

**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す

| | |
|----------------|--|
| 研究課題名 | 一酸化炭素、二酸化炭素を炭素資源として用いる触媒反応:新触媒発見・新物質創製 |
| 研究機関・ 部局・職名 | 国立大学法人東京大学・工学系研究科・教授 |
| 氏名 | 野崎 京子 |

1. 当該年度の研究目的

当該年度は特に下記の課題に集中して取り組んだ。
チタン触媒をもちいるエポキシドと二酸化炭素の共重合
 二酸化炭素は種々のエポキシドと交互共重合して脂肪族ポリカルボナートを与える。現在、この樹脂の市場開拓が進んでおり、包装材料などの大量の市場が拓ける可能性もある。一定期間二酸化炭素を固定化して用いることができるため、二酸化炭素の有効利用法として期待されている。今年度は、チタン(IV)に注目し、環境低負荷な触媒系の開発を目指した。
 なお、ルテニウム触媒をもちいるオレフィンのヒドロホルミル化については次年度まとめて報告する。

2. 研究の実施状況

現在に至る触媒改良の歴史の中で、3価の金属であるコバルト(III)かクロム(III)を中心金属としてマイナス2価のサレンを配位子とする触媒系が最高の活性を示すことが知られ、その修飾が現在の先端技術である。これに対し、今年度は、中心金属としてプラスの電荷が一つ増えたチタン(IV)を用い、この電荷の増加をキャンセルすべく配位子をマイナス3価に代えた錯体をもちい全体としての電荷バランスをはかった。種々のトリアニオン性配位子を検討した結果、錯体の1,9-bis(2-oxidophenyl)dipyrrinate 錯体にビスホスホラニリデンアンモニウムクロリド [Ph₃P=N=PPh₃]Cl ([PPN]Cl)を助触媒として加えた系をもちいて、プロピレンオキシドと二酸化炭素の交互共重合に成功した。触媒活性は TOF~30h⁻¹と従来のコバルト、クロム系には及ばないが、これは、この共重合で4族金属をもちいた初めての例である。また、同じ配位子に14族元素であるゲルマニウム(IV)を組み合わせた系でも重合活性が見られた。ゲルマニウムの方がチタンより触媒活性は低い、長時間の反応でも触媒活性が失われることはなかった。これらの触媒はいずれもシクロヘキセンオキシドと二酸化炭素の交互共重合にも用いることができた。両錯体は単結晶 X 線構造解析により、その構造を明らかにできた。チタン錯体では塩化物イオンと THF が配位し、配位子が平面を形成する八面体構造をとっていたのに対し、ゲルマニウム錯体では塩化物イオンのみが配位した三方両錐構造をとっており、配位子は折れ曲がった構造をしていた。一方でチタンと同族で、同様の八面体構造をしていたスズ(IV)錯体ではエポキシドの単独重合が進行し、電荷数、錯体の構造を越える議論が必要であることが明らかになった。

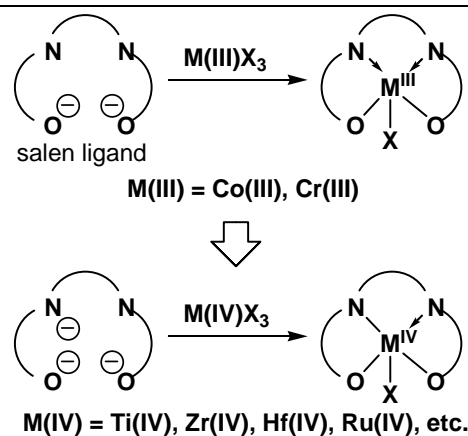


Fig. 2 Catalysts for carboxylation

様式19 別紙1

3. 研究発表等

| | |
|------------------------|--|
| <p>雑誌論文 計 6 件</p> | <p>(掲載済み－査読有り) 計 6 件</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. CpRu/C5Me5/Bisphosphine- or Bisphosphite-Based Catalysts for normal-Selective Hydroformylation, Kohei Takahashi, Makoto Yamashita, Yoshiyuki Tanaka, Kyoko Nozaki, <i>Angewandte Chemie International Edition</i>, 51, 18, 4283-4387 (2012). 2. Syntheses and Thermolysis of Arylpalladium Hydroxide Complexes: Implications for C(sp²)-OH Bond-Forming Reductive Elimination to Generate Phenol Derivatives, Yumi Hayashi, Shinji Wada, Makoto Yamashita, Kyoko Nozaki, <i>Organometallics</i>, 31, 3, 1073-1081 (2012). 3. Mechanistic Studies on the Reversible Hydrogenation of Carbon Dioxide Catalyzed by an Ir-PNP Complex, Ryo Tanaka, Makoto Yamashita, Lung Wa Chung, Keiji Morokuma, Kyoko Nozaki, <i>Organometallics</i>, 30, 24, 6742-6750 (2011). 4. Ethylene Polymerization by Palladium/Phosphine-Sulfonate Catalysts in the Presence and Absence of Protic Solvents: Structural and Mechanistic Differences, Masafumi Kanazawa, Shingo Ito, Kyoko Nozaki, <i>Organometallics</i>, 30, 21, 6029-6032 (2011). 5. Tetravalent Metal Complexes as a New Family of Catalysts for Copolymerization of Epoxides with Carbon Dioxide, Koji Nakano, Kazuki Kobayashi, Kyoko Nozaki, <i>Journal of the American Chemical Society</i>, 133, 28, 10720-10723 (2011). 6. Pd-Catalyzed Copolymerization of Methyl Acrylate with Carbon Monoxide: Structures, Properties and Mechanistic Aspects toward Ligand Design, Akifumi Nakamura, Kagehiro Munakata, Shingo Ito, Takuya Kochi, Lung Wa Chung, Keiji Morokuma, Kyoko Nozaki, <i>Journal of the American Chemical Society</i>, 133, 17, 6761-6779 (2011). <p>(掲載済み－査読無し) 計 0 件</p> <p>(未掲載) 計 0 件</p> |
| <p>会議発表 計 12 件</p> | <p>専門家向け 計 12 件</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 野崎京子, カルボニル化・カルボキシ化の新触媒開発: どうやって活性な均一系触媒を見つけるか, 大阪市中央区, 2012/2/. 2-3, 有機合成 2 月セミナー 有機合成のニュートレンド 2012, 有機合成化学協会. 2. 野崎京子, CO₂ を原料とするポリマー: 合成と構造制御の新展開, 愛知県, 2012/1/12-13, 平成 23 年度 東海シンポジウム: 精密高分子の拓く未来, 高分子学会. 3. Nozaki, K, New Catalysts for Carbonylation and Carboxylation, Tianjin, China, 2011/11/26, Mini-Symposium on Organometallics and Catalysis, Nankai University. 4. Nozaki, K, Utilization of CO₂ as a Carbon Resource, Hyogo, JAPAN, 2011/11/9-10, 1st International Symposium on Molecular Activation, Organi, Organized under the auspices of a project entitled “Molecular Activation Directed toward Straightforward Synthesis”. 5. 野崎京子, パラジウム/ホスフィン-スルホナート触媒によるアルコール中でのエチレン重合, 岡山県, 2011/09/28-30, 第 60 回高分子討論会, 高分子学会. 6. Nozaki, K, New Catalysts for Carbonylation and Carboxylation, Bangkok, Thailand, 2011/09/5-8, The Queen Sirikit National Convention Center (QSNCC), 14ACC. 7. Nozaki, K, New Catalysts for Carbonylation and Carboxylation, SIEM REAP, CAMBODIA, 2011/09/3-5 T 14-ACC CAMBODIA SATELLITE MEETING, 14ACC. |

様式19 別紙1

| | |
|--|--|
| | <p>8. Nozaki, K, Rh/Ru Dual Catalyst for the Tandem Hydroformylation/Hydrogenation Reactions, Kyoto, Japan, 2011/08/10-12, The 2nd International Symposium on Process Chemistry(ISPC2011).</p> <p>9. Nozaki, K, Catalyst Design for Tandem Hydroformylation/Hydrogenation of Alkenes, San Juan, Puerto Rico, 2011/07/30-08/07, Symposium 47 CSY400 “Transition Metal Homogeneous Catalysis”, 43rd IUPAC 2011.</p> <p>10. Nozaki, K, Utilization of CO₂ as a Carbon Resource, Rennes, France, 2011/06/28-07/02, FJCCS11: France-Japan Coordination Chemistry Symposium.</p> <p>11. Nozaki, K, Catalytic hydrogenation of carbon dioxide using Ir(III)-Pincer Complexes, Dijon, France, 2011/06/27-06/30, ICCDU XI(11th International Conference on Carbon Dioxide Utilization).</p> <p>12. Nozaki, K, Group 10 metal catalyzed copolymerization of ethylene with polar monomers, Beijing, CHINA, 2011/05/08-11, FAPS-PC2011.</p> <p>一般向け 計 0 件</p> |
| <p>図書</p> <p>計 0 件</p> | |
| <p>産業財産権 出願・取得状 況</p> <p>計 0 件</p> | <p>(取得済み) 計 0 件</p> <p>(出願中) 計 0 件</p> |
| <p>Webページ (URL)</p> | |
| <p>国民との科 学・技術対話 の実施状況</p> | <p>1. 「自由な発想と手法で新しいものをつくろう。自分の研究成果で教科書を書き換えよう」、平成 23 年 4 月 10 日、ホテルグランヴィア大阪にて実施、大阪教育大学附属池田中学校卓城会（同窓会）会員対象 参加者：約 120 名 日常生活の中でみられる化学の役割を挙げつつ、最先端次世代研究の成果について一般の参加者に解説した。</p> |
| <p>新聞・一般雑 誌等掲載 計 3 件</p> | <p>1. ㈱日刊工業新聞社、平成 23 年 5 月 27 日付、5 面掲載、 「THE 研究室：化学反応 実用化のカギ 触媒開発」</p> <p>2. ㈱日刊工業新聞社、平成 23 年 6 月 23 日付、 「ポリケトン系樹脂 47 度Cで変形可能 東大が新合成 CO+アクリル酸メチル」</p> <p>3. 日経サイエンス、平成 23 年 9 月号、P10～P13 掲載、 「Front Runner 挑む：右手と左手の違いを制御し新しいプラスチックを作る」</p> |
| <p>その他</p> | <p>1. BS ジャパン、地球アステク、 「化学の力で CO₂ が大変身！」、平成 24 年 2 月 16 日（木）20 時放送</p> |

4. その他特記事項

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 | 126,000,000 | 63,000,000 | 0 | 63,000,000 | 0 |
| 間接経費 | 37,800,000 | 18,900,000 | 0 | 18,900,000 | 0 |
| 合計 | 163,800,000 | 81,900,000 | 0 | 81,900,000 | 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 | 62,121,308 | 0 | 0 | 62,121,308 | 43,718,102 | 18,403,206 | 0 |
| 間接経費 | 18,900,000 | 0 | 0 | 18,900,000 | 0 | 18,900,000 | 0 |
| 合計 | 81,021,308 | 0 | 0 | 81,021,308 | 43,718,102 | 37,303,206 | 0 |

3. 当該年度の執行額内訳

(単位:円)

| | 金額 | 備考 |
|---------|------------|------------------------------|
| 物品費 | 34,566,492 | グローブボックス装置、ガスクロマトグラフ装置、実験試薬等 |
| 旅費 | 1,846,307 | 研究成果発表旅費(IUPAC2011国際会議)等 |
| 謝金・人件費等 | 2,281,092 | 博士研究員人件費、技術補佐員人件費、講演謝金等 |
| その他 | 5,024,211 | 機器修理、共通機器利用料、学会参加費等 |
| 直接経費計 | 43,718,102 | |
| 間接経費計 | 0 | 次年度に繰り越したため |
| 合計 | 43,718,102 | |

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 |
|-------------------|--------------------|----|--------------|--------------|-----------|-------------|
| グローブボックス | DBO-2LKH- KAE2型 | 1 | 9,712,500 | 9,712,500 | 2011/5/23 | 東京大学 |
| ReactIRTMシス テム | React IR 45 | 1 | 9,962,400 | 9,962,400 | 2011/7/4 | 東京大学 |
| ガスクロマトグラ フ | GC-2014AFs c | 1 | 2,446,500 | 2,446,500 | 2011/4/4 | 東京大学 |