

最先端・次世代研究開発支援プログラム  
事後評価書

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	東京大学大学院・工学系研究科・教授
氏名	野崎 京子

**【研究目的】**

現代の化学産業では、石油クラッキングによる各留分をもとに化学品合成ルートが確立している。これは石油を原料とする限りは最も効率の良い原料の供給体制であるが、ひとたび石油が枯渇すればすべての化学製品の合成が立ちゆかなくなることを意味している。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。本研究は、炭素資源としての一酸化炭素と二酸化炭素に注目し、これら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を目的とした。そして、この目的を達成するため「実質電荷戦略」というコンセプトを掲げた。すなわち、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。具体的には、以下に挙げる4項目に取り組んだ（申請時は1-3の3項目を提案していた）。

1. ルテニウム触媒を用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という稀少元素であり、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. チタン触媒を用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用いる極性モノマーと一酸化炭素と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. ジェンと二酸化炭素の共重合

上記の項目 2, 3 に取り組む中で、研究期間中に思いがけずジェンと二酸化炭素から共重合体を得るに至った。二酸化炭素の有効利用としてグリーン・イノベーションに資するものであり、本研究の目的に加えた。

### 【総合評価】

	特に優れた成果が得られている
○	優れた成果が得られている
	一定の成果が得られている
	十分な成果が得られていない

### 【所見】

#### ① 総合所見

一酸化炭素、二酸化炭素を炭素資源とするための当初計画された 3 つの合成反応（ルテニウム触媒を用いるオレフィンのヒドロホルミル化, チタン触媒を用いるエポキシドと二酸化炭素の共重合, そしてパラジウム触媒による極性ビニルモノマーと一酸化炭素の共重合体の創製）のそれぞれについて、実質電荷戦略に基づいて触媒の探索が行われ、新触媒の開発に成功している。

触媒材料としてロジウムなどの希少元素からチタンや鉄などのユビキタスな元素への転換が図られており、一酸化炭素や二酸化炭素がポリマー等の構造の中に取り込まれ、新たな炭素資源となりうることを明らかにした。

所期の目的は、ほぼ達成度できている。各項目に関する、所期の目的の達成度は以下のとおりである。

1. ルテニウム触媒を用いるオレフィンのヒドロホルミル化：所期の目的の一部が達成された。
2. チタン触媒を用いるエポキシドと二酸化炭素の共重合：所期の目的が全て達成された。
3. アニオン性配位子のパラジウム錯体を用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：所期の目的が全て達成された。

オレフィンのヒドロホルミル化反応では、ロジウム錯体に代わってルテニウム錯体が効率的な触媒になりうることを明らかにし、エポキシドと二酸化炭素の共重合反応においては、四価のチタン錯体を使用する交互共重合に成功し、極性ビニルモノマーと一酸化炭素との共重合においては、汎用の原料を用いながら、新たな物質の創製を達成している。また、計算科学的手法を導入することにより、安定な中間体と不安定な中間体のエネルギーの差が小さいほど、触媒活性が高いこと、さらに、鉄錯体がプロピレンオキシドと二酸化炭素との共重合反応に対して触媒活性を示すことを明ら

かにしている。これらの研究成果はいずれも先進性に富んだものであり、これまでの研究に比べても優位性が認められる。目的とした反応系それぞれについて、新たな触媒系が開発され、その研究成果は学会で評価の高い雑誌に公表されている。質の高い研究成果が得られ、先進性・革新性・優位性は高い。

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（チタン）が有効であることを見出した。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。

学術的な意味をもつ「中心金属の触媒作用は、中心金属の実質電荷に依存する」という本研究の触媒設計概念の妥当性を理論的にもサポートした。この結果は、今後、均一系触媒の開発、ひいては有機金属化学、錯体化学などの学術分野で広く利用されるものと期待される。

当初計画された3つの課題で、いずれも新たな触媒開発に成功しており、一部は希少金属からユビキタスな金属触媒への変換が図られていることは大きな成果である。

得られた新触媒は、希少元素からユビキタス元素へと利用元素を展開していく、元素戦略の立場からも極めて優位な結果である。

ジエンと二酸化炭素の共重合を見出し、所期の目的を超える研究の発展があった。これにより、二酸化炭素の有効利用法に新たな道筋を拓いた。ブレークスルーと呼ぶにふさわしい。

プロピレンオキシドと二酸化炭素の共重合では、入手容易性や低毒性の視点から最も望ましい鉄が触媒として用いられることを世界に先駆けて発見した。これは当初の予定を超える成果であり、特筆に値する。

「実質電荷戦略」に基づいた触媒開発にある程度成功し、今後この分野における触媒開発・探索において、この戦略が一つの指針を与えるものとして期待でき、研究分野の進展への寄与が見込まれる。

希少金属からなる触媒を用いた反応系に、ユビキタスな金属の中から触媒開発を目指すことができることを示した点で、また、二酸化炭素の固定化、石油からの脱却への道筋の可能性を示したという点において、社会的、経済的な視点からの貢献が見込まれ、グリーン・イノベーションに寄与する。大規模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が示され、グリーン・イノベーションに大きく貢献するものである。

研究目的達成に向けての研究計画の適切性、研究実施体制の適切性、マネジメントの適切性は高い。助成金の有効な利活用、指摘事項への対応状況は適切であった。

論文発表、会議発表、知的財産権の出願・取得状況、その他への研究成果の積極的な公表や発信が適切に行われた。

国民との科学技術対話が適切に実施さ、新聞・一般雑誌等への掲載や、テレビ出演を積極的に行った。

## ② 目的の達成状況

・ 所期の目的が

(  全て達成された     一部達成された     達成されなかった )

所期の目的は、ほぼ達成できている。

目的として掲げられた一酸化炭素、二酸化炭素の関わる上記 3 つの合成反応に対して、「実質電荷戦略」の観点から研究が進められ、それぞれの反応について新たな触媒開発に成功している。

また、触媒材料としてロジウムなどの希少元素からチタンや鉄などのユビキタな元素への転換が図られている点、一酸化炭素や二酸化炭素がポリマー等の構造の中に取り込まれ、新たな炭素資源となりうることを明らかにした。

各項目に関する、所期の目的の達成度は以下のとおりである。

1. ルテニウム触媒を用いるオレフィンのヒドロホルミル化：所期の目的の一部が達成された。

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、直鎖選択的なオレフィンのヒドロホルミル化をおこなう所期の目的を達成した。一方、不斉ヒドロホルミル化への展開については、反応温度が高く、高い鏡像体過剰率が得られなかった。この点の対応方策が用意されている。

2. チタン触媒を用いるエポキシドと二酸化炭素の共重合：所期の目的が全て達成された。

コバルト・クロム触媒に代えて、トリアニオン性配位子を 4 族ならびに 14 族の 4 価金属に組み合わせ、チタン、ゲルマニウム触媒の開発に成功した。また、コロール配位子に展開し、鉄が触媒活性を示した。クロム錯体を用いる例では、低圧の二酸化炭素を用いて（1 気圧）重合できた。新材料合成の視点からは、グリシジルフェニルエーテルを原料に用いた系では高融点の共重合体を得て、結晶性新材料を創出した。

3. アニオン性配位子のパラジウム錯体を用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：所期の目的が全て達成された。

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た。従来不可能だった酢酸ビニルやアクリル酸メチルの反応が可能になった。

4. ブタジエンと二酸化炭素の共重合反応を発見し、当初の予定を超える研究の発展があった。

### ③ 研究の成果

・これまでの研究成果により判明した事実や開発した技術等に先進性・優位性が  
(  ある ・  ない )

・ブレークスルーと呼べるような特筆すべき研究成果が  
(  創出された ・  創出されなかった )

・当初の目的の他に得られた成果が (  ある ・  ない )

・本研究で得られた研究成果の先進性・革新性・優位性はある。

オレフィンのヒドロホルミル化反応では、ロジウム錯体に代わってルテニウム錯体が効率的な触媒になりうることを明らかにし、エポキシドと二酸化炭素の共重合反応においては、四価のチタン錯体を使用する交互共重合に成功し、極性ビニルモノマーと一酸化炭素との共重合においては、汎用の原料を用いながら、新たな物質を創製し

た。また、計算科学的手法を導入することにより、安定な中間体と不安定な中間体のエネルギーの差が小さいほど、触媒活性が高いこと、さらに、鉄錯体がプロピレンオキシドと二酸化炭素との共重合反応に対して触媒活性を示すことを明らかにした。これらの研究成果はいずれも先進性に富んだものであり、これまでの研究に比べても優位性が認められる。目的とした反応系それぞれについて、新たな触媒系が開発され、その研究成果は学会で評価の高い雑誌に公表されている。質の高い研究成果が得られ、先進性・革新性・優位性は高い。

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（チタン）が有効であることを見出した。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。

学術的な意味をもつ。「中心金属の触媒作用は、中心金属の実質電荷に依存する」という本研究の触媒設計概念の妥当性を理論的にもサポートすることができた。この結果は、今後、均一系触媒の開発、ひいては有機金属化学、錯体化学などの学術分野で広く利用されるものと期待される。

- ・ 本研究で得られた研究成果で特筆すべきものがある。

課題1-3に関する研究目的については、いずれも新たな触媒開発に成功しており、一部は希少金属からユビキタスな金属触媒への変換が図られていることは大きな成果である。

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が示され、グリーンイノベーションに大きく貢献するものである。

得られた新触媒は、希少元素からユビキタス元素へと利用元素を展開していく、元素戦略の立場からも極めて優位な結果である。

ジエンと二酸化炭素の共重合を見出し、二酸化炭素の有効利用法に新たな道筋を拓いた。ブレイクスルーと呼ぶにふさわしい。

- ・ 当初の目的の他に得られた成果がある。

プロピレンオキシドと二酸化炭素の共重合では、入手容易性や低毒性の視点から最も望ましい鉄が触媒として用いられることを世界に先駆けて発見した。これは当初の予定を超える成果であり、特筆に値する。

#### ④ 研究成果の効果

- ・ 研究成果は、関連する研究分野への波及効果が  
( 見込まれる ・ 見込まれない )

- ・ 社会的・経済的な課題の解決への波及効果が  
( 見込まれる ・ 見込まれない )

- ・ 本研究の成果は、関連する研究分野の進展に寄与が見込まれる。  
「実質電荷戦略」に基づいた触媒開発にある程度成功し、今後この分野における触媒開発・探索において、この戦略が一つの指針を与えるものとして期待でき、研究分野の進展への寄与が見込まれる。

- ・ 本研究の成果は、グリーン・イノベーションへの貢献が見込まれる。

希少金属からなる触媒を用いていた反応系に、ユビキタスな金属の中から触媒開発を目指すことができることを示した点で、また、二酸化炭素の固定化、石油からの脱却への道筋の可能性を示したという点において、社会的、経済的な視点からの貢献が見込まれ、グリーン・イノベーションに寄与する。

## ⑤ 研究実施マネジメントの状況

- ・ 適切なマネジメントが (行われた ・ 行われなかった)

- ・ 研究目的達成に向けての研究計画の適切性、研究実施体制の適切性、マネジメントの適切性が高い。助成金の有効な利活用、指摘事項への対応状況は適切であった。

- ・ 論文発表、会議発表、知的財産権の出願・取得状況、その他への研究成果の積極的な公表や発信が適切に行われた。

- ・ 新聞・一般雑誌等への掲載や、テレビ出演を積極的に行った。具体例は以下のとおりである。

1. 週刊新潮 2014年3月27日号 P171  
「CO<sub>2</sub>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  
「CO<sub>2</sub> PLUS OLEFINS YIELDS POLYMERS」
3. 日刊工業新聞 2014年3月10日 17面  
「東大、CO<sub>2</sub>原料のプラ開発ー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 sequestration 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  
「CO<sub>2</sub>を原料に汎用樹脂」

- ・ 国民との科学技術対話が適切に実施された。

新聞・一般雑誌等への掲載や、テレビ出演を積極的に行った。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、内容について一般人・高校生にわかりやすく解説し、最新の研究を身近に感じるように努力した。より専門的な広範囲な分野の研究者が集まるシンポジウムにおいて、研究成果をポスター発表することにより、様々な分野の研究者にも関心を喚起した。

所属機関においては、事務局本部主催で本プログラム採択者による各々の研究内容を、Q&Aとしてポスター展示（本学、本学附属病院、文京区施設等にて実施）で行った。質疑応答等を受け付けWEB公開し、対話の場の提供を行った。また、基礎研

究から実用化を見すえた研究開発まで、世界のトップを目指す先端的な研究開発支援プログラム研究機関 FIRST(最先端研究開発支援プログラム)の公開活動の実施に係る協力等も合わせて、研究機関の主導で積極的なアウトリーチ支援が実施された。