

野崎京子 氏 東京大学教授(大学院工学系研究科) 工学博士

合理的触媒設計に基づく極性小分子の活性化とその重合体の合成

Activation of Polar Small Molecules and Synthesis of Their Polymers based on Rational Design of Catalyst



野崎京子氏は、反応機構の理解に基づいて金属錯体触媒を合理的に設計し、一酸化炭素や二酸化炭素、極性基置換エチレンなどの極性小分子の効率的活性化と合成的利用を種々の反応において達成した。特に重合反応への応用による極性基含有高分子合成は特筆に値する。以下に同氏の主な業績を紹介する。

1. オレフィンと一酸化炭素の交互共重合

野崎氏は非対称2座キラルphosphine-phosphite配位子BINAPHOSのパラジウム錯体を触媒として用い、オレフィン類と一酸化炭素の不斉交互共重合を開発した。プロピレンやスチレンなどの一置換オレフィンと一酸化炭素の共重合で、ほぼ完全な位置およびエナンチオ選択性(>95% ee)を達成し、光学活性高分子の主鎖のキラリティー(絶対立体配置)を制御しつつ重合するという不斉合成の新分野を拓いた。また、非対称2座phosphine-sulfonate配位子を用いて、非極性オレフィンに限られていた本反応をアクリル酸メチルや酢酸ビニルなどの極性モノマーにも拡大し、一酸化炭素との交互共重合により高度に官能基化されたポリマーを得るに至った。

2. 極性基含有ポリプロピレンの合成

ポリエチレンやポリプロピレンは安価な汎用性ポリマーだが、異素材との接着性に劣る。極性官能基を含有する極性モノマーとエチレンやプロピレンを共重合できればこの問題が解決する。パラジウムやニッケルを用いてエチレンと極性モノマーを共重合させる研究が報告されたが、プロピレンを用いる例は皆無だった。プロピレンはラジカル重合しないため、共重合には金属錯体を用いる配位重合の開発が必須である。野崎氏は、エチレンの重合で実績のある非対称2座phosphine-sulfonate配位子のパラジウム錯体の触媒作用を詳細に解析し、プロピレン挿入の向きを完全に制御することで、プロピレンと極性モノマーの初の共重合を達成した。さらに、ポリプロピレン部分のタクチシティー制御にも取り組み、官能基を有する結晶性ポリプロピレンの合成にも成功した。従来ポリプロピレンの後修飾によって導かれるグラフトポリマーに比べ、多様な官能基を導入できるのが特徴である。

3. 二酸化炭素の水素化によるギ酸合成

二酸化炭素は入手容易で安価な炭素源であり、その有効利用が望まれる。二酸化炭素の水素化によるギ酸合成は、現在の主流である一酸化炭素を用いる工業的プロセスの代替として注目を集めている。野崎氏はイリジウムのPNPピンサー錯体が、水酸化カリウム水溶液中の反応で、前例のない高活性触媒(触媒回転数350万回)として働くことを見いだした。生成物はギ酸塩のみで、一酸化炭素などは副生しない。一方、塩基として水酸化カリウムなどの無機塩基を用いると、ギ

酸を遊離させるためにギ酸塩を酸で中和する必要があり、等量の不要な塩が副生する。塩基としてアミンなどの有機塩基を用いればギ酸塩から蒸留でギ酸が得られるが、触媒活性は低下する。野崎氏は反応機構解析に基づき配位子の電子供与性を高めることで、有機塩基条件でも最高レベルの活性を達成した。一連の研究は、後周期遷移金属錯体触媒を用いる二酸化炭素の水素化研究の世界的な広がりをもたらした。

4. 二酸化炭素とエポキシドの交互共重合

エポキシドと二酸化炭素の交互共重合による脂肪族ポリカルボネート合成は、有望な二酸化炭素利用法として注目されている。野崎氏は、この重合のための触媒として、コバルト錯体とアンモニウム塩の組合せによる2元系触媒にヒントを得て、アミノ基を分子内にもつコバルト錯体(2官能性触媒)を調製し、高転換率・高分子量化に成功した。プロトン化されたアミノ基が生長鎖末端を補足し、金属に配位したモノマーに効率良く付加させられることが本系の特長である。この研究は、後に世界の多くのグループから、類似の2官能性触媒が次々に報告されるきっかけとなった。また、配位子の工夫によりチタンや鉄などの安価で低毒性の金属が触媒として用いられることも示した。

5. 二酸化炭素と1,3-ブタジエンの共重合体合成

野崎氏は工業原料として入手容易な1,3-ブタジエンと二酸化炭素から出発し、ラク톤を中間体とする共重合体の合成に成功した。単純にブタジエンと二酸化炭素を混合して重合させようとしても共重合体は得られず、ブタジエンの単独重合だけが進行する。本研究では、パラジウム触媒によって得られるラク톤中間体をラジカル重合させて重合体を得た。生成物は二酸化炭素を29重量%含む無色透明な熱可塑性の非晶ポリマーであり耐熱性も高い。二酸化炭素の有効利用法としての展開が期待される新材料である。

以上のように、野崎氏の詳細な反応機構解明に基づく精緻な設計により優れた触媒を開発するとともに、その先駆的な成果は国内外の多くの有機合成・高分子合成研究者に新たな触媒開発を行うきっかけを与えた。これらのほかにも野崎氏は、再生可能資源の有効利用を目指し、天然由来の不飽和脂肪酸であるオレイン酸のエステルからの ω -ヒドロキシ脂肪酸エステル合成、リグニンの有効利用を指向した炭素-酸素単結合の選択的加水素分解などの顕著な成果を挙げている。これらの業績は均一系触媒化学、有機金属化学、高分子合成化学などの多岐にわたる分野の進展に大きく貢献するものである。よって同氏の業績は日本化学会賞に値するものと認められた。