

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) 実績報告書

本様式の内容は一般に公表されません

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. 研究実施期間 平成23年2月10日～平成26年3月31日

2. 収支の状況

(単位:円)

	交付決定額	交付を受けた額	利息等収入額	収入額合計	執行額	未執行額	既返還額
直接経費	126,000,000	126,000,000	0	126,000,000	126,000,000	0	0
間接経費	37,800,000	37,800,000	0	37,800,000	37,800,000	0	0
合計	163,800,000	163,800,000	0	163,800,000	163,800,000	0	0

3. 執行額内訳

(単位:円)

費目	平成22年度	平成23年度	平成24年度	平成25年度	合計
物品費	867,142	34,566,492	26,284,894	26,290,096	88,008,624
旅費	0	1,846,307	3,769,217	2,628,164	8,243,688
謝金・人件費等	0	2,281,092	6,734,463	2,204,882	11,220,437
その他	11,550	5,024,211	6,938,149	6,553,341	18,527,251
直接経費計	878,692	43,718,102	43,726,723	37,676,483	126,000,000
間接経費計	0	0	0	37,800,000	37,800,000
合計	878,692	43,718,102	43,726,723	75,476,483	163,800,000

4. 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
ガスクロマトグラフ	GC-2014A Fsc	1	2,446,500	2,446,500	2011/4/4	東京大学
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
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-0802 ONR50	1	2,999,850	2,999,850	2012/11/14	東京大学
リサイクル分取HPLC	LC- 9130NEXT	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
トリプル検出システム GPC5140	Viscotek T DA305-040	1	9,807,000	9,807,000	2013/6/20	東京大学
GC Windows7	Labsolution s GC Wind ows7	1	682,500	682,500	2014/3/13	東京大学

5. 研究成果の概要

持続可能社会実現のためには、石油に依存しない炭素資源の確保が必要である。われわれは、一酸化炭素と二酸化炭素を原料とする物質合成のための均一系金属錯体触媒を開発した。特に、「実質電荷戦略」というコンセプトを掲げて金属と配位子の電荷に焦点を当て、従来よりも、より安価で入手容易、あるいは低毒性の触媒開発に至った。また、思いがけず、二酸化炭素を原料とする新しいプラスチックの合成に成功した。これらの成果は、化学産業の石油依存からの脱却を助けるものであり、グリーンイノベーションの推進に大きく資する。

課題番号	GRO27
------	-------

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) 研究成果報告書

本様式の内容は一般に公表されます

研究課題名 (下段英語表記)	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
	Catalyst Development for Utilization of Carbon Monoxide and Carbon Dioxide toward New Catalysis and New Materials
研究機関・部局・ 職名 (下段英語表記)	東京大学大学院・工学系研究科・教授
	The University of Tokyo, Graduate School of Engineering, *Professor
氏名 (下段英語表記)	野崎 京子
	Kyoko Nozaki

研究成果の概要

(和文)：一酸化炭素と二酸化炭素の有効利用のため「実質電荷戦略」というコンセプトを掲げ、金属と配位子の電荷に焦点を当てて触媒開発をおこなった。その結果、1)ルテニウムを用いて直鎖選択的なヒドロホルミル化に成功した。現在工業的に用いられているロジウムは高価で希少なので、その代替としての産業利用が期待される。また、2)エポキシドと二酸化炭素の共重合触媒として、従来用いられていたクロムやコバルトなどの毒性の高い金属に代えて、ゲルマニウムや鉄の利用が可能なることを示した。鉄触媒を用いると、結晶性の重合体が得られた。さらに、3) 予期せずジエンと二酸化炭素から新しい材料も合成できた。2), 3)はいずれも二酸化炭素の有効利用に貢献する成果である。

(英文)：For efficient utilization of carbon monoxide and carbon dioxide, new catalysts were developed based on “Net-charge concept” focusing on the balance of the metal valency and formal charge of the ligand. 1) Ruthenium-catalyzed linear selective hydroformylation of alkenes was accomplished, which provides its potential application as a substitute for rhodium, known as a rare and expensive metal. 2) Germanium and iron catalysts were discovered as effective catalysts for copolymerization of epoxide with carbon dioxide, as a possible substitute for toxic chromium and cobalt catalysts. With iron, a new crystalline polymer was obtained. 3) Unexpectedly, a new material was obtained from diene and carbon dioxide. Both 2) and 3) contribute to effective utilization of carbon dioxide.

1. 執行金額 163,800,000 円
(うち、直接経費 126,000,000 円、 間接経費 37,800,000 円)

2. 研究実施期間 平成23年2月10日～平成26年3月31日

3. 研究目的

現代の化学産業は、持続可能社会実現のために、石油に依存しない炭素資源の確保が必要である。私は、これまで一貫して、一酸化炭素と二酸化炭素を原料とする物質合成のための均一系金属錯体触媒の開発に携わってきた。このような背景のもと、本研究の申請にあたって私は、当たり前前に用いられている触媒元素が果たして真に最良の解であるか否かに疑問を抱くに至った。そこで、本研究では「実質電荷戦略」というコンセプトを掲げ、金属と配位子の電荷に焦点を当てて触媒中心の元素を再検討し、新触媒発見に挑戦した。新触媒の発見に基づく、新物質創製にも挑戦した。具体的には、以下に挙げる4テーマに取り組んだ(申請時は1)－3)の3テーマを提案していた)。

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

現在、ヒドロホルミル化には、コバルト、ロジウム触媒が用いられている。コバルトは安価であるが、工業的に必要な直鎖アルデヒドの選択性が低く、ロジウムにホスフィン配位子を加える系が広く利用されている。しかし、ロジウムは地殻中存在率が 0.005 ppm という希少元素であり、必ずしも安定供給が保証されているわけではない。そこで、本研究では、これに代わる元素として8族元素の利用を検討した。

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

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。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。コバルト、クロム触媒が高い活性を示すことが知られていたが、コバルトやクロムは製品中に残留した場合、あるいは廃棄物中に含まれた場合にその毒性が環境に悪影響を及ぼすと懸念させる。そこで、本研究では安価で豊富、かつ低毒性が知られているチタンを始めとする4価金属の利用を目指した。また、この研究は形式的に4価の価数をもつ他の金属にも展開した。

3) アニオン性配位子のパラジウム錯体をもちいる極性モノマーと一酸化炭素の配位共重合体の合成と物性評価

本研究に申請時においてアクリル酸メチルと一酸化炭素 および 酢酸ビニルと一酸化炭素の交互共重合体の創製に成功していた。いずれも極めて汎用の原料を用いているにもかかわらず他の重合系では合成できなかった新物質であり、特に酢酸ビニルについてはラジカル重合以外の重合形式でポリマーを形成した初めての例である。本研究においては、他のモノマーと一酸化炭素の共重合を検討するとともに、これら新物質の物性についても研究を拡げることが目的とした。

4) ジエンと二酸化炭素の共重合

上記2)、3)の課題に取り組む中で、オレフィン二酸化炭素の共重合についても検討し、思いがけずジエンと二酸化炭素から共重合体を得るに至った。

4. 研究計画・方法

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

オレフィンのヒドロホルミル化触媒として、ロジウム錯体に代えてルテニウムを触媒として用いるため、ルテニウム上にアニオン性の配位子を結合させて、電荷をバランスさせた。すなわち、シクロペンタジエニルルテニウムのホスフィン錯体を用いて反応を検討した。また、不斉ヒドロホルミル化への展開、鉄の利用についても検討した。

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

従来用いられてきたコバルト・クロム触媒に代えて、チタンを触媒として用いるエポキシドと二酸化炭素の共重合を達成するため、従来のジアニオン性の4座配位子と3価金属の組み合わせに代えて、トリアニオン性の4座配位子と4価金属の組み合わせを用いることを計画した。すなわち、ジイミン骨格に代えて、ビスピロピドメタン骨格を配位子として4座トリアニオン ONNO 配位子を合成し、チタンをはじめとする4族錯体を調製し重合活性を調べた。同様に4価金属である14族金属の錯体や、形式価数が4価の鉄錯体についても、種々のエポキシドを原料とする重合系を検討した。また、活性を示した錯体と示さなかった錯体の違いを理論的に説明した。

3)アニオン性配位子のパラジウム錯体をもちいる極性モノマーと一酸化炭素の配位共重合体の合成と物性評価

従来のパラジウム触媒では不可能だった極性モノマーと一酸化炭素の共重合を、配位子の電荷バランスを変えることで達成し、創製した新物質の物性についても明らかにした。また、反応の達成に留まらず、反応機構を調べ、中心金属と配位子の電荷バランス制御の重要性について明らかにした。

4)ジエンと二酸化炭素の共重合

3)の研究課題であるオレフィンと一酸化炭素の共重合反応をおこなう中で、一酸化炭素に代えて2)の研究課題の二酸化炭素をもちいることを着想し、パラジウム錯体を用いて種々の反応を検討した。結果、パラジウム触媒によるジエン 2 分子と二酸化炭素によるラク톤の生成(既知反応)に続いてラク톤のラジカル重合が進行する系を発見するに至った。

5. 研究成果・波及効果

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

シクロペンタジエニルルテニウムのホスフィン錯体を用いて、プロピレン、1-オクテンの直鎖選択的ヒドロホルミル化を達成した。特に、ロジウムで高い直鎖選択性を与えるリン配位子が、ルテニウム触媒系でも同様に高い直鎖選択性を与えた。また、反応機構を調べ、オレフィンの挿入が可逆であり、ルテニウムホスフィン系はロジウムホスファイト系と同様の触媒作用を示すことを明らかにした。また、ルテニウム触媒前駆体として、シクロペンタジエニルルテニウム錯体に代えてヒドロキシシクロペンタジエニル錯体を用いると、直鎖選択的ヒドロホルミル化、アルデヒドの水素化の多反応をワンポットでおこなうことができた。同じく8属の鉄触媒についても検討したが、不純物として鉄に含まれる微量のロジウムの働きを除去できず断念した。以上の研究成果は、大スケールでの化学変換において、ロジウム代替としてのルテニウム利用の可能性を示すものであり、グリーンイノベーションに大きく貢献するものである。

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

チタン(IV)とトリアニオン性配位子の組み合わせが、プロピレンオキシドと二酸化炭素の共重合に有効なことを発見した。すなわち、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 $[\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}=\text{PPh}_3]\text{Cl}$ ($[\text{PPN}]\text{Cl}$)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 $\text{TOF} \sim 30\text{h}^{-1}$ 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が、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。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、「実質電荷戦略」の妥当性を証明する結果となった。

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。鉄/コロール錯体を用いると得られる共重合体はプロピレンオキシドの連続挿入によるポリエーテル部分が多くなる。この特性を活かし、グリシジルフェニルエーテルをエポキシドとして用いて結晶性の共重合体を得た。ポリエーテル部分がイソタクチック体に制御された結果であり、予期せぬ発見となった。

以上のように、本研究を通じてエポキシドと二酸化炭素の共重合に安価かつ入手容易な低毒性の金属を用いられるようになった。二酸化炭素の有効利用範囲を拡大する成果であり、社会的・経済的インパクトが大きい。

3) アニオン性配位子のパラジウム錯体をもちいる極性モノマーと一酸化炭素の配位共重合体の合成と物性評価

アクリル酸メチルと一酸化炭素の共重合が、アクリル酸メチル/エチレン/一酸化炭素の3元系共重合に拡張できることを示した。当初考えた生分解性の可能性については検討した結果、環境分解が優先し、顕著な生分解性は見られなかった。一方で、エチレンと一酸化炭素の共重合体にプロピレンを第3成分として加えた場合にはガラス転移点と融点が低下するが、アクリル酸メチルを加えた場合にはガラス転移点が向上するなどの興味深い熱的挙動が見られた。新しい材料を社会に提供する結果である。

4) ジエンと二酸化炭素の共重合

オレフィンと二酸化炭素の共重合に挑戦する中で、パラジウム触媒によるジエン 2 分子と二酸化炭素によるラクトンの生成(既知反応)に続いてラクトンのラジカル重合が進行する系を発見した。このラジカル重合反応は 1998 年 Dinjus らが進行しないと報告していた反応であるが、溶媒としてエチレンカルボナート、添加物として塩化亜鉛を用いることで、数平均分子量 8 万以上の共重合体を得るに至った。得られたポリラクトンは非晶性で熱可塑性があり、ガラス転移点が 120 ~190 °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 °C と高温であり、溶融成形が可能である。またこのプラスチックは透明性があり (ヘイズ値 1.6%)、硬度も高い (マルテンス硬さ 206 N/mm²)。筐体、フィルムなどとして、汎用用途での利用可能性があり、二酸化炭素の有効利用への貢献が期待できる。なお、本研究は 2014 年 3 月に論文発表をおこなったところ、週刊現代、ニュートン、現代化学などの一般雑誌や、アメリカ化学会誌 C&E News, イギリス王立化学会誌 Chemistry World など海外の 2 次情報誌にも次々と紹介され、広く一般市民の興味を得るに至った。

6. 研究発表等

雑誌論文 計 16 件	(掲載済み一査読有り) 計 15 件 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. 6. 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) DOI: 10.1021/ja307998h 7. Ethylene/Allyl Monomer Cooligomerization by Nickel/Phosphine–Sulfonate Catalysts. S. Ito, Y. Ota, K. Nozaki, <i>Dalton Trans.</i> , 41 , 13807-13809 (2012). DOI: 10.1039/C2DT31771K 8. 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). DOI: 10.1021/ja3044344 9. 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). DOI: 10.1021/ja303507t 10. 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). DOI: 10.1002/anie.201108396 11. Syntheses and Thermolysis of Arylpalladium Hydroxide Complexes: Implications for C(sp ²)–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). DOI: 10.1021/om201142s 12. 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). DOI: 10.1021/om2010172 13. Ethylene Polymerization by Palladium/Phosphine–Sulfonate Catalysts in the Presence and Absence of Protic Solvents: Structural and Mechanistic Differences,
----------------	---

	<p>Masafumi Kanazawa, Shingo Ito, Kyoko Nozaki, <i>Organometallics</i>, 30, 21, 6029-6032 (2011). DOI: 10.1021/om2004207</p> <p>14. 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). DOI: 10.1021/ja203382q</p> <p>15. 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). DOI: 10.1021/ja2003268</p> <p>(掲載済み一査読無し) 計 0 件</p> <p>(未掲載) 計 1 件</p> <p>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., in press.</i></p>
<p>会議発表 計 43 件</p>	<p>専門家向け 計 39 件</p> <p>1. "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</p> <p>2. "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</p> <p>3. "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</p> <p>4. "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</p> <p>5. "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</p> <p>6. "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</p> <p>7. "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</p> <p>8. "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</p> <p>9. "Coordination Polymerization of Polar Monomers", <u>Kyoko Nozaki</u>,</p>

	<p>CaRLa, Heidelberg Lecture, University of Heidelberg, Heidelberg, Germany, 2013/8/1, Invited Lecture</p> <p>10. "New Catalyst Design for Carbonylation and Carboxylation", <u>Kyoko Nozaki</u>, BASF Lecture, BASF, Ludwigshafen, Germany, 2013/7/31, Invited Lecture</p> <p>11. "Coordination Polymerization of Polar Monomers", <u>Kyoko Nozaki</u>, Univ of Konstanz Lecture, Konstanz, Germany, 2013/7/30, Invited Lecture</p> <p>12. "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</p> <p>13. "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</p> <p>14. "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</p> <p>15. "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.</p> <p>16. "Coordination Copolymerization of Polar Monomers", <u>Kyoko Nozaki</u>, SeleCa International Symposium, RWTH Aachen, Germany, 2013/6/28, Invited Lecture.</p> <p>17. "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</p> <p>18. " 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> <p>19. "Phosphine-sulfonates...Beyond: Magic Ligands for Palladium-Catalyzed Coordination-Insertion Copolymerization of Polar Monomers", <u>Kyoko Nozaki</u>, 2012 USA-JAPAN SEMINAR ON POLYMER SYNTHESIS From Monomers to Polymers to Materials to Applications, Santa Barbara, California, USA, 2012/11/30-12/5, Invited Lecture</p> <p>20. "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</p> <p>21. "Phosphine-sulfonates and beyond: Magic ligands for Palladium-catalyzed 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</p> <p>22. "New Catalysts for Carbonylation and Carboxylation." <u>Kyoko Nozaki</u>, Challenges in Inorganic and Materials Chemistry (ISACS8), University of Toronto, Toronto, Canada, 2012/7/19-22, Plenary Lecture</p> <p>23. "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</p>
--	---

<p>24. "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</p> <p>25. "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</p> <p>26. "カルボニル化・カルボキシル化の新触媒開発：どうやって活性な均一系触媒をみつけるか", <u>野崎 京子</u>, 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.</p> <p>27. "CO₂ を原料とするポリマー：合成と構造制御の新展開", <u>野崎 京子</u>, 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.</p> <p>28. "New Catalysts for Carbonylation and Carboxylation", <u>Kyoko Nozaki</u>, Tianjin, China, 2011/11/26, Mini-Symposium on Organometallics and Catalysis", Nankai University.</p> <p>29. "Utilization of CO₂ as a Carbon Resource", <u>Kyoko Nozaki</u>, 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".</p> <p>30. "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", <u>野崎 京子</u>, 岡山県, 2011/09/28-30, 第 60 回高分子討論会, 高分子学会.</p> <p>31. "New Catalysts for Carbonylation and Carboxylation", <u>Kyoko Nozaki</u>, Bangkok , Thailand, 2011/09/5-8, The Queen Sirikit National Convention Center (QSNCC), 14ACC.</p> <p>32. "New Catalysts for Carbonylation and Carboxylation", <u>Kyoko Nozaki</u>, SIEM REAP,CAMBODIA, 2011/09/3-5 T 14-ACC CAMBODIA SATELLITE MEETING, 14ACC.</p> <p>33. "Rh/Ru Dual Catalyst for the Tandem Hydroformylation/Hydrogenation Reactions", <u>Kyoko Nozaki</u>, kyoto, Japan, 2011/08/10-12, The 2nd International Symposium on Process Chemistry(ISPC2011).</p> <p>34. "Catalyst Design for Tandem Hydroformylation/Hydrogenation of Alkenes", <u>Kyoko Nozaki</u>, San Juan, Puerto Rico, 2011/07/30-08/07, Symposium 47 CSY400 "Transition Metal Homogeneous Catalysis", 43rd IUPAC 2011.</p> <p>35. "Utilization of CO₂ as a Carbon Resource", <u>Kyoko Nozaki</u>, Rennes, France, 2011/06/28-07/02, FJCCS11: France-Japan Coordination Chemistry Symposium.</p> <p>36. "Catalytic hydrogenation of carbon dioxide using Ir(III)-Pincer Complexes", <u>Kyoko Nozaki</u>, Dijon, France, 2011/06/27-06/30, ICCDU XI(11th International Conference on Carbon Dioxide Utilization).</p> <p>37. "Group 10 metal catalyzed copolymerization of ethylene with polar monomers", <u>Kyoko Nozaki</u>, Beijing, CHINA, 2011/05/08-11, FAPS-PC2011.</p> <p>38. "Tandem hydroformylation/hydrogenation of terminal olefins", <u>Kyoko Nozaki</u>, Anaheim, California, USA, 2011/3/27-3/31, ACS 241st National Meeting Acceptance, アメリカ化学会 "Boron nucleophiles in organic synthesis", <u>Kyoko Nozaki</u>,</p> <p>39. Anaheim, California, USA, 2011/3/27-3/31, ACS 241st National Meeting Acceptance, アメリカ化学会</p>

	<p>一般向け 計4件</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. "Coordination Polymerization of Polar Monomers", <u>Kyoko Nozaki</u>, The Schlenk-Lecture2013, Eberhard-Karls-Universitat Tübingen, Tübingen, Germany, 2013/7/24, Award Lecture 2. "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 3. "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 4. "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>図書 計0件</p>	
<p>産業財産権 出願・取得 状況 計3件</p>	<p>(取得済み) 計0件</p> <p>(出願中) 計3件</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 「末端アルコールの製造方法」、発明者:田中善幸・横山和之・野崎京子、出願人:三菱化学株式会社・東京大学、特開 2013-213022、出願年月日:平成25年2月26日、国内(*H24 実施状況報告書への記載漏れのため, 追記) 2. 「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 3. 「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
<p>Webページ (URL)</p>	<p>東京大学工学系研究科化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>1. 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、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>2. 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 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ー来場者対象 ④平成25年1月16-17日、文京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 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>3. 「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皇城会(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高校生を主体とする一般の参加者に解説した。</p>
-------------------------	--

<p>新聞・一般雑誌等掲載計9件</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. 週刊新潮 2014年3月27日号 P171 「CO₂含有増で東大「プラスチック」の可能性」 2. アメリカ化学会誌 C&E News, 2014年3月24日号 P29 「CO₂ PLUS OLEFINS YIELDS POLYMERS」 3. 日刊工業新聞 2014年3月10日 17面 「東大、CO₂原料のプラ開発－有毒ガス出ず溶融成形可能」 4. イギリス王立化学会誌 Chemistry World, 2014年3月7日号 “Shortcut to carbon dioxide plastics holds sequenstration promise” 5. 日刊工業新聞 2012年5月28日 「東大、高密度ポリエチレン合成触媒を開発」 6. 日経サイエンス、2011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」 7. 日刊工業新聞社、2011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」 8. 日刊工業新聞社、2011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」 9. 日本経済新聞、2011年3月9日付、3面14版掲載 「CO₂を原料に汎用樹脂」
<p>その他</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. BS ジャパン、地球アステク、 「化学の力でCO₂が大変身！」、2012年2月16日(木)20時放送

7. その他特記事項

特になし