

**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24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

本研究では、「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開発を目的とした。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、前年度までに見出していたシクロペンタジエニルルテニウム触媒の適用範囲の拡大を目指した。また、チタン触媒を用いるエポキシドと二酸化炭素の交互共重合については、中心金属の価数と配位子のバランスを理論的に考察し、他の触媒系に発展させることを目指した。

2. 研究の実施状況

1. 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

従来、ロジウム(I)を用いる末端アルケンの直鎖選択的ヒドロホルミル化に用いられていた配位子を、シクロペンタジエニルルテニウム(II)に組み合わせ、末端アルケンの直鎖選択的ヒドロホルミル化に成功した。用いた配位子の中では、配位挟角の大きい 2 座ビスホスフィンが高い選択性を示し、単離した Cp*RuH(xantphos)を用いた際に、最も効率よく反応が進行した。さらに反応機構に関する考察をおこない、末端を重水素化した 1-アルケンを用いることで、オレフィンの挿入が可逆であること、2,1-挿入に比べて 1,2-挿入がはるかに速いことなどの知見を得た。また、シクロペンタジエニル配位子に代えてヒドロキシシクロペンタジエニル配位子を用いると、ヒドロホルミル化に続くアルデヒドの水素化が進行し、末端アルケンから直鎖アルコールが収率よく得られた。

2. 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

前年度までの研究でプロピレンオキシドと二酸化炭素の共重合に触媒活性が認められた 4 価チタン錯体ならびに 4 価ゲルマニウム錯体と、既存のコバルト触媒を計算科学的手法をもちいて比較した。その結果、触媒サイクル中で最安定な中間体である金属アルコキシド錯体と、最も不安定な中間体であるエポキシド配位錯体のエネルギー差が小さいほど、触媒活性が高い傾向にあることをつきとめた。この安定性のバランスに本研究が提唱した「実質電荷戦略」が有効だったと考えられる。さらに、この結果に基づき新たな触媒設計をおこない、鉄/コロール錯体が、プロピレンオキシドと二酸化炭素の共重合に触媒活性を示すことを明らかにした。

3. 研究発表等

<p>雑誌論文 計 4 件</p>	<p>(掲載済み一査読有り) 計4件 ・ Tandem Hydroformylation/Hydrogenation of Alkenes to normal-Alcohols Using Rh/Ru Dual Catalyst or Ru Single Component Catalyst. K. Takahashi, M. Yamashita, K. Nozaki, <i>J. Am. Chem. Soc.</i>, 134, 18746-18757 (2012) ・ Ethylene/Allyl Monomer Cooligomerization by Nickel/Phosphine-Sulfonate Catalysts. S. Ito, Y. Ota, K. Nozaki, <i>Dalton Trans.</i>, 41, 13807-13809 (2012). ・ P-Chiral Phosphine-Sulfonate/Palladium-Catalyzed Asymmetric Copolymerization of Vinyl Acetate with Carbon Monoxide A. Nakamura, T. Kageyama, H. Goto, B. P. Carrow, S. Ito, K. Nozaki, <i>J. Am. Chem. Soc.</i>, 134, 12366-12369 (2012). ・ Synthesis of Functional Polyolefins Using Cationic Bisphosphine Monoxide-Palladium Complexes. B. P. Carrow, K. Nozaki, <i>J. Am. Chem. Soc.</i>, 134, 8802-8805 (2012). (掲載済み一査読無し) 計0件 (未掲載) 計0件</p>
<p>会議発表 計 8 件</p>	<p>専門家向け 計 7 件 ・“Phosphine-sulfonates...Beyond:Magic Ligands for Palladium-Catalyzed Coordination-Insertion Copolymerization of Polar Monomers, <u>Kyoko Nozaki</u>, 2012 USA-JAPAN SEMINAR ON POLYMAER SYNTHESIS From Monomers to Polymers to Materials to Applications, Santa Barbara, California,USA, 2012/11/30-12/5, Invited Lecture ・“Phosphine-sulfonates Beyond: Magic Ligands for Palladium-Catalyzed Coordination-Insertion Copolymerization of Polar Monomers” <u>Kyoko Nozaki</u>, 1st International Conference on Organometallics and Catalysis(OM&Cat), A204 Hall, College of Chemistry, Peking University, Beijing, China, 2012/10/18-20, Invited Lecture ・“Prosphine-sulfonates and beyond:Magic ligands for Palladiumcatalyzed coordination-insertion copolymerization of polar monomers.” <u>Kyoko Nozaki</u>, ACS 244th National Meeting, The 2012 Organometallics Symposium, Pennsylvania Convention Center, Pennsylvania, USA, 2012/8/19-23, Award Lecture ・“New Catalysts for Carbonylation and Carboxylation.” <u>Kyoko Nozaki</u>, Challenges in Inorganic and Materials Chemistry (ISACS8), Univesity of Tronto, Toronto, Canada, 2012/7/19-22, Plenary Lecture ・“New Catalysts For Carbonylation and Carboxylation.” <u>Kyoko Nozaki</u>, 18th International Symposium on Homogeneous Catalysis, Centre de Congres Pierre Baudis, Toulouse, France, 2012/7/9-13, Invited Lecture ・“New Catalysts for Carbonylation and Carboxylation.” <u>Kyoko Nozaki</u>, Seminar, Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST), Daejeon, Korea, 2012/6/4, Invited Lecture ・“New Catalysts for Carbonylation and Carboxylation.” <u>Kyoko Nozaki</u>, 95th Canadian Chemistry Conference and Exhibition, Calgary TELUS Convention Center, Calgary, Alberta, Canada, 2012/5/26-30, Invited Lecture 一般向け 計 1 件 ・“カルボニル化・カルボキシル化の新しい触媒を目指して” <u>野崎 京子</u>, 第 39 回有機金属化学セミナー, キャンパスプラザ京都, 2012/6/22, Invited Lecture</p>
<p>図書 計 0 件</p>	
<p>産業財産権 出願・取得 状況 計 2 件</p>	<p>(取得済み) 計 0 件 (出願中) 計 2 件 ・「ビニル系モノマー重合用触媒組成物および該組成物を用いたビニル系モノマーの重合への使用」、 発明者:野崎京子・山下誠・井田大嗣・魚住俊也、出願人:株式会社クラレ・東京大学、特開2011-179012、 出願年月日:平成23年5月20日、国内 ・「アルデヒドの製造方法及びアルコールの製造方法」、発明者:田中善幸・野崎京子・山下誠、 出願人:三菱化学株式会社・東京大学、特開2012-188413、出願年月日:平成23年10月17日、国内</p>
<p>Webページ (URL)</p>	<p>http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/nozakilab/</p>

様式19 別紙1

<p>国民との 科学・技術 対話の実 施状況</p>	<p>●ポスター展示「未来からの招待状」以下4回に渡って実施。延べ参加人数:2,000名</p> <ol style="list-style-type: none"> 1.平成24年8月7日、東京大学安田講堂2階通路にて実施、東京大学オープンキャンパス来場者対象 2.平成24年8月3日-10月18日 東京大学医学部附属病院外来棟ロビーにて実施、病院通院者対象 3.平成24年10月20日、東京大学安田講堂2階通路にて実施、東京大学ホームカミングデイ来場者対象 4.平成25年1月16-17日、文京シビックセンターの区民ひろばにて実施、区民広場来場者対象 <p>最先端次世代研究に採択された各々の研究内容を1枚のポスターに、Q&Aとして提示し、一般の方に研究内容をわかりやすく解説した。また感想、質疑応答を受け付けWEBで公開した。</p>
<p>新聞・一般 雑誌等掲 載 計1件</p>	<p>「東大、高密度ポリエチレン合成触媒を開発」 日刊工業新聞 2012年5月28日</p>
<p>その他</p>	

4. その他特記事項

特になし

実施状況報告書(平成24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	31,500,000	31,500,000	0
間接経費	37,800,000	18,900,000	9,450,000	9,450,000	0
合計	163,800,000	81,900,000	40,950,000	40,950,000	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	18,403,206	31,500,000	0	49,903,206	43,726,723	6,176,483	0
間接経費	18,900,000	9,450,000	0	28,350,000	0	28,350,000	0
合計	37,303,206	40,950,000	0	78,253,206	43,726,723	34,526,483	0

3. 当該年度の執行額内訳 (単位:円)

	金額	備考
物品費	26,284,894	ガスクロマトグラフ質量分析計、実験試薬等
旅費	3,769,217	研究成果発表旅費(アメリカ化学会244th National Meeting)等
謝金・人件費等	6,734,463	博士研究員人件費、技術補佐員人件費
その他	6,938,149	機器修理、共通機器利用料、学会参加費等
直接経費計	43,726,723	
間接経費計	0	次年度へ繰越したため
合計	43,726,723	

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
TAS-012型反応 装置	TAS-012	1	651,000	651,000	2012/4/26	東京大学
ガスクロマトグラフ 質量分析計	GCMS-QP2010 Ultra	1	9,135,000	9,135,000	2012/5/30	東京大学
核磁気共鳴装置用 液体窒素再凝集装 置	NM-08020N R50	1	2,999,850	2,999,850	2012/11/14	東京大学
リサイクル分取 HPLC	LC-9130NEX T	1	3,780,000	3,780,000	2013/1/29	東京大学
FTIR用全反射吸収 測定装置	サポートエレメント KRS-5	1	1,319,850	1,319,850	2013/2/22	東京大学