

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 14 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24350049

研究課題名(和文)高性能分子触媒が拓く新しいオレフィン系ポリマーの創製・革新的化学プロセス

研究課題名(英文)Precise synthesis of new olefin polymers by newly designed efficient molecular catalysis

研究代表者

野村 琴広 (NOMURA, Kotohiro)

首都大学東京・理工学研究科・教授

研究者番号：20304165

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,400,000円

研究成果の概要(和文)：本課題は、従来触媒で合成不可能な新規オレフィン系ポリマーの創製や環境調和型の革新的重合・合成プロセスの構築を可能とする高性能チタン錯体触媒の設計・創製に関する。特に各種エチレン系共重合体の精密合成を可能とするハーフメタロセン型のチタン錯体において、高性能(高活性・高共重合性)触媒の創製とその特徴を活かしたポリマーの創製に所定の成果を達成した。特に温和な条件下で官能基化ポリオレフィンの精密合成を可能とする環境調和型の合成手法を提案した。革新的重合触媒の創製のモデルとなるTi-Al<sub>2</sub>核錯体の合成と触媒機能に関する有用な知見を得た。

研究成果の概要(英文)：Purpose on this project is design and synthesis of new efficient catalysts in precise olefin polymerization for synthesis of new polymers with specified functions, including development of new synthetic methodology for (polar) functionalized polyolefins under mild conditions. The imidazolidin-2-iminato modified half-titanocenes exhibited unique characteristics for the purpose; Cp\* analogues showed exceptionally high activities in ethylene/alpha-olefin copolymerization. The ligand modifications are important for exhibiting notable activities and efficient comonomer incorporation. Precise synthesis of functionalized polymers by efficient incorporation of reactive functionality by copolymerization of ethylene with nonconjugated diene or divinyl-biphenyl has been achieved by using phenoxy-modified half-titanocene catalysts. We also demonstrated new type of olefin polymerization catalysts, Ti-Al hetero-bimetallic complexes, that would reduce Al cocatalyst in the polymerization process.

研究分野：合成化学・有機金属化学・触媒化学

 キーワード：合成化学 精密重合 触媒設計 環境調和型合成法 新規ポリマー 遷移金属錯体触媒 均一系触媒  
 機構解析

### 1. 研究開始当初の背景

ポリエチレンなどに代表されるオレフィン系ポリマーは、高分子製品の約半分を占め、この基幹技術は遷移金属触媒によるオレフィンの配位重合で、従来触媒で合成不可能な新規ポリマーの創製を指向した高性能触媒の設計・合成に関する研究が近年注目を集めている。この研究分野では、オレフィンの単独重合に高活性を示す錯体触媒の合成例は数多くみられるが、高機能ポリマー、特に新しい(エチレン系)共重合体の構造・組成を精密制御する独自触媒の設計・合成に関する研究例は希少で、助触媒の要らない独自触媒の設計・合成に関する報告例は希少であった。

### 2. 研究の目的

本課題は、(1) 従来の遷移金属触媒による配位重合では合成不可能な新規オレフィン系ポリマーの創製・精密合成を可能とする高性能チタン錯体触媒の設計・創製、(2) 環境調和型の革新的重合プロセスの構築を可能とする高性能分子触媒の設計・創製を目的としている。さらに触媒の特徴を活かした新規高機能材料の創製(官能基化ポリマーの精密合成・特性解析)を目的に課題に取り組んだ。

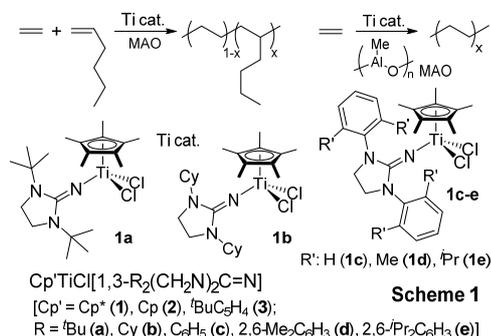
### 3. 研究の方法

代表者は、従来触媒の開発にみられる「架橋による広い反応場の創製」ではなく、「配位子の自由回転による特異な反応場の形成、及び錯体の電子・立体的性質によるオレフィンの反応性の精密制御」に基づく新しい触媒設計の基本概念を提案し、今まで使用不可能なオレフィン(かさ高い置換基を有する1置換オレフィンや2置換オレフィン、環状オレフィン)とのとの共重合を進行させる、シクロペンタジエニル(Cp')配位子とアニオン性配位子からなる非架橋型の高性能Ti触媒の創製にはじめて成功している。

以上の背景を基に、本課題では(1) 新しいオレフィン系ポリマーの創製を可能とする高性能チタン錯体触媒の設計・創製、及び(2) 環境調和型の革新的重合プロセスの構築を中心に取り組んだ。特に(1)では、触媒の特長を活かした各種共重合(従来手法では高温・高圧条件が必要で、かつ精密合成が困難な)官能基化ポリマーの新規合成手法の開拓にも取り組んだ。

### 4. 研究成果

(1) 新しいオレフィン系ポリマーの創製を可能とする高性能チタン錯体触媒の設計・創製  
配位子上の置換基の異なる1,3-置換イミダゾリジン-2-イミナト配位子を有する各種Cp配位チタン錯体を合成・同定し、エチレン(共)重合における配位子効果を検討した(Scheme 1)。また、関連の1,3-置換イミダゾリジン-2-イミナト配位子チタン錯体も合成し、同様の重合評価を行った。



**Table 1.** Imidazolidin-2-iminato 配位チタン錯体触媒, Cp'TiCl<sub>2</sub>[1,3-R<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>C=N] [Cp' = Cp\* (1), Cp (2), <sup>t</sup>BuC<sub>5</sub>H<sub>4</sub> (3); R = <sup>t</sup>Bu (a), Cy (b), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (c), 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (d), 2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (e)], によるエチレン重合(配位子効果)<sup>a</sup>

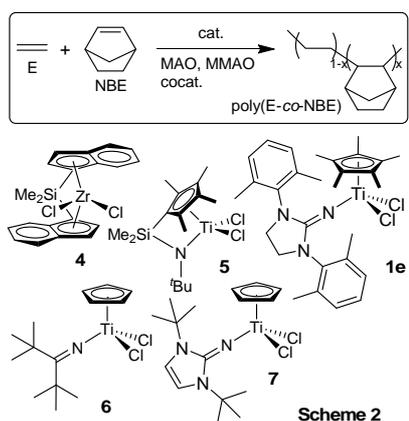
complex (μmol)		activity <sup>b</sup>	
Cp'	R		
Cp*	<sup>t</sup> Bu	<b>1a</b> (0.02)	9510
Cp*	Cy	<b>1b</b> (0.2)	2550
Cp*	Cy	<b>1b</b> (0.2)	2520
Cp*	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>1c</b> (0.05)	6480
Cp*	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>1c</b> (0.05)	6720
Cp*	2,6-Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	<b>1d</b> (0.02)	111200
Cp*	2,6- <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	<b>1e</b> (0.02)	129000
Cp	<sup>t</sup> Bu	<b>2a</b> (0.05)	12720
Cp	Cy	<b>2b</b> (0.2)	2070
Cp	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>2c</b> (0.1)	2580
Cp	2,6-Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	<b>2d</b> (0.1)	2220
<sup>t</sup> BuC <sub>5</sub> H <sub>4</sub>	<sup>t</sup> Bu	<b>3a</b> (0.02)	15000
<sup>t</sup> BuC <sub>5</sub> H <sub>4</sub>	Cy	<b>3b</b> (0.5)	220
<sup>t</sup> BuC <sub>5</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>3c</b> (0.3)	2120
<sup>t</sup> BuC <sub>5</sub> H <sub>4</sub>	2,6-Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	<b>3d</b> (0.4)	960
Cp*TiCl <sub>2</sub> (O-2,6- <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sup>c</sup>		(0.01)	43200
CpTiCl <sub>2</sub> (N=C <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> ) <sup>c</sup>		(0.2)	19100
CpTiCl <sub>2</sub> [1,3- <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> (CHN) <sub>2</sub> C=N] <sup>c</sup>		(0.01)	51000
( <sup>t</sup> BuC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )TiCl <sub>2</sub> [1,3- <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> (CHN) <sub>2</sub> C=N] <sup>c</sup>		(0.005)	66000

<sup>a</sup>Conditions: toluene + minimum quantity of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> total 30 mL, ethylene 6 atm, d-MAO (data are under optimized molar ratio), 25 °C, 10 min. <sup>b</sup>Activity in kg-PE/mol-Ti-h. <sup>c</sup>既報より引用

全ての錯体による MAO (メチルアルミノキサン) 助触媒存在下でのエチレン重合における触媒活性は、使用する Cp 配位子や 1,3-置換イミダゾリジン-2-イミナト配位子上の置換基効果を強く受けた。特に Cp や <sup>t</sup>BuC<sub>5</sub>H<sub>4</sub> 配位錯体で高活性を示した **2a**, **3a** より、**1d**, **e** がより高活性を示した (Table 1)。特に **1d**, **e** は従来触媒 (フェノキシ配位やケチミド配位及び 1,3-置換イミダゾリジン-2-イミナト配位錯体) より高活性を示し、超高分子量ポリマーを与えた。

エチレン重合で高活性を示した錯体、特に **1d** はエチレンと 1-ヘキセンとの共重合においても、従来触媒より格段に高活性を示し、分子量の揃った高分子量ポリマーを与えた。これらの触媒による共重合性は、使用する配位子の置換基効果を強く受けるものの、**1d** における 1-ヘキセンとの共重合性はケチミド配位錯体とはほぼ同等で、活性までを考慮すると、従来にはない高効率触媒の創製が達成できたといえるレベルにある。

1,3-置換イミダゾリン-2-イミナト配位子を有するハーフチタノセン錯体 **7** は、エチレン重合に高活性を示し、超高分子量ポリマーを与える<sup>4c,9)</sup>。最近、この触媒 **7** によるエチレンと NBE との共重合が効率よく進行し、分子量の揃った高分子量ポリマーを与えた (Table 2)。活性はケチミド配位錯体 **6** には及ばないものの、架橋メタロセン触媒 **4** や架橋ハーフチタノセン触媒 **5** より高く、高 NBE 濃度での重合においても顕著な活性低下は見られなかった。重合温度を高めても活性の低下は見られないことから、錯体触媒 **6** と同様、高 NBE 含量ポリマーの合成に有効な触媒であると期待している。



**Table 2.** イミダゾリン-2-イミナト配位チタン触媒、CpTiCl<sub>2</sub>[1,3-<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>(CHN)<sub>2</sub>C=N] (**7**)、によるエチレン(E)とノルボルネン(NBE)との共重合<sup>a</sup>

complex ( $\mu\text{mol}$ )	E / atm	NBE <sup>b</sup> / M	temp / °C	activity <sup>c</sup> / kg-polymer/mol-Ti·h	$M_n^d$ $\times 10^{-5}$	$M_w/M_n^d$	NBE <sup>e</sup> / mol%
<b>4</b> (0.10)	4	1.0	25	4860	2.29	2.37	29.5
<b>5</b> (0.50)	4	1.0	25	2000	1.28	2.15	26.5
<b>6</b> (0.02)	4	1.0	25	40200	7.19	2.92	40.7
<b>7</b> (0.20)	4	1.0	25	6180	10.8	2.53	31.4
<b>7</b> (0.20)	4	1.0	80	5780	8.00	2.35	36.9
<b>7</b> (1.0)	2	10.0 <sup>f,g</sup>	50	1430	1.05	1.85	66.5
<b>7</b> (1.0)	2	10.0 <sup>f,h</sup>	50	2170	1.10	1.83	

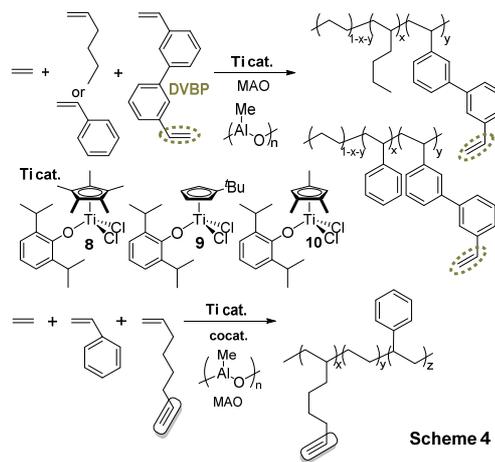
<sup>a</sup>Conditions: toluene + minimum amount of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> total 30 mL, dried MAO (prepared by removing toluene and AlMe<sub>3</sub> from the ordinary MAO) 0.5 mmol, 25°C, 10 min. <sup>b</sup>Initial norbornene (NBE) concentration charged. <sup>c</sup>Activity = kg-polymer/mol-Ti·h. <sup>d</sup>GPC data in *o*-dichlorobenzene vs polystyrene standards. <sup>e</sup>NBE content (mol%) estimated by <sup>13</sup>C NMR spectra. <sup>f</sup>toluene + minimum amount of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> total 10 mL. <sup>g</sup>Dried MAO 1.0 mmol. <sup>h</sup>Dried MAO 2.0 mmol.

#### -官能基化ポリマーの精密合成新手法-

フェノキシ配位チタン錯体触媒では、Cp配位子上の置換基を換えることで、エチレン重合のみならずスチレン重合に有効な触媒へと変換可能となる。この触媒の特長を活かして、従来触媒で合成が極めて困難なエチレンと  $\alpha$ -オレフィンとスチレンとの共重合体が精密合成可能となった。さらに、ホウ素助触媒の存在下では、スチレンの代わりに *p*-メチルスチレンが使用可能で、重合後にスチレンのフェニル基上のメチル基を起点とする各種官能基の導入が可能となる。

上述の知見を利用すると、3,3'-divinyl-

diphenyl (DVBP)の存在下で重合を行うことで、反応性の芳香族にビニル基をエチレン共重合体中へ導入可能で、ビニル基を起点に別のポリマー鎖が伸長可能となる。本手法は官能基化ポリオレフィンの環境調和型の精密合成手法として有用と期待している (Scheme 4, 雑誌の inside cover に採択)。この手法はスチレン重合でも同様で、結果をまとめている途上である。また、DVBP の代わりに 1,7-オクタジエンを用いると、エチレン/スチレン共重合体中に高反応性の末端オレフィンが導入可能となった。この手法もエチレン系共重合体中に官能基を温和な条件で導入可能な手法で、今後の展開を期待している。



#### (2) 環境調和型の革新的重合プロセスの構築を可能とする高性能分子触媒の設計・創製 -Ti-Al<sub>2</sub> 核錯体の合成と触媒機能-

キレート多座フェノキシ配位チタン錯体は MAO 助触媒存在下、エチレン重合に高活性を示す。有機 Al との反応で得られるヘテロ 2 核錯体は、特定の置換基の組み合わせで助触媒がなくとも触媒活性を示した (報告済)。

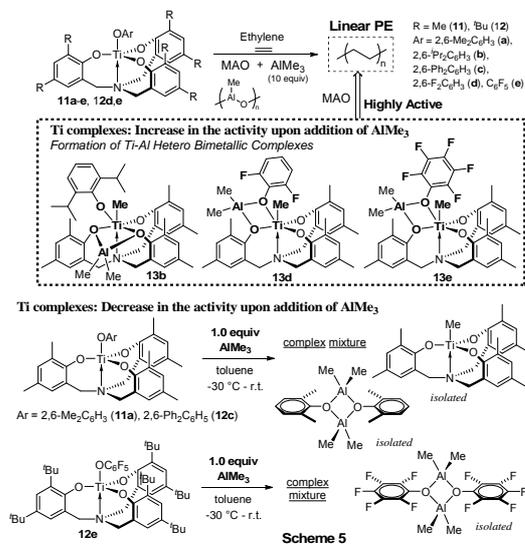
この事実に基づき、フェノキシ配位子上の置換基の異なる各種チタン錯体を合成し、エチレン重合における AlMe<sub>3</sub> 添加効果と 2 核錯体の形成能との相関を検討した。

触媒活性への向上効果が見られる錯体では、AlMe<sub>3</sub> との反応で 2 核錯体の形成が見られた一方で、活性の向上が見られない錯体では 2 核錯体ではなく、対応するメチル錯体やフェノキシ配位 Al 錯体の生成が見られた (Scheme 5)。以上の結果より、2 核錯体の形成能や構造は、フェノキシ配位子上の置換基の立体効果の影響を強く受けること、重合における触媒活性種の形成には 2 核錯体の形成能が関与することが示唆された。

単座フェノキシ配位子の代わりに各種アルコキシ配位子とする錯体も合成・検討したところ、*O*<sup>t</sup>Bu 配位チタン錯体では AlMe<sub>3</sub> との反応が進行しなかった。得られた 2 核錯体は NMR のみならず X 線構造解析により配位子効果を解析しており、今後の触媒設計に有用な知見が得られた。

さらに、関連のキレート多座フェノキシ配位 Zr や Hf 錯体を合成し、AlMe<sub>3</sub> との反応により 2 核錯体を合成/同定し、エチレン重合における反応性を検討している。特に Zr 錯体で

は、得られるポリマーの分子量が単峰性となり、2核錯体の形成が活性種の効率的な形成に有用との知見を得た。



## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計15件)

- (1) K. Nomura, N. Suzuki, D.-H. Kim, H. J. Kim, Effect of cocatalyst in ethylene/styrene copolymerization by aryloxo-modified half-titanocene - cocatalyst systems for exclusive synthesis of copolymers under high styrene concentration conditions, *Macromol. React. Eng.* **6**, 351-356 (2012) 査読有.
- (2) K. Nomura, H. Fukuda, W. Apisuk, A. G. Trambitas, B. Kitiyanan, M. Tamm, Ethylene copolymerization by half-titanocenes containing imidazolin-2-iminato ligands - MAO catalyst systems, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **363-364**, 501-511 (2012) 査読有.
- (3) K. Nomura, S. Pracha, K. Phomphrai, S. Katao, D.-H. Kim, H.-Y. Kim, N. Suzuki, Synthesis and structural analysis of phenoxy-substituted half-titanocenes with different anionic ligands, Cp\*TiX(Y)(O-2,6-*i*-Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>): Effect of anionic ligands (X,Y) in ethylene/styrene copolymerization, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **365**, 136-145 (2012) 査読有.
- (4) Y. Takii, M. P. Gurubasavaraj, S. Katao, K. Nomura, Effect of terminal aryloxo ligands in ethylene polymerization using titanatranes of the type, [Ti(OAr)(O-2,4-R<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)-6-CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>N]: Synthesis and structural analysis of the hetero-bimetallic complexes of titanatranes with AlMe<sub>3</sub>, *Organometallics*, **31**, 8237-8248 (2012) 査読有.
- (5) K. Nomura, Half-titanocenes containing anionic ancillary donor ligands: Effective catalyst precursors for ethylene/styrene copolymerization, *Catalysts*, **3**, 157-175 (2013). 査読有
- (6) W. Apisuk, A. G. Trambitas, B. Kitiyanan, M. Tamm, K. Nomura, Efficient ethylene/norbornene copolymerization by half-titanocenes containing imidazolin-2-iminato ligands - MAO catalyst systems, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **51**, 2575-2580 (2013) 査読有.
- (7) W. Apisuk, N. Suzuki, H.-J. Kim, D.-H. Kim, B. Kitiyanan, K. Nomura, Efficient terpolymerization of ethylene and styrene with alfa-olefins by aryloxo modified half-titanocene-based catalysts - cocatalyst systems, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **51**, 2565-2574 (2013) 査読有.
- (8) W. Apisuk, B. Kitiyanan, H.-J. Kim, D.-H. Kim, K. Nomura, Introduction of reactive functionality by incorporation of divinylbiphenyl in ethylene copolymerization with styrene or 1-hexene using aryloxo-modified half-titanocenes - MAO catalysts, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **51**, 2581-2587 (2013) 査読有. Inside front cover
- (9) K. Nomura, Half-titanocenes containing anionic ancillary donor ligands: Effective catalyst precursors for ethylene/styrene copolymerization, *Catalysts*, **3**, 157-175 (2013) 査読有.
- (10) Y. Takii, A. Inagaki, K. Nomura, Synthesis, structural analysis of the hetero-bimetallic complexes MMe[(O-2,4-*t*-Bu<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-6-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-O-2,4-*t*-Bu<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-6-CH<sub>2</sub>)N][Me<sub>2</sub>Al(μ<sub>2</sub>-O<sup>*t*</sup>Pr)] [M = Zr, Hf] and their use in catalysis for ethylene polymerization, *Dalton Trans.*, **42**, 11632-11639 (2013) 査読有.
- (11) W. Apisuk, K. Nomura, Efficient terpolymerization of ethylene and styrene with 1,7-octadiene by aryloxo modified half-titanocenes - cocatalyst systems: Efficient introduction of the reactive functionality, *Macromol. Chem. Phys.*, **215**, 1785-1791 (2014) 査読有.
- (12) N. Ditepeng, X. Tang, X. Hou, Y.-S. Li, K. Phomphrai, K. Nomura, Ethylene polymerisation and ethylene/norbornene copolymerisation by aryloxo-modified vanadium(V) complexes containing 2,6-difluoro-, dichloro-phenylimido complexes, *Dalton Trans.*, in press 査読有. DOI: 10.1039/C4DT04026K
- (13) K. Nomura, H. Fukuda, H. Matsuda, S. Katao, S. Patamma, Synthesis and structural analysis of half-titanocenes containing 1,3-imidazo-2-iminato ligands: Effect of ligand substituents in ethylene (co)polymerization, *J. Organomet. Chem.*, in press. 査読有. doi: 10.1016/j.jorganchem.2015.04.028.
- (14) W. Apisuk, K. Tsutsumi, H.-J. Kim, D.-H. Kim, and K. Nomura, A greener approach for synthesis of functionalized polyolefins by introducing reactive functionality into ethylene copolymers, *Green Sustain. Chem.*, **4**, 133-143 (2014) 査読有.

- (15) 野村琴広, 遷移金属錯体触媒によるオレフィン重合: オレフィン系高分子機能材料の精密合成, 触媒, 56, 300-305 (2014) 査読有.
- [学会発表](計 37 件)
- (1) 野村琴広, 新しいオレフィン系ポリマーの創製を可能とする高性能チタン錯体触媒, 新化学技術推進協会(JACI) (東京, 6月, 2012). 招待講演
- (2) 野村琴広, ハーフチタノセン錯体触媒による効率エチレン共重合, 第 7 回次世代ポリオレフィン総合研究会, (東京, 8月, 2012). 招待講演
- (3) 滝井祐貴, Prabhuodeyara Gurubasavaraj M., 野村琴広, キレート多座フェノキシ配位子を有するチタン錯体の合成と触媒機能, 第 59 回有機金属化学討論会(大阪, 9月, 2012).
- (4) K. Nomura, Efficient titanium and vanadium complex catalysts for precise olefin polymerization, Chemelot International Polyolefins Symposium (CIPS2012), (Maastricht, The Netherland, 10月, 2012). 招待講演
- (5) 野村琴広, 鈴木直裕, S. Pracha, K. Phomphrai, フェノキシ配位ハーフチタノセン触媒によるエチレンとスチレンとの共重合—助触媒および配位子効果—, 第 42 回石油・石油化学討論会(秋田, 10月, 2012).
- (6) 野村琴広, 新規ポリオレフィンの創製を指向した新触媒・新手法, 触媒学会重合触媒設計研究会セミナー (東京, 1月, 2013). 招待講演
- (7) K. Nomura, Design of efficient molecular catalysts for olefin polymerization/oligomerization, Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON2013) (Chon Buri, Thailand, 1月, 2013). 招待講演
- (8) K. Nomura, S. Pracha, S. H. Yun, N. Suzuki, K. Phomphrai, Synthesis and structural analysis for aryloxo modified half-titanocenes containing anionic donor ligands, 14th Japan-Korea Symposium on Catalysis, (名古屋, 7月, 2013).
- (9) Y. Takii, K. Nomura, Synthesis, structural analysis and reaction of the hetero-bimetallic complexes formed by the reaction of Ti, Zr, Hf (IV) complexes of amine-tris(phenolate) ligand,  $[M(OR)\{(O-2,4-R'_2C_6H_2)-6-CH_2\}_3N]$  ( $M = Ti, Zr, Hf$ ), with  $AlMe_3$ , The Sixteenth International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (ISHHC-16), (札幌, 8月, 2013).
- (10) Y. Takii, U. Tewasekson, P. M. Gurubasavaraj, A. Inagaki, K. Nomura, Ethylene polymerization catalyzed by titanatranes of the type,  $[Ti(OR)\{(O-2,4-Me_2C_6H_2)-6-CH_2\}_3N]$ , and the hetero-bimetallic Ti-Al complexes,  $[TiMe\{(O-2,4-Me_2C_6H_2)-6-CH_2\}_2(\mu_2-O-2,4-Me_2C_6H_2-6-CH_2)N][Me_2Al(\mu_2-OR)]$ , The Sixteenth International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (ISHHC-16), (札幌, 8月, 2013).
- (11) K. Nomura, H. Fukuda, H. Matsuda, S. Patamma, S. Katao, W. Apisuk, Effect of ligand substituents in ethylene copolymerization using half-titanocenes containing 1,3-imidazolidin-2-iminato ligands – MAO catalysts, The Sixteenth International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (ISHHC-16), (札幌, 8月, 2013).
- (12) W. Apisuk, H. Fukuda, M. Tamm, K. Nomura, Efficient ethylene copolymerizations using half-titanocenes containing imidazolin-2-iminato ligands, The Sixteenth International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (ISHHC-16), (札幌, 8月, 2013).
- (13) 野村琴広, 環状オレフィン系ポリマーの精密合成のための高性能分子触媒, 第 8 回次世代ポリオレフィン総合研究会 (東京, 8月, 2013). 招待講演
- (14) 滝井祐貴, 稲垣昭子, 野村琴広, トリス(フェノキシ)アミン配位子を有する第 4 族遷移金属 (Ti, Zr, Hf) - Al 二核錯体の合成・同定とエチレン重合, 第 60 回有機金属化学討論会 (学習院大学, 9月, 2013).
- (15) 尹 暉赫, 稲垣昭子, 野村琴広, 新規フェノキシ配位ハーフチタノセン錯体触媒の合成とオレフィン重合, 第 112 回触媒討論会 (秋田, 9月, 2013).
- (16) Y. Takii, A. Inagaki, K. Nomura, Synthesis of the hetero-bimetallic complexes,  $MMe-[(O-2,4-tBu_2C_6H_2-6-CH_2)_2(\mu_2-O-2,4-tBu_2C_6H_2-6-CH_2)N][Me_2Al(\mu_2-O^iPr)]$  ( $M = Zr, Hf$ ), and their use in catalysis for ethylene polymerization, The Sixth Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-6), (Taipei, Taiwan, 10月, 2013).
- (17) K. Nomura, Modified half-titanocenes: Effective catalyst precursors for synthesis of fine polyolefins, Asian Polyolefin Workshop 2013 (APO2013), (Beijing, China, 10月, 2013). 招待講演
- (18) W. Apisuk, 野村琴広, ハーフチタノセン錯体触媒によるエチレン系官能基化ポリマーの精密合成, 第 43 回石油・石油化学討論会 (福岡, 11月, 2013).
- (19) S. Patamma, W. Wei, 野村琴広, ハーフチタノセン錯体触媒によるエチレンと環状オレフィンとの共重合, 第 43 回石油・石油化学討論会 (福岡, 11月, 2013).
- (20) U. Tewasekson, 滝井祐貴, 野村琴広, キレート多座配位チタン錯体の合成とエチレン重合, 第 43 回石油・石油化学討論会 (福岡, 11月, 2013).
- (21) W. Apisuk, K. Nomura, Precise synthesis of fine polyolefins by introduction of reactive functionalities in ethylene copolymerization, Novel Designed Surface and Catalysis for Greener Future: C&FC Pre-Symposium in Himeji (姫路, 11月, 2013).
- (22) S. Patamma, K. Nomura, Precise synthesis of new cyclic olefin copolymers by ethylene copolymerizations with cyclohexene, cyclopentene derivatives using nonbridged half-titanocene catalysts, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2013

- (C&FC2013), (Beijing, China, 12月, 2013).
- (23) U. Tewasekson, Y. Takii, A. Inagaki, K. Nomura, Synthesis and reaction chemistry of titanatranes of type,  $Ti(OR')[(O-2,4-R_2C_6H_2)-6-CH_2]_3N$ , and the hetero-bimetallic Ti-Al complexes prepared by reaction with Al Alkyls], International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2013 (C&FC2013), (Beijing, China, 12月, 2013).
- (24) K. Nomura, Half-titanocene catalysts for synthesis of new fine polyolefins, The Royal Golden Jubilee Ph.D. Congress XIV (Pattaya, Thailand, 5月, 2014). 招待講演
- (25) W. Apisuk, K. Nomura, Precise synthesis of fine polyolefins by introduction of reactive functionalities in ethylene copolymerization using half-titanocenes, The Seventh Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT7, 京都, 6月, 2014).
- (26) S. Patamma, K. Nomura, Synthesis of new cyclic olefin copolymers by ethylene copolymerizations with cyclohexene derivatives using nonbridged half-titanocene catalyst, The Seventh Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT7, 京都, 6月, 2014).
- (27) W. Zhao, K. Nomura, Copolymerization of norbornene with  $\alpha$ -olefin by half-titanocene catalysts, 8th International Symposium on High-Tech Polymer Materials (HTPM-VIII, Beijing, China, 7月, 2014).
- (28) U. Tewasekson, Y. Takii, A. Inagaki, K. Nomura, Ethylene polymerization catalyzed by titanatranes of the type,  $[Ti(OR')\{(O-2,4-R_2C_6H_2)-6-CH_2\}_3N]$ : Formation of Al-Ti hetero-bimetallic complexes and role of terminal anionic donor ligand in catalysis, XXVI International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2014, 札幌, 7月, 2014).
- (29) W. Zhao, W. Apisuk, K. Nomura, Synthesis of cyclic olefin copolymers by half-titanocene catalysts, XXVI International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2014, 札幌, 7月, 2014).
- (30) 野村琴広, 精密配位共重合による環状オレフィン系ポリマーの創製, 第9回次世代ポリオレフィン総合研究会 (東京, 8月, 2014). 招待講演
- (31) Tewasekson, Udomchai, 滝井祐貴, 稲垣昭子, 野村琴広, キレート多座フェノキシアミン配位子を有する Ti-Al<sub>2</sub> 核錯体の合成と反応性: エチレン重合における各種単座アニオン配位子の効果, 第61回有機金属化学討論会 (九州大学, 9月, 2014).
- (32) Apisuk Wannida, 稲垣昭子, 野村琴広, チタン錯体触媒を用いる高機能オレフィン系ポリマーの精密合成, 第44回石油・石油化学討論会 (旭川, 10月, 2014).
- (33) K. Nomura, Precise synthesis of fine polyolefins by ethylene copolymerization: Introduction of reactive functionality, International Workshop on Catalytic Olefin Polymerization & High Performance Polyolefins (Shanghai, China, 10月, 2014). 招待講演
- (34) K. Nomura, Precise Synthesis of Fine

Polyolefins by Ethylene Copolymerization: Introduction of Reactive Functionality, Malaysian International Chemical Congress (18MICC, Kuala Lumpur, Malaysia, 11月, 2014). Keynote 待講演

- (35) K. Nomura, Precise olefin polymerization by molecular catalysts for functional polymers, First International Conference on Polymer Science and Engineering (PSE-2014) (Beijing, China, 11月, 2014). Keynote 講演
- (36) W. Apisuk, K. Nomura, Precise synthesis of polyolefin containing reactive functionality in ethylene copolymerization by half-titanocene catalysts, The 10th SPSJ International Polymer Conference IPC2014 (Tsukuba, 12月).
- (37) S. Patamma, K. Nomura, Precise synthesis of new cyclic olefin copolymers by ethylene copolymerizations using nonbridged half-titanocene catalysts, The 10th SPSJ International Polymer Conference IPC2014 (Tsukuba, 12月).

〔図書〕(計 4件)

- (1) 野村琴広, ハーフチタノセン錯体触媒による効率エチレン/スチレン共重合, 「次世代ポリオレフィン総合研究」, 日本ポリオレフィン総合研究会 (編), 6, 48-51 (2012).
- (2) 野村琴広, 「次世代ポリオレフィン総合研究」環状オレフィン系ポリマーの精密合成のための高性能分子触媒, 日本ポリオレフィン総合研究会 (編), 7, 44-48 (2013).
- (3) K. Nomura, J. Liu, Olefin polymerization by half-metallocene catalyst, *Lecture Notes in Chemistry series "Organometallic Reactions and Polymerization,"* Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 51-88 (2014).
- (4) K. Nomura, W. Zhang, Olefin polymerization by non-metallocene catalysts (Early transition metals), *Lecture Notes in Chemistry series "Organometallic Reactions and Polymerization,"* Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 89-117 (2014).

〔その他〕

ホームページアドレス (個人)  
<http://www.comp.tmu.ac.jp/kotohiro-nomura/>  
 ホームページアドレス (研究室)  
<http://tmu-orgchem-lab.com/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

野村 琴広 (NOMURA KOTOHIRO)  
 首都大学東京・理工学研究科・教授  
 研究者番号 20304165