

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 14 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01982

研究課題名(和文) 高性能精密重合・多量化遷移金属分子触媒の創製と高機能材料・革新的合成法の開発

研究課題名(英文) Development of Efficient Transition Metal Complex Catalysts for Efficient Olefin Polymerization/Dimerization, New Functional Polymeric Materials

研究代表者

野村 琴広 (NOMURA, Kotohiro)

東京都立大学・理学研究科・教授

研究者番号：20304165

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：本課題は、従来技術で合成できない新規ポリマーや達成できない効率的なオレフィン二・三量化を実現可能にする高性能分子触媒の創製やその特徴を活かした高分子機能材料の創製に関する。期間内は代表者の先導的な研究成果を基盤に取り組み、新規ポリマーの合成を可能にする新しい高性能分子触媒(チタンやバナジウム、ニオブ錯体触媒)の創製や過剰の助触媒の要らない環境低負荷型の新規バナジウム触媒の創製、今迄合成例のない新規ポリマー(エチレンと多環芳香族ビニル化合物や歪みの低い環状オレフィンとの共重合体)の精密合成、熱安定性に優れた新規メタセシス重合触媒(バナジウムやニオブアルキリデン触媒)の創製等の数多くの成果を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

新規オレフィン系ポリマーの創製は、入手容易な原料への統一・簡素化やリサイクルを基盤とする環境調和型社会の実現へ向けた重要課題で、エチレン多量化も化学産業における重要な基幹技術である。いずれも高性能触媒の創製が期待されている。また、副生物を格段に削減する革新的な環境低負荷プロセスの構築や広く合成反応に利用されるオレフィンメタセシス反応における高性能分子触媒の創製も重要課題である。本課題を通じて、学術的に独創性及び先導性に秀でた数多くの成果が得られており、次世代社会を支える新材料や環境低負荷型の基盤技術として発展すると期待している。

研究成果の概要(英文)：Purpose on this project is to design efficient molecular catalysts for precise olefin polymerization and selective ethylene oligomerization including synthesis of new polymers by precision polymerization. We demonstrated various efficient catalysts (half-titanocenes, vanadium, and niobium complexes) for the purpose, and successful synthesis of new ethylene copolymers with aromatic vinyl monomers, low strained cyclic olefins etc. We also demonstrated new efficient niobium-alkylidene catalysts for living metathesis polymerization of internal alkynes, and vanadium-alkylidene catalysts for ring-opening metathesis polymerization.

研究分野：合成化学、分子触媒化学、有機金属化学

キーワード：合成化学 触媒設計 前周期遷移金属触媒 精密重合 オレフィンメタセシス 高分子機能材料 有機金属化学 高性能分子触媒

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

高分子製品の約半分を占めるオレフィン系ポリマーの基幹技術は遷移金属触媒による配位重合で、新規材料の創製を可能にする高性能触媒の研究が注目を集めている。この研究は入手容易な原料への統一・簡素化やリサイクルを基盤とする環境調和型社会の実現へ向けた最重要課題と認識されている。また、エチレン多量化（2・4 量化）も化学産業における重要な基幹技術で、高活性・高選択性を示す高性能触媒の創製が期待されている。この種の触媒反応は過剰の有機 Al 助触媒の存在下で実施するため、助触媒が要らない（または格段に削減可能な）高性能触媒が創製できれば、革新的な環境低負荷プロセスが構築できる。さらに、オレフィンメタセシス重合触媒の分野では、従来触媒（Mo 触媒や Ru 触媒）より高活性かつ熱安定性に優れた高性能分子触媒の創製が期待されている。

2. 研究の目的

本課題は、従来技術で合成不可能な新規ポリマーの創製や達成できない効率的なオレフィン多量化を実現可能とする高性能分子触媒の創製、及びその特徴を活かした有機高機能材料の創製や環境調和型の革新的合成手法の開発に関する。特に期間内は、申請者の先導的な研究成果を基盤に、より高性能（高い触媒活性、優れた共重合性能）を発現する前周期遷移金属錯体触媒の設計・合成やその特徴を活かした高分子機能材料（新規エチレン系共重合体）の合成と特性解析、従来法で必須の過剰量の助触媒が要らない環境調和型の革新的オレフィン重合・多量化（選択的 2・3 量化）触媒や触媒プロセスの構築を主目的に取り組んだ。

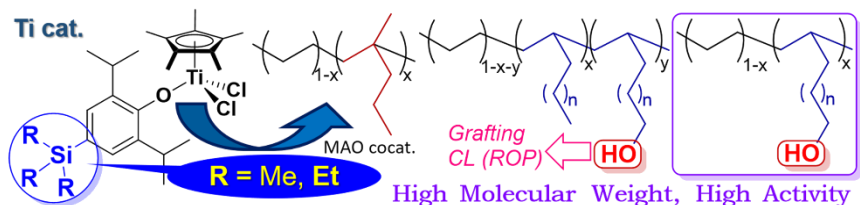
3. 研究の方法

本課題は 2 項記載の目的を達成する鍵となる独自の高性能触媒の創製と高機能材料の創製、革新的手法の開発を目的に、特に以下の 3 件の課題に注力した。(1) 新規ポリマーの合成、炭素-炭素結合形成を効率よく進行させる高性能分子触媒の創製、(2) 環境調和型の革新的オレフィン重合・多量化（選択的 2・3 量化）触媒・プロセスの構築、(3) 従来触媒で合成不可能な新規ポリマーの創製。この課題を進めるに際し、代表者が既に報告している国際評価の高い以下の 3 件の触媒に関する成果を基盤に取り組んだ。① 従来触媒で合成不可能なエチレンと嵩高い置換オレフィンとの共重合や環状オレフィンとの共重合を進行可能とする、非架橋型のハーフチタノセン錯体触媒、② 環状オレフィンの開環メタセシス重合に、従来触媒（Mo 触媒や Ru 触媒）より高活性を示すバナジウム錯体触媒や高いシステマ性を示す嵩高いフッ素化アルコキシ配位触媒、及び③ エチレン重合や選択的二量化に高い触媒活性を示すイミド配位バナジウム錯体触媒。期間内はそれぞれの高性能分子触媒の創製やその特徴を活かした材料・反応開発に取り組んだ。

4. 研究成果

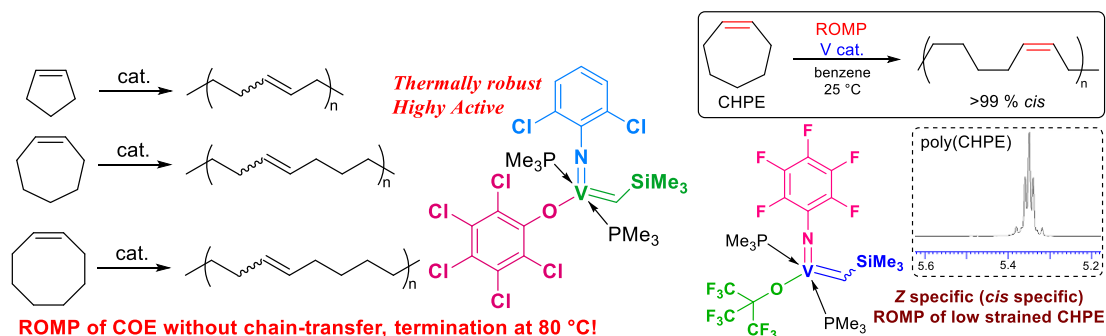
4-1. 新規ポリマーの合成、炭素-炭素結合形成を効率よく進行させる高性能分子触媒の創製

オレフィン重合の分野で最も難易度の高い課題であるエチレンと水酸基を有する α -オレフィンとの共重合において、従来触媒では実現できなかった、高活性で分子量の揃った高分子量ポリマーを合成するフェノキシ配位ハーフメタロセン型チタン（ハーフチタノセン）錯体触媒の創製に成功した。フェノキシ配位子の *para*-位の効果が顕著で、トリアルキルシリル基の導入による高温での活性や触媒性能の向上がみられた（*Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 23072-23076）。

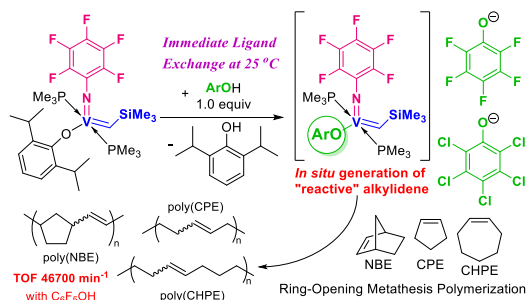


触媒溶液の XAFS (XANES, EXAFS) 測定より、ハーフチタノセン触媒によるスチレンの立体特異性重合における触媒活性種は中性の 3 価種で、メチルアルミノキサン(MAO) ではなくスチレンにより還元が起こることを明らかにした (*Organometallics* **2019**, *38*, 4497-4507)。同様の測定結果より、1-ヘキセンの重合では 4 価のアルキルカチオン種が関与することが示唆された。

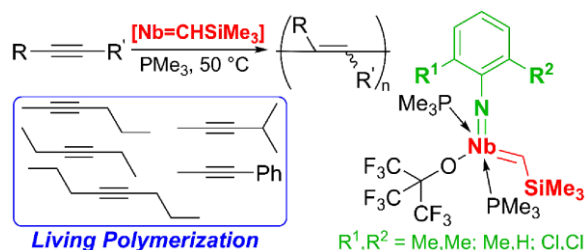
従来の前周期遷移金属触媒では極めて困難な、低歪みの環状オレフィン(シクロペンテンやシクロオクテンなど)の開環メタセシス重合を効率よく進行可能とするハロゲン化フェノキシ配位子を有する高性能イミド配位バナジウム-アルキリデン触媒を創製した。この触媒は高温で活性が向上し、80°Cでも触媒の失活なく、リビング重合挙動を示した(従来触媒では不可能な、高温での優れた高活性触媒の創製。 *Organometallics* **2018**, *37*, 2064-2074)。さらに Z 特異的な開環メタセシス重合を進行可能とするフッ素化フェニルイミド配位子を有する高性能バナジウム錯体触媒の創製に成功した (*Catal. Sci. Technol.* **2020**, *10*, 5840-5846)。



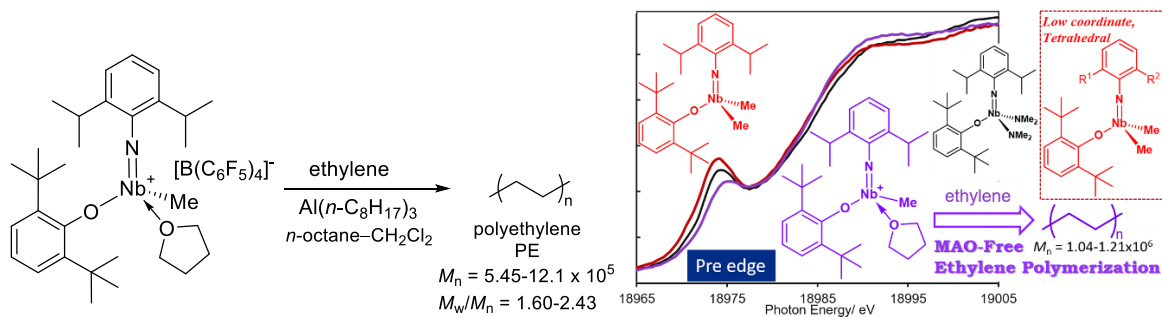
また、フェノキシ配位バナジウム-アルキリデン錯体上のフェノール添加による速やかな配位子交換反応を利用し、容易に単離可能な電子求引性のイミド配位錯体に電子求引性のフェノールを予備混合することで、従来触媒をはるかに凌駕する超高活性開環メタセシス重合触媒の系内発生に成功した (*Chem. Commun.* **2018**, *54*, 13559-13562)。



従来触媒では実現不可能であった、50 °Cや80 °Cでも 2 置換アセチレンのリビング重合を進行可能とするニオブ-アルキリデン錯体を創製した (PMe₃の添加がリビング重合に必要。 *Macromolecules* **2020**, *53*, 5266-5279)

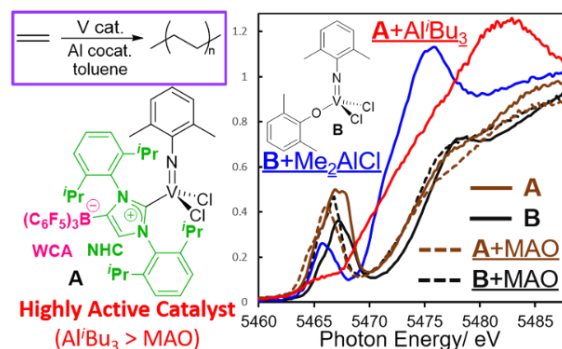


今迄報告例の希少な配位不飽和型の芳香族イミド及びフェノキシ配位子を有する 4 配位ニオブジメチル錯体の合成手法を確立し、同触媒がエチレン重合に触媒活性を示すこと、別途合成・単離したアルキルカチオン錯体が触媒活性種として機能することを明らかにした(次頁図、 *Organometallics* **2020**, *39*, 3742-3758)。XANES スペクトルの Pre-Edge 領域の吸収ピークは理論計算 (TD-DFT) によるスペクトルと良い一致を示した。

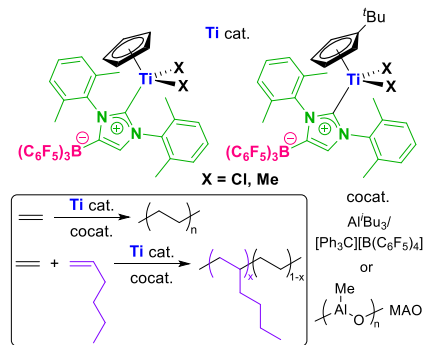


4-2. 環境調和型の革新的オレフィン重合・多量化（選択的 2・3 量化）触媒・プロセスの構築

安価で入手容易なハロゲンフリーの有機 Al 助触媒 (Al^iBu_3) で、従来触媒よりも優れた触媒活性を示す、ホウ素アニオン含有ヘテロ環状カルベン (WCA-NHC) 配位子を有するバナジウム錯体触媒 (**A**) を設計・創製した (右図)。今迄に報告した各種バナジウム錯体触媒と有機 Al 助触媒との反応溶液の XAFS 測定を通じて、使用する配位子により中性の架橋塩素配位子の配位数の異なる 3 種類の 3 価の活性種が生成し、触媒反応に関与することを明らかにした (*ACS Omega* **2019**, 4, 18833-18845. 依頼投稿)。

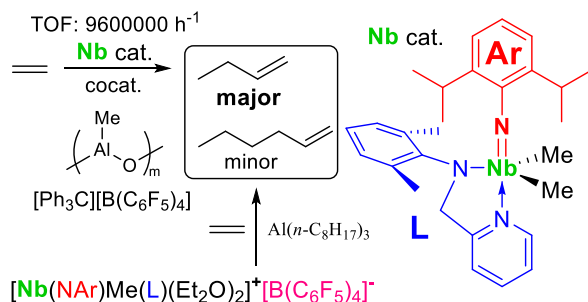


また、同配位子を有するハーフメタロセン型のチタン錯体触媒を合成・同定し、従来触媒で高性能を発現する関連のハーフチタノセン錯体触媒と同等の性能を発現することを明らかにした (*Organometallics* **2019**, 38, 3233-3244)。この場合は有機 Al ではなく、MAO やホウ素助触媒の使用が高活性の発現に必要不可欠であった。



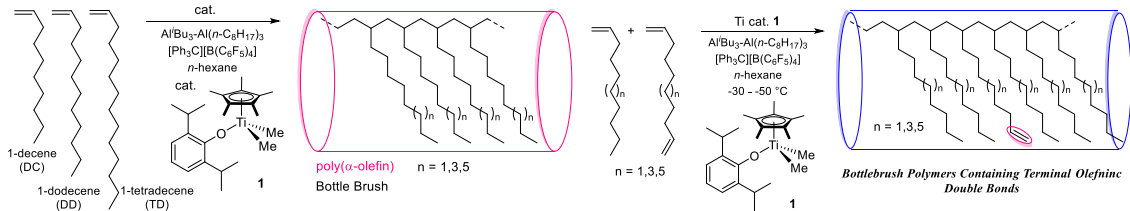
フェノキシ配位ハーフチタノセン触媒と担持 MAO 助触媒を用いるエチレン重合や α -オレフィンとの共重合では、分子触媒の優れた機能 (高活性・共重合性) を保持しつつ、得られるポリマーのモルフォロジー (粒形や粒径) 制御が可能となった (*Molecular Catalysis* **2019**, 475, 110490. 特集号依頼投稿)。

エチレンの二量化に高活性・高選択性を示すキレートアニオン性配位子を有するイミド配位ニオブ錯体を設計・合成した (MAO 助触媒)。従来の 3 塩化物を出発とする合成ルートでは溶媒配位により目的錯体が合成できなかったために (*ACS Omega* **2018**, 3, 6166-6181)、イミド配位トリスアミド錯体から目的錯体を合成する新規ルートを開拓した。モデルとなる 5 価のアルキル化カチオン錯体を合成・同定すると、助触媒なしでも二量化が進行すること、さらに溶液 XAFS 測定による活性種解析の (MAO の添加の前後で価数変化が見られない) 結果とともに、5 価のアルキルカチオン種が触媒活性種として機能することを明らかにした (*Organometallics* **2019**, 38, 1544-1559)。

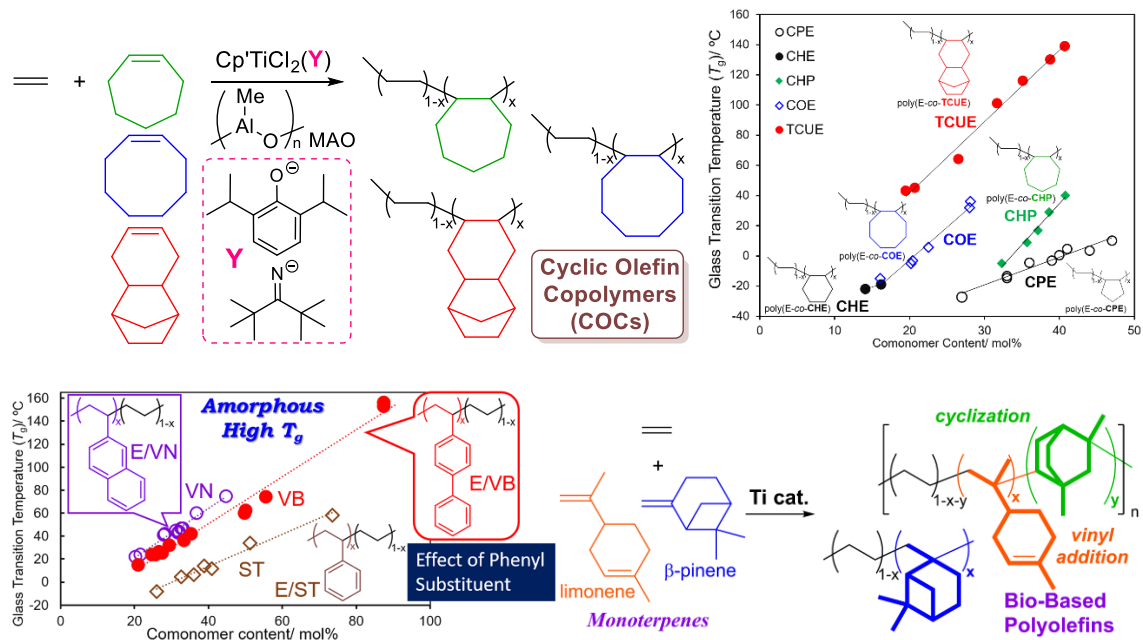


4-3. 従来触媒で合成不可能な新規ポリマーの創製

有機 Al 及びホウ素助触媒存在下、フェノキシ配位ハーフチタノセンジメチル錯体触媒による長鎖 α オレフィン (C_{12} - C_{18}) のリビング重合による分子量分布の狭い (分子量が約 100 万の) 超高分子量体 (bottle brush polymer) や非共役ジエンとの共重合による反応性官能基を側鎖に有する超高分子量集積体 (反応性官能基を表面に有する bottle brush polymer) の合成がはじめて可能となった (*Molecules* **2019**, *24*, 1634; *Polymers* **2020**, *12*, 3. 特集号依頼投稿)。



従来触媒では合成が極めて困難な、エチレンとシクロオクテン、シクロヘプテンなどの低ひずみ環状オレフィンや tricyclo[6.2.1.0(2,7)]undeca-4-ene (TCUE) との共重合体を合成し、得られる非晶性で透明性機能を有するポリマーの熱物性 (ガラス転移温度) へのモノマー構造への効果を明らかにした (*Polym. Chem.* **2020**, *11*, 5590-5600)。また、エチレンとビニルナフタレンなどの芳香族ビニル化合物との共重合体を合成し、得られるポリマーのマイクロ構造解析や熱物性への芳香環の置換効果を明らかにした (*Macromolecules* **2021**, *54*, 83-93)。本課題で使用する非架橋のハーフチタノセン触媒のみがこの種の目的ポリマーの合成に有効で、以上の成果は、耐熱性や高透明性に優れる新しいオレフィン系高分子機能材料の設計・創製に向けた重要・有用な成果となる。さらに最近では、植物油より得られる環式テルペンであるリモネンや β -ピネンとエチレンとの共重合体の合成が可能になった (*Macromolecules* **2021**, *54*, 4693-4703)。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計26件（うち査読付論文 26件 / うち国際共著 5件 / うちオープンアクセス 8件）

1. 著者名 P. Unrueana, W. Apisuk, Y. Kawabata, T. Murayama, B. Kitiyanan, K. Nomura	4. 巻 475
2. 論文標題 Effect of supported MAO cocatalysts in ethylene polymerization and ethylene/1-hexene copolymerization using Cp*TiCl2(0-2,6-iPr2C6H3) catalyst	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Molecular Catalysis	6. 最初と最後の頁 110490
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mcat.2019.110490	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 K. Nomura, G. Nagai, A. Nasr, K. Tsutsumi, Y. Kawamoto, K. Koide, M. Tamm	4. 巻 38
2. 論文標題 Synthesis of half-titanocenes containing anionic N-heterocyclic carbenes that contain a weakly coordinating borate moiety (WCA-NHC), Cp' TiX2(WCA-NHC), and their use as catalysts for ethylene (co)polymerization	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 3233-3244
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.8b00841	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 K. Nomura, G. Nagai, I. Izawa, T. Mitsudome, M. Tamm, S. Yamazoe	4. 巻 4
2. 論文標題 AS Analysis for reactions of (arylimido)vanadium(V) dichloride complexes containing anionic NHC that contains weakly coordinating B(C6F5)3 moiety (WCA-NHC) or phenoxide ligands with Al alkyls: A potential ethylene polymerization catalyst with WCA-NHC ligand	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 18833-18845
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.9b02828	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 K. Nomura, S. Pengoubol, W. Apisuk	4. 巻 12
2. 論文標題 Synthesis of ultrahigh molecular weight polymers containing reactive functionality with low PDIs by polymerizations of long-chain alpha-olefins in the presence of their nonconjugated dienes by Cp*TiMe2(0-2,6-iPr2C6H3)-borate catalyst	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymers	6. 最初と最後の頁 3
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/polym12010003	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 K. Nomura, S. Chaimongkolkunasin	4. 巻 87
2. 論文標題 (Arylimido)vanadium(V)-alkylidene complexes as catalysts for ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of cyclic olefins: Ligand design for exhibiting the high activity	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chin. J. Polym. Sci.	6. 最初と最後の頁 943-950
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10118-019-2298-9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Nomura	4. 巻 9
2. 論文標題 Solution X-ray absorption spectroscopy (XAS) for analysis of catalytically active species in reactions with ethylene by homogeneous (imido)vanadium(V) complexes-Al cocatalyst systems	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Catalysts	6. 最初と最後の頁 1016
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/catal9121016	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 N. Srisupap, K. Wised, K. Tsutsumi, K. Nomura	4. 巻 3
2. 論文標題 Synthesis of (arylimido)niobium(V) complexes containing ketimide, phenoxide ligands, and some reactions with phenols, alcohols	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 6166-6181
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.8b01065	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 S. Chaimongkolkunasin, K. Nomura	4. 巻 37
2. 論文標題 (Arylimido)vanadium(V)-alkylidenes containing chlorinated phenoxy ligands: Thermally robust, highly active catalyst in ring-opening metathesis polymerization of cyclic olefins	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 2064-2074
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.8b00231	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 H. Hayashibara, X. Hou, K. Nomura	4. 巻 54
2. 論文標題 Facile in situ generation of highly active (arylimido)vanadium(V)-alkylidene catalysts for ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of cyclic olefins by immediate phenoxy ligand exchange	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chem. Commun.	6. 最初と最後の頁 13559-13562
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8cc07974a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 H. Hayashibara, A. Ngamthiporn, K. Nomura	4. 巻 4
2. 論文標題 Reactions of (arylimido)vanadium(V)-trialkyl complexes with phenols: Effects of arylimido ligands and phenols for formation of the vanadium phenoxides	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 5818-5828
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.9b00531	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 K. Nomura, S. Pengoubol, W.a Apisuk	4. 巻 24
2. 論文標題 Synthesis of Ultrahigh Molecular Weight Polymers with Low PDIs by Polymerizations of 1-Decene, 1-Dodecene, and 1-Tetradecene by Cp*TiMe2(0-2,6-iPr2C6H3)-Borate Catalyst	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 1634
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/molecules24081634	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 M. Kuboki, K. Nomura	4. 巻 38
2. 論文標題 (Arylimido)niobium(V) complexes containing 2-pyridylmethylamido ligand as catalyst precursors for ethylene dimerization that proceeds via cationic Nb(V) species	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 1544-1549
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.9b00017	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 野村琴広, 林原 瞳	4. 巻 75
2. 論文標題 環状オレフィンの開環メタセシス重合に有効な高性能バナジウム錯体触媒の設計・創製	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 高分子論文集	6. 最初と最後の頁 543-550
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1295/koron.2018-0034	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nomura Kotohiro, Pengoubol Sarntamon, Apisuk Wannida	4. 巻 12
2. 論文標題 Synthesis of Ultrahigh Molecular Weight Polymers Containing Reactive Functionality with Low PDIs by Polymerizations of Long-Chain α -Olefins in the Presence of Their Nonconjugated Dienes by Cp*TiMe ₂ (O-2,6-iPr ₂ C ₆ H ₃) ₂ Borate Catalyst	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymers	6. 最初と最後の頁 3~3
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/polym12010003	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Nomura Kotohiro, Chaimongkolkunasin Sapanna	4. 巻 10
2. 論文標題 cis-Specific ring opening metathesis polymerisation (ROMP) of cyclic olefins using (pentafluorophenylimido)vanadium(v)-alkylidene, V(CHSiMe ₃)(NC ₆ F ₅)[OC(CF ₃) ₃](PMe ₃) ₂	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Catalysis Science & Technology	6. 最初と最後の頁 5840~5846
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CY00938E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Harakawa Hitoshi、Okabe Masaki、Nomura Kotohiro	4. 巻 11
2. 論文標題 The synthesis of cyclic olefin copolymers (COCs) by ethylene copolymerisations with cyclooctene, cycloheptene, and with tricyclo[6.2.1.0(2,7)]undeca-4-ene: the effects of cyclic monomer structures on thermal properties	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 5590 ~ 5600
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0PY00940G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kitphaitun Suphitchaya、Yan Qing、Nomura Kotohiro	4. 巻 59
2. 論文標題 The Effect of SiMe ₃ and SiEt ₃ Para Substituents for High Activity and Introduction of a Hydroxy Group in Ethylene Copolymerization Catalyzed by Phenoxide Modified Half Titanocenes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 23072 ~ 23076
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202010559	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Aoki Hiroataka、Nomura Kotohiro	4. 巻 54
2. 論文標題 Synthesis of Amorphous Ethylene Copolymers with 2-Vinylnaphthalene, 4-Vinylbiphenyl and 1-(4-Vinylphenyl)naphthalene	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 83 ~ 93
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.0c02224	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Koide Koji、Yi Jun、Kuboki Masaharu、Yamazoe Seiji、Nakatani Naoki、Nomura Kotohiro	4. 巻 39
2. 論文標題 Synthesis and Structural Analysis of Four Coordinate (Arylimido)niobium(V) Dimethyl Complexes Containing Phenoxide Ligand: MAO-Free Ethylene Polymerization by the Cationic Nb(V) Methyl Complex	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 3742 ~ 3758
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.0c00567	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Izawa Itsuki、Nomura Kotohiro	4. 巻 53
2. 論文標題 (Arylimido)niobium(V) Alkylidenes, Nb(CHSiMe ₃)(NAR)[OC(CF ₃) ₃](PMe ₃) ₂ , That Enable to Proceed Living Metathesis Polymerization of Internal Alkynes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 5266 ~ 5279
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.0c00874	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yi Jun、Nakatani Naoki、Nomura Kotohiro	4. 巻 49
2. 論文標題 Solution XANES and EXAFS analysis of active species of titanium, vanadium complex catalysts in ethylene polymerisation/dimerisation and syndiospecific styrene polymerisation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 8008 ~ 8028
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0dt01139h	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kawamura Kousei、Nomura Kotohiro	4. 巻 54
2. 論文標題 Ethylene Copolymerization with Limonene and α -Pinene: New Bio-Based Polyolefins Prepared by Coordination Polymerization	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 4693 ~ 4703
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.1c00559	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Dawood Kamal M.、Nomura Kotohiro	4. 巻 363
2. 論文標題 Recent Developments in Z Selective Olefin Metathesis Reactions by Molybdenum, Tungsten, Ruthenium, and Vanadium Catalysts	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Advanced Synthesis & Catalysis	6. 最初と最後の頁 1970 ~ 1997
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adsc.202001117	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

[学会発表] 計51件(うち招待講演 16件/うち国際学会 33件)

1. 発表者名 K. Nomura
2. 発表標題 Vanadium- and niobium-alkylidene complexes catalysts for olefin metathesis polymerization
3. 学会等名 102nd Canadian Chemistry Conference and Exhibition (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Nomura
2. 発表標題 Olefin insertion copolymerization and ring opening metathesis polymerization with cyclic olefins
3. 学会等名 2019 US-Japan Polymer Symposium: -Macromolecules: Challenges and Opportunities for the 21 st Century- (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Nomura
2. 発表標題 Half-titanocene catalysts for synthesis of new polyolefins by ethylene copolymerizations, and solution XAS for analysis of active species
3. 学会等名 5th Blue Sky Conference on Catalytic Olefin Polymerization (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Nomura
2. 発表標題 Vanadium-, niobium-alkylidene catalysts for olefin metathesis polymerisation
3. 学会等名 23rd International Symposium on Olefin Metathesis and Related Chemistry (ISOM23) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Nomura
2. 発表標題 (Imido)vanadium and niobium complexes as efficient catalysts for ethylene dimerization/polymerization and ring-opening metathesis polymerization of cyclic olefins
3. 学会等名 The 8th Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT8) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 野村琴広
2. 発表標題 溶液X線吸収法 (XAS) によるエチレンやスチレン重合触媒の活性種解析
3. 学会等名 第14回ポリオレフィン研究会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 野村琴広
2. 発表標題 オレフィンの精密重合・二量化に有効な高性能チタンおよびバナジウム分子触媒の設計
3. 学会等名 第124回触媒討論会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Nomura
2. 発表標題 Olefin metathesis polymerization by vanadium-, niobium-alkylidene catalysts
3. 学会等名 The 16th pacific polymer conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Nomura, M. Tamm
2. 発表標題 Effect of anionic donor ligands and Al cocatalyst in ethylene (co)polymerization using (arylimido)vanadium complex catalysts
3. 学会等名 Asian Polyolefin Workshop 2019 (APO2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Nomura
2. 発表標題 Metal catalyzed olefin polymerization: Efficient catalysts for synthesis of petroleum based polymers, and bio based polymers
3. 学会等名 Pure and Applied Chemistry International Conference 2020 (PACCON 2020) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 S. Chaimongkolkunasin, K. Nomura
2. 発表標題 (Arylimido)vanadium(V)-alkylidene complex catalysts for ring-opening metathesis polymerization of cyclic olefins
3. 学会等名 23rd International Symposium on Olefin Metathesis and Related Chemistry (ISOM23) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Kitphaitun, Q. Yan, K. Nomura
2. 発表標題 Aryloxo-modified half-titanocenes for efficient ethylene copolymerizations: Effect of para-substituent toward high activity with thermal resistance
3. 学会等名 23rd International Symposium on Olefin Metathesis and Related Chemistry (ISOM23) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Kitphaitun, Q. Yan, K. Nomura
2. 発表標題 Synthesis of aryloxo-modified half-titanocenes as highly active ethylene (co)polymerization catalysts
3. 学会等名 The 8th Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT8) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kitphaitun Suphitchaya, Yan Qing, 野村琴広
2. 発表標題 新規フェノキシ配位ハーフチタノセン錯体の合成とエチレン共重合
3. 学会等名 第66回有機金属化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 川本雄太, 野村琴広
2. 発表標題 イミド配位バナジウムアルキル、アルキリデン錯体の合成と反応性
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 伊澤樹, 野村琴広
2. 発表標題 イミド配位ニオブ アルキリデン錯体による2置換アセチレンのメタセシス重合
3. 学会等名 山形大会 (第49回石油・石油化学討論会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 青木大峻, 野村琴広
2. 発表標題 ハーフチタノセン触媒によるエチレンと芳香族ビニルモノマーとの共重合
3. 学会等名 山形大会 (第49回石油・石油化学討論会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 原川仁志, 野村琴広
2. 発表標題 ハーフチタノセン錯体触媒によるエチレンと各種環状オレフィンとの共重合
3. 学会等名 山形大会 (第49回石油・石油化学討論会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Kitphaitun, Q. Yan, K. Nomura
2. 発表標題 Aryloxo-modified half-titanocenes as highly active ethylene copolymerization catalysts: Effect of phenoxy para substituents
3. 学会等名 Asian Polyolefin Workshop 2019 (AP02019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Okabe, H. Harawaka, K. Nomura
2. 発表標題 Synthesis of new cyclic olefin copolymers (COCs) by ethylene copolymerizations with cyclic olefins using half-titanocene catalysts
3. 学会等名 Asian Polyolefin Workshop 2019 (AP02019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Kitphaitun, 野村琴広
2. 発表標題 Efficient ethylene copolymerization using half-titanocene catalysts: Precise synthesis of amphiphilic graft copolymers by post-polymerization modification
3. 学会等名 Pure and Applied Chemistry International Conference 2020 (PACCON 2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 K. Nomura
2. 発表標題 (Imido)vanadium-alkylidene complexes as new efficient catalysts for ring-opening metathesis polymerization
3. 学会等名 The 8th International Symposium on Polymer Chemistry (PC2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Nomura
2. 発表標題 Synthesis of functional polyolefins by designed molecular catalysis: Green sustainable approach
3. 学会等名 The 7th CAS-TWAS Symposium on Green Technology (GT2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 野村琴広
2. 発表標題 高性能オレフィン重合触媒の設計・創製：配位重合とメタセシス重合
3. 学会等名 高分子同友会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1 . 発表者名 H. Harakawa, K. Nomura
2 . 発表標題 Efficient cyclooctene incorporation in ethylene copolymerization using half-titanocene catalyst
3 . 学会等名 The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT8) (国際学会)
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 H. Aoki, K. Nomura
2 . 発表標題 Ethylene copolymerization with vinyl naphthalene, vinyl biphenyl using aryloxo-modified half-titanocene catalysts
3 . 学会等名 The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT8) (国際学会)
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 S. Kitphaitun, Q. Yan, K. Preradovic, K. Tsutsumi, K. Nomura
2 . 発表標題 Synthesis of aryloxo-modified half-titanocenes as highly active ethylene (co)polymerization catalysts: Notable effect of aryloxo para-substituent
3 . 学会等名 The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT8) (国際学会)
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 K. Nomura, T. Mitsudome, A. Igarashi, M. Oshima, G. Nagai, S. Yamazoe
2 . 発表標題 Exploring oxidation states of the catalytically active species in ethylene polymerization/dimerization using (Imido)vanadium(V) complex catalysts
3 . 学会等名 The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT8) (国際学会)
4 . 発表年 2018年

1. 発表者名 野村琴広
2. 発表標題 チタンやバナジウム触媒による環状オレフィン系ポリマーの合成
3. 学会等名 第13回次世代ポリオレフィン総合研究会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 野村琴広, 伊澤 樹, 原川仁志, 久保木正晴, 青木大峻, 井上健介, 永井 豪, 伊奈稔哲, 山添誠司, 満留敬人
2. 発表標題 溶液XAFS手法によるフェノキシ配位ハーフチタノセン錯体触媒によるオレフィンやスチレン重合の触媒活性種解析
3. 学会等名 第65回有機金属化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 原川仁志, 野村琴広
2. 発表標題 ハーフチタノセン錯体触媒によるエチレンと各種（低歪み）環状オレフィンとの共重合
3. 学会等名 第65回有機金属化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Kitphaitun, Q. Yan, 堤 健, 野村琴広
2. 発表標題 新規フェノキシ配位ハーフチタノセン錯体の合成とエチレン共重合
3. 学会等名 第122回触媒討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 林原 瞳, S. Scott, 野村琴広
2. 発表標題 オレフィンメタセシス反応に活性を示す新規バナジウム固定化触媒の合成と反応性
3. 学会等名 第122回触媒討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Chaimongkolkunasin, 野村琴広
2. 発表標題 ハロゲン化フェノキシ配位子を有するイミド配位バナジウム-アルキリデン錯体触媒による環状オレフィンの開環メタセシス重合
3. 学会等名 第122回触媒討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 久保木勝晴, 堤 健, 野村琴広
2. 発表標題 イミド配位ニオブ錯体の合成とエチレン二第48回石油・石油化学討論会量化反応
3. 学会等名 第48回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 青木大峻, 野村琴広
2. 発表標題 ハーフチタノセン触媒によるエチレンと各種芳香族ビニルモノマーとの共重合
3. 学会等名 第48回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Nomura, I. Izawa, H. Harakawa, M. Kuboki, H. Aoki, K. Inoue, G. Nagai, T. Ina, S. Yamazoe, T. Mitsudome
2. 発表標題 Exploring oxidation states of the active species in syndiospecific styrene polymerization using aryloxo-modified half-titanocene catalysts
3. 学会等名 14th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-14) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Nomura, S. Chaimongkolkunasin, X. Hou
2. 発表標題 (Imido)vanadium(V)-alkylidene complexes as new thermally robust, efficient catalysts for ring-opening metathesis polymerization of cyclic olefins
3. 学会等名 14th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-14) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 H. Hayashibara, X. Hou, K. Nomura
2. 発表標題 " In situ generation of highly active vanadium(V)-alkylidene catalysts for ring- opening metathesis polymerization of cyclic olefins by phenoxy ligand exchange
3. 学会等名 International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2018 (C&FC2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 H. Aoki, K. Nomura
2. 発表標題 Ethylene copolymerization with vinyl naphthalene, vinyl biphenyl using aryloxo-modified half-titanocene catalysts
3. 学会等名 International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2018 (C&FC2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Kitphaitun, Q. Yan, K. Tsutsumi, K. Nomura
2. 発表標題 Synthesis of aryloxo-modified half-titanocenes as highly active ethylene copolymerization catalysts
3. 学会等名 International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2018 (C&FC2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Chaimongkolkunasin, K. Nomura
2. 発表標題 (Arylimido)Vanadium(V)-alkylidenes containing halogenated phenoxy ligands: thermally robust and highly active catalyst in ring-opening metathesis polymerization of cyclic olefins
3. 学会等名 International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2018 (C&FC2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Nomura
2. 発表標題 (Imido)vanadium(V) and niobium(V) complexes as highly active catalysts for ethylene dimerization/polymerization
3. 学会等名 International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2018 (C&FC2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Chaimongkolkunasin, K. Nomura
2. 発表標題 Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of low strained cyclic olefins by (arylimido)vanadium(V)-alkylidene complexes
3. 学会等名 International Conference on Advanced and Applied Petroleum, Petrochemicals, Polymers 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Kitphaitun, K. Nomura
2. 発表標題 Efficient ethylene copolymerizations with long chain α -olefins, disubstituted α -olefin using aryloxo-modified half-titanocenes
3. 学会等名 International Conference on Advanced and Applied Petroleum, Petrochemicals, Polymers 20 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 H. Aoki, K. Nomura
2. 発表標題 Synthesis of ethylene copolymers with styrene, vinyl naphthalene, vinyl biphenyl by half-titanocene catalysts
3. 学会等名 International Conference on Advanced and Applied Petroleum, Petrochemicals, Polymers 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Nomura
2. 発表標題 Precise olefin metathesis: Efficient methods for synthesis of advanced conjugated polymers, conversion of bio renewables
3. 学会等名 International Conference on Advanced and Applied Petroleum, Petrochemicals, Polymers 201 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Kawamura, K. Nomura
2. 発表標題 Copolymerization of ethylene with limonene using half-titanocene catalysts
3. 学会等名 Pure and Applied Chemistry International Conference 2019 (PACCON 2019 (国際学会))
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Chaimongkolkunasin, K. Nomura
2. 発表標題 (Arylimido)vanadium(V)-alkylidenes: New efficient catalysts in ring-opening metathesis polymerization of cyclic olefins
3. 学会等名 Pure and Applied Chemistry International Conference 2019 (PACCON 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 野村琴広 他	4. 発行年 2018年
2. 出版社 技術情報協会(編)	5. 総ページ数 529 (258-266分担)
3. 書名 高耐熱樹脂の開発事例集	

1. 著者名 K. Nomura	4. 発行年 2020年
2. 出版社 Royal Society of Chemistry	5. 総ページ数 28
3. 書名 Vanadium Catalysts	

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>東京都立大学有機化学研究室 http://tmu-orgchem-lab.com/ 野村琴広 http://kotohiro-nomura.com/</p>
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
中国	中国科学院化学研究所			
タイ	チュラロンコン大学			
ドイツ	ブラウンシュバイク工科大学	シュツットガルト大学		