

**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25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	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

本研究は、「実質電荷戦略」に基づき、カルボニル化カルボキシル化の新触媒を開発し、もってグリーンイノベーションに資することを目的としている。25年度はカルボニル化、カルボキシル化について、それぞれ以下の目的のもとに研究をおこなった。

1. カルボニル化

24年度までの研究で、シクロペンタジエニルルテニウム触媒を用いて、ロジウム系に匹敵する直鎖選択性でヒドロホルミル化できる触媒系を見つけることができた。また、反応機構の詳細な検討に基づき、シクロペンタジエニル基上に水酸基が結合している場合には、ヒドロホルミル化と同時に生じたアルデヒドの水素化が進行し、ワンポットでアルコールを合成できることを明らかにした。25年度は、反応基質の拡大を目指し、内部アルケンを出発物質とするオレフィン結合の末端への異性化/ヒドロホルミル化/水素化をワンポットでおこない、直鎖アルコール合成触媒系の開発を目指した。脂肪族単純アルケンから検討を始め、再生可能資源利用を目指して、不飽和脂肪酸ならびにそのエステルを基質として利用に挑戦した。さらに、他の金属利用の可能性についても検討した。

2. カルボキシル化

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。24年度までの研究で、チタン(IV)とゲルマニウム(IV)のトリアニオン性の配位子の組み合わせが触媒活性を示すことを見つけ、生体関連領域でこの材料を利用できる可能性を示した。また、鉄(IV)を中心金属とする触媒系を多々検討し、鉄コロール錯体が触媒活性を示すことを明らかにした。平行して、本研究の本質である実質電荷戦略の理論的な考察も開始し、金属に配位しているエポキシドに求核剤が付加した場合の安定化の寄与が大きすぎると、この段階で重合がストップしてしまうことを明らかにした。以上の成果に基づき、25年度は、理論解析の結果を新触媒デザインへとフィードバックすることを目指した。また、鉄コロール錯体を触媒として用いた場合に、フェニルグリシジルエーテルと二酸化炭素から生じたポリマーの結晶性発現の由来を検討した。さらに、二酸化炭素の有効利用範囲の拡大をめざし、新材料合成にも取り組んだ。

2. 研究の実施状況

1. カルボニル化

1-1. ルテニウム/ロジウム二元触媒系を用いる内部オレフィンの異性化/ヒドロホルミル化/水素化による直鎖アルコール合成

内部アルケンを出発物質として、オレフィン結合の末端への異性化/ヒドロホルミル化/水素化をワンポットでおこない、直鎖アルコールを得た。脂肪族単純アルケンのみならず、不飽和脂肪酸エステルを基質として利用できた。

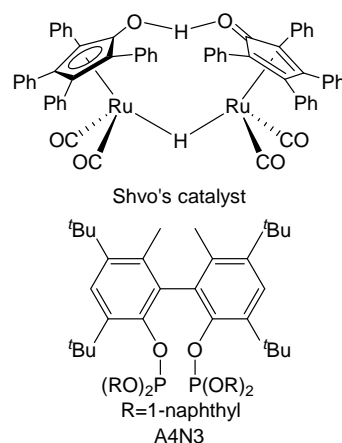
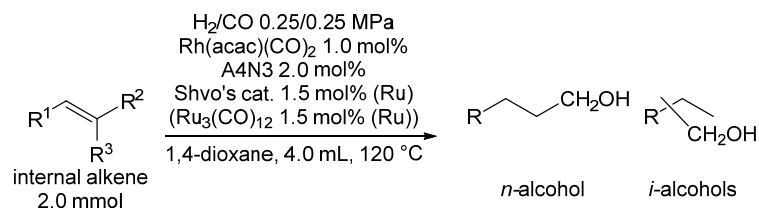


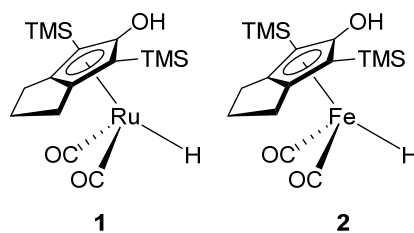
Table 1. Isomerization/hydroformylation/hydrogenation of internal alkenes catalyzed by

		Rh/phosphorus ligand/Shvo's catalyst ^a								
run	alkene	time (h)	conv. (%)	total <i>n</i> / <i>i</i> ^b	alcohol		aldehyde		direct	others
					yield (%)		yield (%)		hydrogenation of C=C (%)	total
					<i>n</i>	<i>i</i> ^c	<i>n</i>	<i>i</i> ^d		
6	(<i>Z</i>)-2-tridecene	36	100	12	83	7.1	trace	trace	6.7	2.6
7	1-octene	18	100	40	24	0.6	59	1.5	5.5	4.4
8	(<i>Z</i>)-2-octene	18	100	27	34	1.5	49	1.5	5.7	1.7
9	(<i>E</i>)-2-octene	18	100	17	45	2.3	16	1.2	5.0	6.4
10	(<i>E</i>)-4-octene	18	100	16	46	3.0	17	0.9	4.4	8.2
11	1-methylcyclohexene	36	37 ^e	-	trace	19	trace	trace	trace	6.3
12	2-methylstyrene (<i>E</i> : <i>Z</i> = 1.8:1.0)	36	100 ^g	4.9	69 ^g	14	trace	trace	6.6 ^e	7.7
13	(<i>Z</i>)-6-nonene-1-ol	36	100 ^g	9.3	62 ^h	6.7	trace	trace	24 ^e	5.0
14	(<i>Z</i>)-6-nonenyl acetate	36	100 ^g	4.6	65 ^g	14	trace	trace	6.6 ^e	12
15	methyl oleate	36	86 ^g	1.9	37 ^h	19 ^g	5.0 ^g	3.0 ^g	23 ⁱ	nd ^j
16 ^k	(<i>Z</i>)-2-decene	36	100	23	71	3.1	1.0	trace	7.7	3.7
17 ^k	methyl oleate	36	93	4.4	53 ^h	12 ^g	trace	trace	29 ⁱ	nd ^j

^aConditions: alkene 2.0 mmol, H_2 0.25 MPa, CO 0.25 MPa, $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ 1.0 mol%, ligand 2.0 mol%, Shvo's catalyst 1.5 mol% (based on Ru atom), 1,4-dioxane 4.0 mL, 120 °C. Conversion is defined as consumption of C=C bond. Yields were determined by gas chromatography using dodecane or tridecane as an internal standard otherwise mentioned. ^bTotal *n*/*i* = ((yield of *n*-alcohol) + (yield of *n*-aldehyde))/((yield of *i*-alcohols) + (yield of *i*-aldehydes)). ^cTotal yield of *i*-alcohols estimated by GC by comparing the peak area with that of *n*-alcohol. ^dTotal yield of *i*-aldehydes estimated by GC by comparing the peak area with that of *n*-aldehyde. ^eYields were estimated by GC by comparing the peak area with that of *n*-alcohol. ^fCould not be determined because of the overlapping of the peak with those of isomerized alkenes. ^gDetermined by ^1H NMR using 1,3,5-trimethoxybenzene or 1,1,2,2-tetrachloroethane as internal standard. ^hIsolated yield by silicagel column chromatography. ⁱNMR yield after rough separation by silicagel column chromatography. ^jMinor uncharacterized signals were found in the ^1H NMR spectrum of the crude mixture. ^k $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 1.5 mol% (based on Ru atom) was added as an extra catalyst.

1-2. ロジウム、コバルト、ルテニウム以外の金属利用の可能性の検討

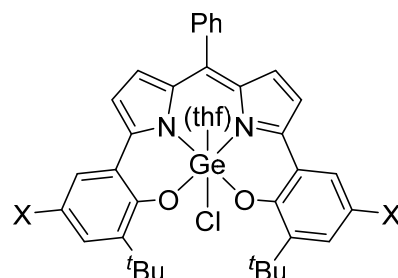
「実質電荷戦略」を、さらに多様な錯体に展開することをめざし、ヒドロホルミル化活性の見られたルテニウム錯体1と等電子構造をもつ鉄錯体2を合成し、1-デセンにヒドロホルミル化反応を検討した。わずかに活性が見られた場合もあったが、再現性に問題があった。また、錯体調製に先だて前駆体の $\text{Fe}(\text{CO})_5$ を昇華精製した方が、活性が低い傾向が見られたため、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 中に不純物として含まれるごく少量のロジウムが活性を示した可能性が疑われたため、検討は中止した。



2. カルボキシル化

2-1. 4価金属をもちいるエポキシドと二酸化炭素の共重合: 反応機構の解明と材料応用への展開

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。24年度までの研究で、「実質電荷戦略」に基づき、新規チタン、ゲルマニウム、鉄触媒の開発に成功した。また、実質電荷戦略の理論的な考察も開始し、金属に配位しているエポキシドに求核剤が付加した場合の安定化の寄与が大きすぎると、この段階で重合がストップしてしまうことを明らかにした。25年度は、理論の成果を実験にフィードバックすることを考え、錯体 3a の配位子をより電子供与性にした錯体 3b を合成した。同一条件で



3a: X = $t\text{Bu}$

3b: X = OMe

ロピレンオキシドと二酸化炭素の共重合をおこなうと3bを用いた場合に、約1.5倍に活性が向上した。

2-2. 結晶性ポリカルボナートの調製とその構造解析

また、共重合体の物性向上を図り、他のモノマーの利用も検討した結果、24年度には鉄コロール錯体を触媒として用いた場合に、フェニルグリシジルエーテルと二酸化炭素との共重合生成物が結晶性を示すことを見つけた。25年度は、この結晶性が互いに鏡像異性の関係にあるポリエーテルが形成するステレオコンプレックスにあることを、エーテル部分の量を変えたポリマーについてDSC、XRD測定を行うことにより明らかにした。

2-3. 二酸化炭素を原料とする新しいポリマーの開発

二酸化炭素の有効利用範囲の拡大をめざし、新材料合成にも取り組んだ。極性ビニルモノマーと一酸化炭素の共重合体合成研究(研究は23年度に終了)に用いていたパラジウム錯体を用い、一酸化炭素に代えて二酸化炭素の利用をしていた際、偶然わずかながら原料以外のものが得られる条件を見つけていた。本研究期間にはその詳細について追及し、ブタジエンと二酸化炭素からパラジウム触媒を用いて得られるビニルラクトンが、重合条件を選ぶことでラジカル重合でき、ポリラクトンを与えることを発見した。ガラス転移点が $120\sim 190\text{ }^\circ\text{C}$ 以上と高く、高温まで硬さを維持できる。分解温度も最高 $340\text{ }^\circ\text{C}$ と高温であり、熔融成形が可能である。透明性があり(ヘイズ値 1.6%)、硬度も高い(マルテンス硬さ 206N/mm^2)。今後の材料としての展開が期待される。

雑誌論文 計 6 件	<p>(掲載済み一査読有り) 計5件</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Copolymerization of Carbon Dioxide and Butadiene via a Lactone Intermediate R. Nakano, S. Ito, K. Nozaki, <i>Nature Chem.</i>, 6, 325-331 (2014). DOI: 10.1038/nchem.1882. 2. Acceptorless Dehydrogenation of C–C Single Bonds Adjacent to Functional Groups by Metal-Ligand Cooperation S. Kusumoto, M. Akiyama, K. Nozaki <i>J. Am. Chem. Soc.</i>, 135, 18726–18729 (2013). DOI: 10.1021/ja409672w. 3. Direct Aldol Polymerization of Acetaldehyde with Organocatalyst/Brønsted Acid Systems S. Kusumoto, S. Ito, K. Nozaki <i>Asian J. Org. Chem.</i>, 2, 977-982 (2013). DOI: 10.1002/ajoc.201300134. 4. Efficient Catalyst Removal and Recycling in Copolymerization of Epoxides with Carbon Dioxide via Simple Liquid–Liquid Phase Separation K. Nakano, R. Fujie, R. Shintani, K. Nozaki <i>Chem. Commun.</i>, 49, 9332-9334 (2013). DOI: 10.1039/C3CC45622F. 5. Facile Synthetic Route to Highly Luminescent Sila[7]helicene H. Oyama, K. Nakano, T. Harada, R. Kuroda, M. Naito, K. Nobusawa, K. Nozaki <i>Org. Lett.</i>, 15, 2104-2107 (2013). DOI: 10.1021/ol4005036. <p>(掲載済み一査読無し) 計 0 件 (未掲載) 計 1 件</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Assessing the Brønsted Basicity of Diaminoboryl Anions: Reactivity toward Methylated Benzenes and Dihydrogen N. Dettenrieder, Y. Aramaki, B. Wolf, C. Maichle-Mössmer, X. Zhao, M. Yamashita, K. Nozaki, R. Anwender <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i>, <i>in press</i>.
会議発表 計 21 件	<p>専門家向け 計 18 件</p> <ul style="list-style-type: none"> • "Coordination-Insertion Copolymerization of Polar Monomers", <u>Kyoko Nozaki</u>, The 2th Japan-France Coordination Chemistry Symposium, Todaiji Culture Center Nara City, Japan, 2013/11/24-28, Invited Lecture • "極性モノマーの配位共重合", <u>野崎 京子</u>, 有機金属部会平成 25 年度第 3 回例会, Hokkaido University, Sapporo City, Japan, 2013/11/19, Invited Lecture • "New Catalysts for Carbonylation and Carboxylation Reactions ", <u>Kyoko Nozaki</u>, Universidade Federal de Minas Gerais Lecture, Universidade Federal de Minas Gerais Belo Horizonte Brazil, 2013/11/15, Invited Lecture • "Mechanistic Studies on the Copolymerization of Epoxide With Carbon Dioxide", <u>Kyoko Nozaki</u>, 15Th BMOS:Brazilian Meeting on Organic Synthesis, Campos do Jordão Convention Center Campos do Jordao city, Brazil, 2013.11/10-13, Invited Lecture • "New Catalysts for Carbonylation and Carboxylation Reactions", <u>Kyoko Nozaki</u>, 1Universidad Nacional Autonoma de Mexico Lecture, Mexico D.F., Mexico, 2013/10/18, Invited Lecture • "Coordination Polymerization of Polar Vinyl Monomers Catalyzed by Palladium Complexes", <u>Kyoko Nozaki</u>, SILQCOM2013, Las Brisas Hotel, Huatulco, Mexico, 2013/10/13-17, Plenary Lecture • "Coordination Polymerization of Polar monomers catalyzed by late transition-metal complexes", <u>Kyoko Nozaki</u>, IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization 2013(IP2013 Awaji), Awaji Yumebutai International Conference Center , Awaji city, Hyogo, Japan, 2013/9/23-28, Invited Lecture • "New Catalyst Design for Carbonylation and Carboxylation", <u>Kyoko Nozaki</u>, Univ of Eberhard-Karls-Universität Tübingen Lecture, Tübingen, Germany, 2013/8/5, Invited Lecture

様式19 別紙1

	<ul style="list-style-type: none"> ・ "Coordination Polymerization of Polar Monomers", <u>Kyoko Nozaki</u>, CaRLa, Heidelberg Lecture, University of Heidelberg, Heidelberg, Germany, 2013/8/1, Invited Lecture ・ "New Catalyst Design for Carbonylation and Carboxylation", <u>Kyoko Nozaki</u>, BASF Lecture, BASF, Ludwigshafen, Germany, 2013/7/31, Invited Lecture ・ "Coordination Polymerization of Polar Monomers", <u>Kyoko Nozaki</u>, Univ of Konstanz Lecture, Konstanz, Germany, 2013/7/30, Invited Lecture ・ "New Catalyst Design for Carbonylation and Carboxylation", <u>Kyoko Nozaki</u>, Univ of Freiburg Lecture, Univ of Freiburg, Freiburg, Germany, 2013/7/29, Invited Lecture ・ "後周期遷移金属と配位重合", <u>野崎 京子</u>, 第 58 回高分子夏季大学—未来を拓く高分子—, International Conference Center Hiroshima, Hiroshima City, Japan, 2013/7/18, Invited Lecture ・ "Utilization of CO and CO2 as a Carbon Resource in Organic Synthesis and Polymer Synthesis", <u>Kyoko Nozaki</u>, ICIQ Seminar, Institute of Chemical Research of Catalonia, Tarragona, Spain, 2013/7/5, Invited Lecture ・ "Coordination-Insertion Copolymerization of Polar Monomers", <u>Kyoko Nozaki</u>, 20th EuCheMS Conference on Organometallic Chemistry, Medical Science Building, University of St Andrews, St Andrews, Scotland, United Kingdom, 2013/6/30-7/4, Plenary Lecturers. ・ "Coordination Copolymerization of Polar Monomers", <u>Kyoko Nozaki</u>, SeleCa International Symposium, RWTH Aachen, Germany, 2013/6/28, Invited Lecture. ・ "極性モノマー配位共重合触媒の開発", <u>野崎 京子</u>, 第 62 回高分子学会年次大会, Kyoto International Conference Center, Kyoto City, Japan, 2013/5/30, Award Lecture ・ " Tandem hydroformylation/hydrogenation of alkenes to normal-alcohols using Rh/Ru dual catalyst or Ru single component catalyst", <u>Kyoko Nozaki</u>, ACS 245th National Meeting, Morial Convention Center New Orleans, Louisiana, USA, 2013/4/7-11, Invited Lecture. <p>一般向け 計 3 件</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ "Coordination Polymerization of Polar Monomers", <u>Kyoko Nozaki</u>, The Schlenk-Lecture2013, Eberhard-Karls-Universitat Tubingen, Tubingen, Germany, 2013/7/24, Award Lecture ・ "Synthesis of Sterecontrolled Polymers Made of Carbon Monoxide or Carbon Dioxide", <u>Kyoko Nozaki</u>, The G.Stafford Whitby Memorial Lecture Series, The University of Akron, Akron, OH, USA, 2013/4/5, Award Lecture ・ "Synthesis and Properties of Linear Ethylene/Polar Monomer Copolymers", <u>Kyoko Nozaki</u>, The G.Stafford Whitby Memorial Lecture Series, The University of Akron, Akron, OH, USA, 2013/4/4, Award Lecture
<p>図 書 計 0 件</p>	
<p>産業財産権 出願・取得状 況 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>東京大学工学系研究科化学学生命工学専攻野崎研究室 http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/nozakilab/</p>
<p>国民との科 学・技術対話 の実施状況</p>	<p>・FIRST シンポジウム「科学技術が拓く 2030 年」 会期:2014 年 2 月 28 日～3 月 1 日、 会場:ベルサール新宿グランド(東京都新宿区) 対象者:研究者、研究支援者、行政関係者、企業関係者、研究者を目指す方、</p>

様式19 別紙1

	<p>科学技術に興味をお持ちの方 最先端次世代研究に採択された各々の研究に関するポスター展示を行い、研究内容をわかりやすく解説。意見交流会を行った。</p>
<p>新聞・一般雑誌等掲載 計2件</p>	<p>・「東大、CO2 原料のプラ開発ー有毒ガス出ず溶融成形可能」 日刊工業新聞 2014年3月10日 17面 ・「CO2 含有増で東大「プラスチック」の可能性」 週刊新潮 2014年3月27日 P171</p>
<p>その他</p>	<p>特になし</p>

4. その他特記事項

特になし

実施状況報告書(平成25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	94,500,000	31,500,000	0	0
間接経費	37,800,000	28,350,000	9,450,000	0	0
合計	163,800,000	122,850,000	40,950,000	0	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	6,176,483	31,500,000	0	37,676,483	37,676,483	0	0
間接経費	28,350,000	9,450,000	0	37,800,000	37,800,000	0	0
合計	34,526,483	40,950,000	0	75,476,483	75,476,483	0	0

3. 当該年度の執行額内訳

(単位:円)

	金額	備考
物品費	26,290,096	光散乱分子量分析装置、実験試薬等
旅費	2,628,164	研究成果発表旅費(SILQCOM2013 及び UNAM(メキシコ国立自治大学)等
謝金・人件費等	2,204,882	博士研究員人件費、技術補佐員人件費
その他	6,553,341	機器修理、共通機器利用料、学会参加登録費等
直接経費計	37,676,483	
間接経費計	37,800,000	
合計	75,476,483	

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
トリプル検出システム GPC5140	Viscotek TD A305-040	1	9,807,000	9,807,000	2013/6/20	東京大学
GC Windows7	Labsolutions GC Windows	1	682,500	682,500	2014/3/13	東京大学