

令和 3 年 5 月 31 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K19093

研究課題名(和文)電気化学的還元手法を利用した触媒的窒素固定法の開発への挑戦

研究課題名(英文)Challenges in the Development of Catalytic Nitrogen Fixation Methods Using Electrochemical Reduction Techniques

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) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：窒素ガスと水からの触媒的アンモニア生成反応が極めて効率的に進行することを明らかにした。この反応ではSm<sup>2+</sup>を還元剤として利用する必要があった。電気化学反応を適用し、反応に使用したSm<sup>2+</sup>の使用量を低減することができれば、実用化が可能になる。Sm<sup>3+</sup>からSm<sup>2+</sup>への還元反応を検討したところ、イオン性液体を電解質として存在させた電気化学的還元手法を用いることで、Sm<sup>2+</sup>が82%収率および81%ファラデー効率で得られることを明らかにした。本手法でSm<sup>3+</sup>から得られたSm<sup>2+</sup>を還元剤として利用した触媒的アンモニア生成反応を検討したところ、触媒当たり最高48当量のアンモニアが生成することが確認できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究代表者らが開発に成功した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利用する窒素ガスと水からの触媒的アンモニア生成反応で、化学量論量のSm<sup>2+</sup>を還元剤として利用する必要があった反応系を、電気化学的還元反応を利用して、実用化に向けて格段に研究を進捗できたことが大きな研究成果である。また、本手法は電気化学的エネルギーを物質エネルギーであるアンモニアへと変換可能であることを示す極めて興味深い研究成果でもある。

研究成果の概要(英文)：The catalytic ammonia formation reaction from nitrogen gas and water was found to proceed very efficiently. This reaction required the use of Sm<sup>2+</sup> as a reducing agent. We investigated the reduction of Sm<sup>3+</sup> to Sm<sup>2+</sup> to obtain Sm<sup>2+</sup> in 82% yield with 81% Faraday efficiency by using electrochemical reduction method with ionic liquid as electrolytes. The catalytic ammonia production reaction using Sm<sup>2+</sup> obtained from Sm<sup>3+</sup> by this method as a reductant was investigated to afford ammonia in up to 48 equiv produced per catalyst.

研究分野：分子触媒

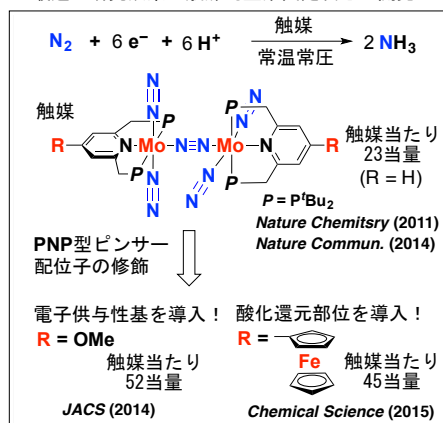
キーワード：アンモニア 水 窒素ガス モリブデン 触媒反応 サマリウム 電気化学的還元反応

### 1. 研究開始当初の背景

2005年に本研究代表者が研究室を主宰することになったのを契機として、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することにした。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まま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4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錯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。

上述した様に、本研究代表者らは常温常圧の極めて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媒として用いた触媒的アンモニア生成反応の開発に成功した。開発に成功した触媒的アンモニア生成反応を更に発展させるために、電気化学エネルギーを利用した触媒的アンモニア生成反応の開発を着想し、本研究課題で取り組んだ。

最近の研究成果：触媒的窒素固定反応の開発



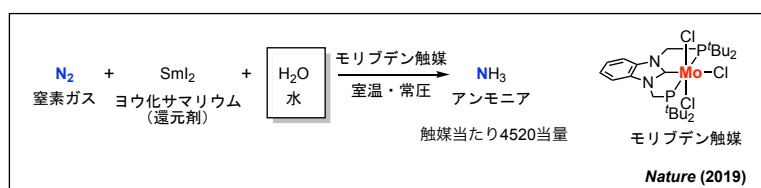
### 2. 研究の目的

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、これまで達成されていない電気化学的還元手法を利用した触媒的窒素固定法の開発を最終研究目標とする。本研究代表者は、化学試薬である還元剤及びプロトン化剤を用いた窒素ガスからの触媒的アンモニア生成反応の開発に成功している。この開発に成功した触媒反応で最も高価な試薬は還元剤として用いたメタロセンの一種であるコバルトセンである。高価な化学試薬であるコバルトセンの代わりに電気化学的手法を利用して還元反応を進行させることができれば、これまで達成できなかった新しい触媒的アンモニア生成反応系を開発することが可能となる。本研究課題が達成されれば、長期間の保存が困難な電気化学エネルギーを長期間の保存が可能となる物質エネルギーであるアンモニアへ変換することが実現可能となり、将来的なエネルギー政策にも大きな影響を与える極めて重要な成果となる。

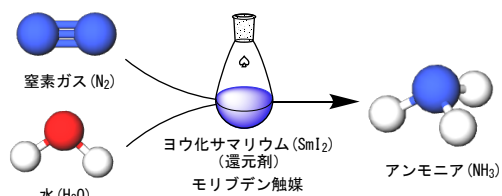
### 3. 研究の方法

本研究課題を遂行中である2019年4月に、PCP型ピンサー配位子を持つモリブデン錯体を利用した窒素ガスと水からの触媒的アンモニア生成反応が常温常圧の極めて温和な

最新の研究成果：窒素と水からの触媒的アンモニア合成反応の開発



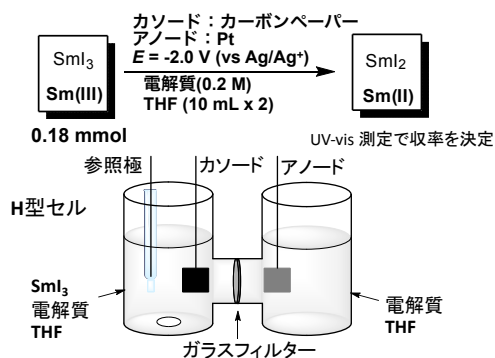
反応条件下で極めて効率的に進行することを明らかにして、一連の研究成果をNature誌に報告した(Y. Ashida, K. Arashiba, K. Nakajima, and Y. Nishibayashi, *Nature*, 2019, **568**, 536)。この反応では化学量論量の二ヨウ化サマリウム(SmI<sub>2</sub>)を還元剤として利用する必要がある。本触媒反応に電気化学的還元反応を適用し、反応に使用したヨウ化サマリウムの使用量を低減することができれば、実用化を格段に加速することが可能になる。この研究背景を踏まえて、三ヨウ化サマリウム(SmI<sub>3</sub>)から二ヨウ化サマリウムへの還元反応をモデル反応として検討を行った。また、三ヨウ化サマリウムから電気化学的還元手法により生成した二ヨウ化サマリウムを用いた触媒的アンモニア合成反応の検討も行った。



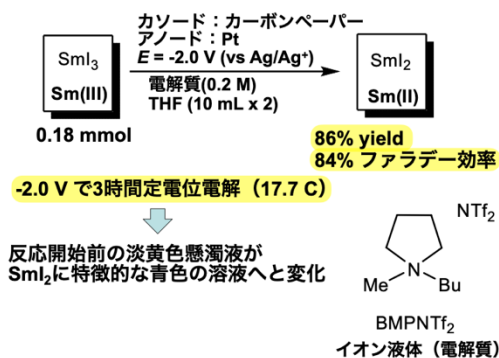
#### 4. 研究成果

図に示すような二層の反応装置（H型セル）にカソード電極としてカーボンペーパーを、アノード電極として白金を用いて、イオン液体である BMPNTf<sub>2</sub> を電解質として、-2.0V の定電位下室温で3時間、SmI<sub>3</sub> の電解還元反応を行うと、目的生成物である SmI<sub>2</sub> が収率 86% 及びファラデー効率 84% で得られた。カソード側の SmI<sub>3</sub> 由来の黄色溶液が反応の進行と共に、SmI<sub>2</sub> 由来の紫色へ変化することが確認された。本研究成果は *Chem. Lett.* 誌に速報として報告済である (K. Arashiba, R. Kanega, Y. Himeda, and Y. Nishibayashi, *Chem. Lett.*, 2020, **49**, 1171)。

研究成果4-1：SmI<sub>3</sub>からSmI<sub>2</sub>への定電位電解還元反応1

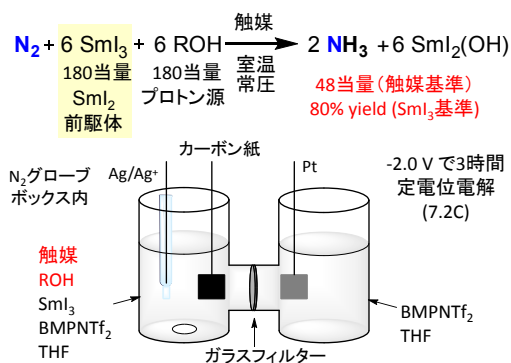


研究成果4-1：SmI<sub>3</sub>からSmI<sub>2</sub>への定電位電解還元反応2



上記の実験結果を踏まえて、-2.0V の定電位条件下で、SmI<sub>3</sub> を SmI<sub>2</sub> の前駆体として利用した触媒的アンモニア生成反応を試みた。その結果、触媒であるモリブデン錯体に対して、48 当量のアンモニアの生成が確認できた。本反応系での形式的なファラデー効率は 80% であった。窒素ガスとして、<sup>15</sup>N<sub>2</sub> ガスを利用した触媒反応を行った場合には、<sup>15</sup>N で標識された <sup>15</sup>NH<sub>3</sub> が同様の収率およびファラデー効率で得られた。一連の研究成果は、サマリウム化合物を経由して、電気化学エネルギーを物質エネルギーであるアンモニアへの移動を実現した興味深い研究成果である。本研究成果は *Chem. Lett.* 誌に速報として報告済である (K. Arashiba, R. Kanega, Y. Himeda, and Y. Nishibayashi, *Chem. Lett.*, 2021, **50**, doi.org/10.1246/cl.210126)。

研究成果4-2：電気化学還元による触媒的アンモニア合成



本研究代表者らが開発に成功した 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利用する窒素ガスと水からの触媒的アンモニア生成反応で、化学量論量の SmI<sub>2</sub> を還元剤として利用する必要があった反応系を、電気化学的還元反応を利用して、実用化に向けて格段に研究を進捗できたことが大きな研究成果である。また、本手法は電気化学的エネルギーを物質エネルギーであるアンモニアへと変換可能であることを示す極めて興味深い研究成果でもある。今後は得られた知見を踏まえて、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28件（うち査読付論文 28件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Kazuya Arashiba, Takayuki Itabashi, Kazunari Nakajima, Yoshiaki Nishibayashi	4. 巻 48
2. 論文標題 Synthesis and Catalytic Reactivity of Polystyrene-Supported Molybdenum Pincer Complexes toward Ammonia Formation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 693-695
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.190193	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Aya Eizawa, Kazuya Arashiba, Akihito Egi, Hiromasa Tanaka, Kazunari Nakajima, Kazunari Yoshizawa, Yoshiaki Nishibayashi	4. 巻 14
2. 論文標題 Catalytic Reactivity of Molybdenum-Trihalide Complexes Bearing PCP-Type Pincer Ligands	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chem. Asian J.	6. 最初と最後の頁 2091-2096
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.201900496	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 Takeru Kato, Shogo Kuriyama, Kazunari Nakajima, Yoshiaki Nishibayashi	4. 巻 14
2. 論文標題 Catalytic C-H Borylation Using Iron Complexes Bearing 4,5,6,7-Tetrahydroisoindol-2-ylidene-Based PNP-Type Pincer Ligand	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chem. Asian J.	6. 最初と最後の頁 2097-2101
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.201900501	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 Yuya Ashida, Kazuya Arashiba, Kazunari Nakajima, and Yoshiaki Nishibayashi	4. 巻 568
2. 論文標題 Molybdenum-Catalyzed Ammonia Production with Samarium Diiodide and Alcohols or Water	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nature	6. 最初と最後の頁 536-540
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41586-019-1134-2	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 Hiroki Toda, Kazunari Nakajima, Yoshiaki Nishibayashi	4. 巻 48
2. 論文標題 Catalytic Water Oxidation Reaction with Use of Triarylamine Radicals as Single-Electron Oxidants and Pyridines as Bases	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 1006-1008
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.190333	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kazunari Nakajima, Yulin Zhang, Yoshiaki Nishibayashi	4. 巻 21
2. 論文標題 Alkylation Reactions of Azodicarboxylate Esters with 4-Alkyl-1,4,-Dihydropyridines under Catalyst-Free Conditions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Org. Lett.	6. 最初と最後の頁 4642-2645
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.9b01537	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 Takayuki Itabashi, Kazuya Arashiba, Hiromasa Tanaka, Asuka Konomi, Aya Eizawa, Kazunari Nakajima, Kazunari Yoshizawa, Yoshiaki Nishibayashi	4. 巻 38
2. 論文標題 Synthesis and Catalytic Reactivity of Bis(molybdenum-trihalide) Complexes Bridged by Ferrocene Skeleton toward Catalytic Nitrogen Fixation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 2863-2872
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.9b00263	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 Shiyao Liua, Kazunari Nakajima, Yoshiaki Nishibayashi	4. 巻 9
2. 論文標題 Copper-Catalysed Enantioselective Intramolecular Etherification of Propargylic Esters: Synthetic Approach to Chiral Isochromans	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 RSC Adv.	6. 最初と最後の頁 18918-18922
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9ra03880a	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 Yuya Ashida, Kazuya Arashiba, Hiromasa Tanaka, Akihito Egi, Kazunari Nakajima, Kazunari Yoshizawa, Yoshiaki Nishibayashi	4. 巻 58
2. 論文標題 Molybdenum-Catalyzed Ammonia Formation Using Simple Monodentate- and Bidentate-Phosphines as Auxiliary Ligands	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Inorg. Chem.	6. 最初と最後の頁 8927-8932
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.9b01340	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 Yuya Ashida, Shoichi Kondo, Kazuya Arashiba, Takamasa Kikuchi, Kazunari Nakajima, Seizo Kakimoto, Yoshiaki Nishibayashi	4. 巻 51
2. 論文標題 Practical Ammonia Synthesis from Nitrogen Gas with Samarium Diiodide and Water Catalyzed by Molybdenum-PCP Pincer Complex	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Synthesis	6. 最初と最後の頁 3792-3795
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1055/s-0039-1690151	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, Hiroki Toda, Ken Sakata, Yoshiaki Nishibayashi	4. 巻 11
2. 論文標題 Ruthenium-Catalysed Oxidative Conversion of Ammonia into Dinitrogen	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nature Chemistry	6. 最初と最後の頁 702-709
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41557-019-0293-y	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 Ryosuke Kawakami, Shogo Kuriyama, Hiromasa Tanaka, Kazuya Arashiba, Asuka Konomi, Kazunari Nakajima, Kazunari Yoshizawa, Yoshiaki Nishibayashi	4. 巻 55
2. 論文標題 Catalytic Reduction of Dinitrogen into Tris(trimethylsilyl)amine Using Rhodium Complexes with Pyrrole-Based PNP-Type Pincer Ligand	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chem. Commun.	6. 最初と最後の頁 14886-14889
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CC06896A	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 Weinbin Liang, Kazunari Nakajima, Yoshiaki Nishibayashi	4. 巻 10
2. 論文標題 Synthesis of 1,2,4-Azadiphospholes Derivatives Based on Vanadium-Catalyzed [2+2+1] Cycloaddition Reactions of Azobenzenes with Phosphaalkynes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 RSC Adv.	6. 最初と最後の頁 12730-12733
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0RA02503H	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 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 Boronic 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.201805129	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 2019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 Weinbin Liang, Kazunari Nakajima, Ken Sakata, Yoshiaki Nishibayashi	4. 巻 58
2. 論文標題 Copper-Catalyzed [3+2] Cycloaddition Reactions of Isocyanacetates with Phosphaalkynes to Prepare 1,3-Azaphospholes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 1168 ~ 1173
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201812779	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 Takayuki Itabashi, Ikki Mori, Kazuya Arashiba, Aya Eizawa, Kazunari Nakajima, Yoshiaki Nishibayashi	4. 巻 48
2. 論文標題 Effect of Substituents on Molybdenum Triiodide Complexes Bearing PNP-Type Pincer Ligands toward Catalytic Nitrogen Fixation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Dalton Trans.	6. 最初と最後の頁 3182 ~ 3186
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8dt04975k	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48件(うち招待講演 16件/うち国際学会 17件)

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 錯体化学会第69回討論会(招待講演)
4. 発表年 2019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 CREST講演会(招待講演)
4. 発表年 2019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 近畿化学協会有機金属部会第3回例会(招待講演)
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 12th China-Japan Joint Symposium on Metal Cluster Compounds(招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yoshiaki Nishibayashi
2. 発表標題 Molybdenum-Catalyzed Reduction of Molecular Dinitrogen into Ammonia under Ambient Conditions
3. 学会等名 4th International Symposium on Precisely Designed Catalysts with Customized Scaffolding (招待講演) (国際学会)
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 Materials Research Meeting 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019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 筑波大学理工学群化学類講演会 (招待講演)
4. 発表年 2019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 特許庁技術研修 (招待講演)
4. 発表年 2019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 「窒素社会」の実現に向けて
3. 学会等名 東京大学応用化学科談話会（招待講演）
4. 発表年 2019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 分子研コロキウム（招待講演）
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 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 Ken Skata、Masahiro Yuki、Kazunari Nakajima、Yoshiaki Nishibayashi
2. 発表標題 DFT Study on Oxidation Reaction of Molecular Dihydrogen Catalyzed by Dicationic Thiolate-Bridged Diruthenium Complexes 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 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 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 <sub>2</sub> into NH <sub>3</sub> under Ambient Reaction Conditions by Using Proton Source from H <sub>2</sub> 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 Fourth 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 Fourth International Symposium on C-H Activation (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山本旭、浪花晋平、荒芝和也、吉田寿雄、西林仁昭
2. 発表標題 PNP型ピンサー配位子を有するMo錯体触媒を用いたアンモニア生成反応における活性種のXAFS分析
3. 学会等名 第21回XAFS討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 坂田 健、菊池 将馬、結城 雅弘、中島 一成、西林 仁昭
2. 発表標題 硫黄架橋二核ルテニウム錯体を用いた触媒的水素分解反応におけるアルキル基の効果に関するDFT計算
3. 学会等名 第12回分子科学討論会
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 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 西林仁昭
2. 発表標題 窒素固定反応の反応機構解明
3. 学会等名 応用量子化学シンポジウム（招待講演）
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と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 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 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 第49回中部化学関係学協会支部連合秋季大会（招待講演）
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 京都大学大学院工学研究科合成・生物専攻講演会（招待講演）
4. 発表年 2019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

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Yoshiaki Nishibayashi	4. 発行年 2019年
2. 出版社 Wiley-VCH	5. 総ページ数 496
3. 書名 Transition-Metal-Dinitrogen Complexes: Preparation and Reactivity	

〔産業財産権〕

〔その他〕

世界で初めて！窒素ガスと水からのアンモニア合成に成功 <a href="http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/nishiba/press.html">http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/nishiba/press.html</a> 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 <a href="http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/nishiba/">http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/nishiba/</a>
---

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
---------	---------