. Sekiguchi, S. Kuriyama, A. Eizawa, K. Arashiba, K. Nakajima, and Y. Nishibayashi	4. 巻 53
2. 論文標題 Synthesis and Reactivity of Iron-Dinitrogen Complexes Bearing Anionic Methyl- and Phenyl-Substituted Pyrrole-based PNP-Type Pincer Ligands toward Catalytic Nitrogen Fixation	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chem. Commun.	6. 最初と最後の頁 12040-12043
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7CC06987A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 M. Yuki, K. Sakata, K. Nakajima, S. Kikuchi, S. Sekine, H. Kawai, and Y. Nishibayashi	4. 巻 36
2. 論文標題 Dicationic Thiolate-Bridged Diruthenium Complexes for Catalytic Oxidation of Molecular Dihydrogen	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 4499-4506
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.7b00764	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計47件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 13件)

1. 発表者名 Yoshiaki Tanabe, Kazuya Arashiba, Kazunari Nakajima, Yoshiaki Nishibayashi
2. 発表標題 Catalytic Conversion of Dinitrogen into Ammonia under Ambient Reaction Conditions by Using Proton Source from Water
3. 学会等名 28th International Conference on Organometallic Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takayuki Itabashi, Kazuya Arashiba, Aya Eizawa, Kazunari Nakajima, Yoshiaki Nishibayashi
2. 発表標題 Substituent Effect on Catalytic Nitrogen Fixation via Direct Cleavage of Triple Bond of Nitrogen Molecule
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Aya Eizawa, Kazuya Arashiba, Kazunari Nakajima, Yoshiaki Nishibayashi
2. 発表標題 Catalytic Formation of Ammonia Using Molybdenum-PCP Complexes Under Ambient Conditions
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yoshiaki Tanabe, Kazuya Arashiba, Kazunari Nakajima, Yoshiaki Nishibayashi
2. 発表標題 Catalytic Conversion of N ₂ into NH ₃ under Ambient Reaction Conditions by Using Proton Source from H ₂ O
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takuro Mizushima, Aya Eizawa, Kazuya Arashiba, Kazunari Nakajima, Yoshiaki Nishibayashi
2. 発表標題 Substituent Effect on Molybdenum Complexes Bearing PCP Pincer Ligands for Catalytic Reduction of Dinitrogen to Ammonia
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takeru Kato, Kazunari Nakajima, Yoshiaki Nishibayashi
2. 発表標題 Hydroboration of Alkynes Catalyzed by Pyrrolide-Based PNP Pincer-Iron Complexes
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Wenbin Liang, Kazunari Nakajima, Yoshiaki Nishibayashi
2. 発表標題 Synthesis of 1,3-Azaphospholes Based on Copper-Catalyzed [3+2] Cycloaddition Reactions of Phosphaalkynes
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masahiro Yuki, Ken Sakata, Kazunari Nakajima, Yoshiaki Nishibayashi
2. 発表標題 Catalytic Oxidation of Dihydrogen by Thiolate-bridged Diruthenium Complexes
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takeru Kato, Kazunari Nakajima, Yoshiaki Nishibayashi
2. 発表標題 Pyrrolide-Based PNP Pincer-Iron-Catalyzed C-H Borylation Reactions of Arenes
3. 学会等名 The 4th International Symposium on C-H Activation (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kazunari Nakajima, Takeru Kato, Yoshiaki Nishibayashi
2. 発表標題 Borylation Reactions Catalyzed by Pyrrolide-Based PNP Pincer-Iron Complexes
3. 学会等名 The 4th International Symposium on C-H Activation (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 永澤彩、荒芝和也、中島一成、西林仁昭
2. 発表標題 PCP配位子を有するモリブデン錯体を用いた触媒的アンモニア合成反応の開発
3. 学会等名 第65回有機金属化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Guo Xifeng, 中島一成, 西林仁昭
2. 発表標題 ニッケルおよび光電子移動触媒によるハロゲン化ビニル4-アルキル-1,4-ジヒドロピリジンのクロスカップリング反応の開発
3. 学会等名 第65回有機金属化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 関口義也、荒芝和也、田中宏昌、永澤彩、中島一成、吉澤一成、 西林仁昭
2. 発表標題 バナジウム錯体を用いた触媒的窒素固定反応
3. 学会等名 第65回有機金属化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 加藤孟、中島一成、西林仁昭
2. 発表標題 ピロール骨格PNP型ピンサー配位子を持つ鉄錯体を触媒とするC-Hホウ素化反応の開発
3. 学会等名 第122回触媒討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 板橋隆行、荒芝和也、永澤彩、中島一成、西林仁昭
2. 発表標題 窒素分子の切断反応を鍵段階とする触媒的窒素固定反応における置換基効果
3. 学会等名 第45回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yulin Zhang, Kazunari Nakajima, Yoshiaki Nishibayashi
2. 発表標題 Amination Reactions of 4-Alkyl-1,4-dihydropyridines as Alkylation Reagents with Dialkyl Azodicarboxylates
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 川上亮祐、荒芝和也、中島一成、西林仁昭
2. 発表標題 ピロール骨格PNP型ピンサー配位子を持つロジウム錯体の合成と反応性
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 戸田広樹、中島一成・坂田健、西林仁昭
2. 発表標題 ルテニウム錯体を用いた触媒的なアンモニア酸化反応
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 戸田広樹、中島一成、坂田健、西林仁昭
2. 発表標題 ルテニウム触媒を用いたアンモニア酸化反応における反応中間体についての検討
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 坂田健、戸田広樹、中島一成、西林仁昭
2. 発表標題 ルテニウム触媒を用いたアンモニア酸化反応に関する量子化学的研究
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 上間航洋、戸田広樹、中島一成、西林仁昭
2. 発表標題 ルテニウム錯体を触媒とするアンモニア酸化反応における置換基効果の検討
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Wenbin Liang, Kazunari Nakajima, Yoshiaki Nishibayashi
2. 発表標題 Synthesis of 1,2,4-Azadiphosphole Derivatives Based on Vanadium-Catalyzed [2+2+1] Cycloaddition Reactions of Phosphaalkynes with Azobenzenes
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Xifeng Guo, Kazunari Nakajima, Yoshiaki Nishibayashi
2. 発表標題 Nickel- and Photoredox-Catalyzed Hydroalkylation Reactions of Alkynes with 4-Alkyl-1,4-Dihydropyridines
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 加藤孟、荒芝和也、中島一成、西林仁昭
2. 発表標題 ベンゼン骨格を基盤とするアニオン性PCP型ピンサー配位子を有する鉄-窒素錯体の合成と反応性
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 板橋隆行、荒芝和也、永澤彩、中島一成、西林仁昭
2. 発表標題 フェロセン骨格で架橋した二核モリブデン錯体の合成と反応性
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuya Ashida, Kazuya Arashiba, Kazunari Nakajima, Yoshiaki Nishibayashi
2. 発表標題 Transition Metal-Catalyzed Ammonia Formation by Using Alcohols and Water as Proton Sources
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 水島拓郎、永澤彩、芦田裕也、荒芝和也、中島一成、西林仁昭
2. 発表標題 アルコール及び水をプロトン源とする触媒的アンモニア合成反応における置換基効果
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 劉詩堯、中島一成、西林仁昭
2. 発表標題 銅触媒を用いたプロパルギルエステルのエナンチオ選択的分子内エーテル化反応：キラルイソクロマンの新たな合成法
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yoshiaki Nishibayashi
2. 発表標題 Transition Metal-Catalyzed Reduction of Molecular Dinitrogen into Ammonia under Ambient Conditions
3. 学会等名 3rd Japan-UK Joint Symposium on Coordination Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 西林仁昭
2. 発表標題 ハーバー・ボッシュ法を超えるアンモニア合成法への挑戦
3. 学会等名 大阪市立大学理学部化学科講演会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yoshiaki Nishibayashi
2. 発表標題 Transition Metal-Catalyzed Reduction of Molecular Dinitrogen into Ammonia under Ambient Conditions
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Aya Eizawa, Kazuya Arashiba, Kazunari Nakajima, Yoshiaki Nishibayashi
2. 発表標題 Catalytic Formation of Ammonia Using Molybdenum-PCP Complexes Under Ambient Conditions
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kazuya Arashiba, Aya Eizawa, Kazunari Nakajima, Hiromasa Tanaka, Kazunari Yoshizawa, Yoshiaki Nishibayashi
2. 発表標題 Development of Catalytic Nitrogen Fixation System via Direct Cleavage of Nitrogen-Nitrogen Triple Bond
3. 学会等名 第64回有機金属化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yoshiya Sekiguchi, Aya Eizawa, Kazunari Nakajima, Yoshiaki Nishibayashi
2. 発表標題 Synthesis and Catalytic Activity of a Series of Iron- and Cobalt-Dinitrogen Complexes Bearing PNP-Type Pincer Ligands Based on 3,4-Substituted Pyrrole Skeleton
3. 学会等名 第64回有機金属化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Wenbin Liang, Kazunari Nakajima, Yoshiaki Nishibayashi
2. 発表標題 Synthesis of 1,3-Azaphospholes Based on Copper-Catalyzed [3+2] Cycloaddition Reactions of Phosphaalkynes with Isocyanides
3. 学会等名 第64回有機金属化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Hiromasa Tanaka, Yuki Matsuo, Shogo Kuriyama, Kazuya Arashiba, Kazunari Nakajima, Yoshiaki Nishibayashi, Kazunari Yoshizawa
2. 発表標題 Theoretical Study on Fe-Catalyzed Transformation of Dinitrogen into Ammonia and Hydrazine
3. 学会等名 第64回有機金属化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 加藤孟、中島一成、西林仁昭
2. 発表標題 ピロール型PNPピンサー配位子を持つ鉄錯体を触媒とするアルキンのヒドロホウ素化反応の開発
3. 学会等名 錯体化学第67回討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Aya Eizawa, Kazuya Arashiba, Shogo Kuriyama, Kazunari Nakajima, Yoshiaki Nishibayashi
2. 発表標題 Catalytic transformation of dinitrogen to ammonia using molybdenum-PCP complexes under ambient conditions
3. 学会等名 錯体化学第67回討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 高岡咲都子、永澤彩、楠本周平、中島一成、西林仁昭、野崎京子
2. 発表標題 PCP-Ir錯体の合成と二酸化炭素水素化反応への応用
3. 学会等名 錯体化学第67回討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Liang Wenbin, Kazunari Nakajima, Ken Sakata, Yoshiaki Nishibayashi
2. 発表標題 Synthesis of 1,3-Azaphospholes Based on Copper-Catalyzed [3+2] Cycloaddition Reactions
3. 学会等名 第44回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 板橋隆行、荒芝和也、永澤彩、中島一成、西林仁昭
2. 発表標題 窒素分子の開裂を鍵とする触媒的窒素固定反応における置換基効果
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田辺資明、中島一成、西林仁昭
2. 発表標題 フェロセニルカチオンを用いた可視光照射下での水の酸化反応
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 関口義也、中島一成、西林仁昭
2. 発表標題 ピロール骨格PNP型ピンサー配位子を有する4族及び5族遷移金属錯体の合成と反応性
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 加藤孟、中島一成、西林仁昭
2. 発表標題 ピロール骨格PNP型ピンサー配位子を持つ鉄錯体を触媒とする芳香環のC-Hホウ素化反応の開発
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Xifeng Guo, Kazunari Nakajima, Yoshiaki Nishibayashi
2. 発表標題 Nickel- and Photoredox-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Vinyl Halides with 4-Alkyl-1,4-Dihydropyridines
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kazunari Nakajima, Wenbin Liang, Ken Sakata, Yoshiaki Nishibayashi
2. 発表標題 Synthesis of Phosphorous-Heterocycles Based on Transition Metal-Catalyzed Cycloaddition Reactions of Phosphaalkynes
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Akihito Egi, Hiromasa Tanaka, Aya Eizawa, Kazuya Arashiba, Shogo Kuriyama, Kazunari Nakajima, Yoshiaki Nishibayashi, Kazunari Yoshizawa
2. 発表標題 Theoretical Study on Nitrogen Fixation Catalyzed by a Dimolybdenum Complex Bearing PCP-Type Pincer Ligands
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

東京大学大学院工学系研究科 西林研究室 / エネルギー資源創成
<http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/nishiba/>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------