

令和元年9月4日現在

機関番号：22604

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2014～2018

課題番号：26105003

研究課題名(和文)3D活性サイト制御による高性能ナノ分子触媒の創製

研究課題名(英文)Design and Synthesis of Efficient Molecular Nano Catalysis by 3D Active Site Control

研究代表者

野村 琴広(NOMURA, Kotohiro)

首都大学東京・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) 60,600,000円

研究成果の概要(和文)：新学術領域研究の連携による3D活性サイト解析の対象となる分子結晶・触媒活性種や担持ナノ触媒、特に特異な触媒作用を示す有機金属触媒やナノ粒子触媒、協奏機能触媒表面の設計・合成と反応化学や電子・構造解析に基づく活性サイト解析に取り組んだ。温和な条件下でのアミドの還元などに高活性・高選択性を発現する回収・再利用容易な高機能担持ナノ粒子触媒、既報より一桁高いオレフィンのヒドロシリル化活性を示す協奏機能表面触媒、オレフィンメタセシス重合に有効な高性能バナジウム触媒など、次世代型の革新的高性能触媒を創製した。また、今迄分析不可能なバナジウム触媒溶液の活性種解析を可能とする溶液XAFS法を確立した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来の触媒開発ではモデル実験や反応解析を基に活性種解析・触媒設計に取り組んでいたが、本研究では新学術領域研究で測定班や理論班との連携を通じた複数の測定法による多面的な測定・解析でナノ触媒の正確かつ多角的な「3D活性サイトイメージング」が実現可能となった。触媒活性サイトの解析結果を基盤に、次世代の環境低負荷社会の構築に有用な高性能触媒・革新的反応・基幹技術の創成に成功し、有用な設計指針・方法論・学理を提案した。さらに、新学術内の連携を通じて、今迄の測定法では不可能であった(観測できなかった)、バナジウム触媒溶液の活性種解析を可能とする新手法(溶液XAFS法)を確立した。

研究成果の概要(英文)：Synthesis, reaction chemistry of reactive organometallic species (V, Ti, Ru) for efficient C-C bond formations (olefin dimerization, polymerization, metathesis, linear cross-dimerization) have been explored. Highly active, thermally robust V catalysts for ring-opening metathesis polymerization, solution XAS analysis method for exploring active species in V catalysts for ethylene dimerization, polymerization and for dehydrogenative coupling using Pd-Cu catalysts, have been demonstrated. New nano-structured catalysts, exhibiting unprecedented high catalyst performances for green sustainable organic transformations under mild conditions (core-Pd/shell-Ag, core-Au/shell-CeO<sub>2</sub> nanoparticles), and Pt-V bimetallic nanoparticle catalyst that enables amide reduction under mild conditions, have been demonstrated. An interaction of bifunctional catalyst surface with Rh complex and organic base was conducted through measurement of X-ray reflectivity measurement of a model catalyst surface (SiO<sub>2</sub>).

研究分野：触媒化学・有機金属化学・分子触媒化学・触媒設計学

キーワード：触媒・化学プロセス 合成化学 有機金属化学 分子触媒化学 触媒設計学 協奏機能表面 環境調和型 合成手法 効率炭素-炭素結合形成

## 1. 研究開始当初の背景

環境低負荷型の化学プロセスの構築には、高活性かつ高選択的に反応を制御する高性能分子触媒が必要不可欠で、「3D活性サイト」から得られる構造や電子状態に関する情報・知見は革新的触媒材料の開発に極めて重要である。特に固体触媒ではドーパントやヘテロ界面などの局所構造が活性サイトと提唱され、機能発現に極めて重要な役割を担うが、従来の解析手法は極めて限定的で、モデル実験や反応解析を基にした試行錯誤的な触媒開発が行われている。従って、本研究では複数の測定法による多面的な測定・解析でナノ触媒の正確かつ多角的な「3D活性サイトイメージング」を実現し、(従来手法と併せた総合的な)活性因子の解明を基盤に、次世代型の高性能触媒の設計指針を与える新しい方法論・学理の確立を目的に取り組んだ。

## 2. 研究の目的

上述の課題の解決に向けて、本新学術領域の申請時に以下の3課題を設定した。

### 【課題1】3D活性サイトイメージングモデルとなる分子結晶・触媒活性種の合成

効率炭素-炭素結合形成反応に有効な高性能分子触媒(触媒活性種)を手法班に提供するための各種有機金属錯体の合成法を確立し、関連の反応化学に関する知見を確立する。

### 【課題2】担持ナノ粒子触媒の3D活性サイトイメージング

ヘテロ接合界面での特異的な触媒作用が発現する粒子径の揃った担持ナノ粒子触媒の調製法を確立し、環境調和型物質変換を指向した多くの界面活性サイトを有する新規ナノ粒子触媒や新奇な協奏機能が発現する多機能触媒表面の設計・創製に取り組む。

### 【課題3】3D活性サイトイメージングを基盤とした革新的触媒の創製

課題1や2の連携の成果を基盤に、従来概念で達成不可能な、グリーンイノベーションを基盤とした環境低負荷社会の構築に有用な高性能触媒・革新的反応・基幹技術の創製に取り組む。

## 3. 研究の方法

代表者が全体を統括し、各課題について以下の研究の方法で取り組んだ。

【課題1】高効率炭素-炭素結合形成反応(オレフィンの精密重合や2量化、メタセシス反応)における「3D活性サイト」イメージングの対象となる触媒試料、特に反応性(配位子)の異なる有機金属錯体の合成・単離手法を確立し、関連化学の知見(活性や選択性)に関する知見を得て、それらの支配因子を解明・応用する。従来手法で観測・解析な触媒活性種の電子・構造情報の取得を目的に、溶液 XAFS 測定・解析に取り組む(共同研究)。

【課題2】環境調和型の高効率分子変換を可能とする担持ナノ粒子触媒や多機能触媒表面の設計・創製に取り組む、電子回折によるナノ構造体3D原子イメージングや表面・界面ホログラフィー、理論班などとの連携を通じて、特異な触媒機能が発現する活性サイト解析に取り組む。

【課題3】課題1及び2の成果を基盤に、本新学術領域の連携を基盤とした、従来概念では達成不可能な革新的触媒の創製に取り組む。

## 4. 研究成果

【課題1~3】について、研究成果を紹介する。

【課題1】3D活性サイトイメージングの対象となる、高効率炭素-炭素結合形成反応(オレフィンの精密重合・2量化、メタセシス、置換アルケンの鎖状交差2量化)に有効な各種有機金属錯体の合成・単離手法を確立し、関連化学の知見の確立に取り組んだ。特に班内や公募班との連携で、分子触媒の分野で検討例が希少な溶液 XAFS 測定に取り組んだ(SPring-8, BL01B1)。

図1のバナジウム触媒の溶液 XAFS 測定では、今迄解決できなかった重合時の活性種の酸化状態や近傍の構造情報が得られた(班内及び公募班・山添 G との共同研究)。メチルアルミノキサン(MAO)助触媒存在下でエチレン二量化に高活性・高選択性を示し、ハロゲン化有機 Al 助触媒では重合が進行する触媒1において、モデルのジメチル錯体1'の合成と反応や各種 NMR, ESR 測定、及び SPring-8, BL01B1 での各種バナジウム種の溶液 XAFS 測定を検討し、触媒反応系内では基本の配位構造や酸化状態を保持し、5価のアルキルカチオン種が活性種として機能することを明らかにした(*Organometallics* 2017, 36, 530)。

図2の錯体触媒2や3は、広く使用される MAO より安価な Al<sup>i</sup>Bu<sub>3</sub> (*Organometallics* 2016, 35, 1778.) や Me<sub>2</sub>AlCl 助触媒の存在下、オレフィン重合に高活性を示す。この錯体溶液は、有機 Al との反応で<sup>51</sup>V NMR におけるシグナルが消失し(常磁性体種の生成を示唆)、ESR スペクトルのシグナル強度も極めて低い。溶液 XANES スペクトルでは、有機 Al の添加によりプレエッジピークの強度が低下し(四面体構造からの構造変化に起因)、吸収端が4価錯体より低エネルギー側にシフトすることから、3価種の生成が示唆された。NMR や ESR スペクトルで観察できない、バナジウム3価種を直接観察した最初の報告例で、MAO との反応では価数変化は見られず、Al 助触媒により異なる価数・構造の活性種の生成が示唆された(*J. Jpn. Petrol. Inst.* 2017, 60, 256; 2018, 61, 282; *ACS Omega* 2017, 2, 8660.)。

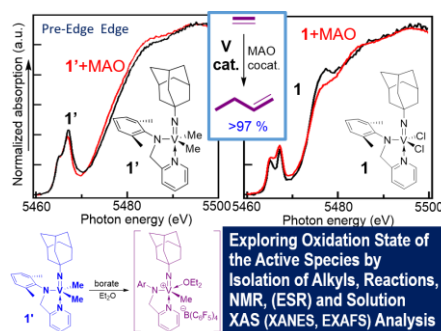


図1. エチレン二量化触媒溶液の XANES スペクトル (トルエン中 25 °C)

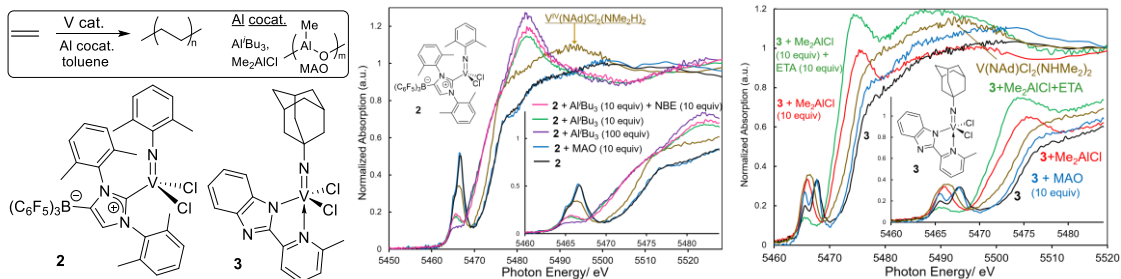


図 2. 有機 Al 助触媒存在下での錯体 2,3 の XANES スペクトル (トルエン中, 25 °C)

オレフィンやスチレン重合における各種チタン触媒溶液の XAFS (XANES, EXAFS) 測定を検討した。MAO 助触媒存在下、1-ヘキセンの重合では触媒溶液の価数変化は見られないものの、スチレンを添加すると系内で 3 価のチタン種が生成し、EXAFS 解析より Ti-O 結合を有する中性の 3 価種が生成することが示唆された。従って、スチレンの立体特異性重合 (シンジオタクチックポリマーの合成) には、中性の 3 価チタン種が活性種となることを明らかにした。

分子触媒の素反応における活性中間体の構造と電子状態 (単結晶表面上での触媒反応) 解析を目的に、光電子分光測定に向けた活性種モデルの Mo や Ru 錯体・単結晶のオフライン (静岡大) での予備検討を実施した (超高真空中での XPS 計測)。オフライン測定では明確なスペクトルを与えることから、SPring-8 に導入したグローブボックスシステムで実測定に向けた準備を行い、光電子ホログラフィー班と共同で BL25SU にて置換アルケンの鎖状交差二量化触媒となる Ru(0)錯体、[Ru(naphthalene)(1,5-cyclooctadiene)]、単結晶のホログラフィー測定を試みた (平成 29 年度 SPring-8 採択課題)。懸念されたチャージアップに有効な対策 (銅製マイクログリッドの利用) にもかかわらず、放射線損傷が大きく測定できなかった。そこで、光電子ホログラフィーはしばらく諦め、XAFS による原子配列解析に切り替えた (野村・平野)

後周期遷移金属触媒 (分担者・平野雅文)

(1) Pd(II)錯体および Cu(II)錯体を用いたフタル酸ジメチルの脱水素アレーンカップリング反応 (平野・班内共同研究) : 芳香族ポリイミドの原料は Pd と Cu を触媒とするフタル酸ジメチルの脱水素カップリング反応で商業生産されているが、200 °C 程度の高温かつ低触媒濃度でのみ触媒が機能する故、詳細な機構は不明であった。

触媒溶液の XAFS 測定と FEFF フィッティングによる構造解析、単結晶 X 線構造解析、DFT 計算、推定中間体の合成により機構解析に取り組んだ。[Pd(OAc)<sub>2</sub>(phen)] (1a) とフタル酸ジメチルの反応で [Pd(OAc){C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>-3,4}(phen)] (1b) や [Pd(OAc){C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>-2,3}(phen)] (1c) が生成し、1b の不均化 (1d の生成) で目的生成物 2 と 1a を与えた。また、温度可変 NMR より 1b からアセタト配位子の解離で生成するカチオン性パラジウム錯体が不均化を促進する一方、1c ではこの配位子の解離が極めて遅い故、本反応では対称構造を有する生成物 2 が優先的に得られることも明らかにした (図 3)。なお、XAFS で解明された中間体を別途合成し、この錯体の触媒作用を確認した (ACS Catalysis 2018, 8, 5827.)。

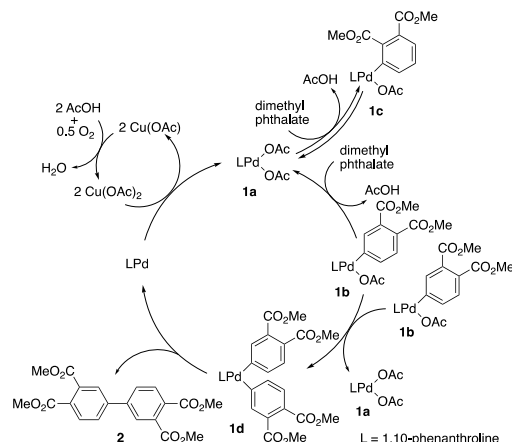


図 3. 脱水素アレーンカップリング反応の機構

(2) 酸化的カップリング機構による置換アルケンの鎖状交差 2 量化的触媒となる配位不飽和 Ru(0)錯体の合成と反応化学に取り組んだ (ACS Catalysis 2019, 9, 1408. Perspective)。この反応には [Ru(naphthalene)(1,5-cyclooctadiene)] などが高活性・位置選択性を発現し、ジベンゾシクロオクタテトラエンにフェニル基を導入した配位子を有する Ru 錯体では、共役ジエンとアクリル酸メチルの交差 2 量化的に従来触媒より高活性を示した (Organometallics 2018, 37, 4173-4176.)。

(3) オレフィンのヒドロシリル化に、既報の白金触媒より Markovnikov 選択性に優れ、電子不足アルケンにも高活性を示す Pd 触媒を開発した。2,4-ペンタジエン酸メチルの反応では、1,2-及び 1,4-付加の選択性がホスフィンで制御できる (Organometallics 2015, 34, 432.)。

## 【課題 2】-環境調和型分子変換を可能とする担持ナノ触媒の開発 (分担者・満留敬人)

有害物質を使用・排出せず、望みのものを高効率につくり出す環境に調和した触媒反応プロセスの開発を目指し、“金属ナノ粒子”の優れた触媒機能に関する研究に取り組んだ。

金属ナノ粒子と金属または無機酸化物を複合化すると、その接合界面で基質が活性化されることを見出し、それに立脚した様々な環境調和型触媒反応系を開発した。例えば、アルキンからアルケンへの部分水素化反応において、高い水素化能を有するが低いアルケン選択性を示す Pd ナノ粒子 (コア) を、低い水素化能を有するが高いアルケン選択性を示す Ag ナノ粒子 (シェル) で包み込んだコア-シェル型触媒 Pd@Ag は Pd ナノ粒子の高い水素化能と銀ナノ粒子の

高いアルケン選択性を併せ持つ触媒となることを見出した (図 4, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 666.)。

ナノ構造体イメージング班 (郷原 G) による TEM や EDS-Mapping 解析及び XRD による触媒の構造解析により、Pd@Ag は平均粒子径 26.2 nm の球形のナノ粒子で、Pd ナノ粒子を約 1 nm の Ag 層で覆ったコアシェル構造を有することが明らかとなった。アルキンの部分水素化に有効な従来触媒

(リンドラー触媒) とは異なり、本触媒は有害な鉛やキノリンを用いる必要がなく、末端アルキンを含む様々なアルキンでも高選択的にアルケンを与えた。

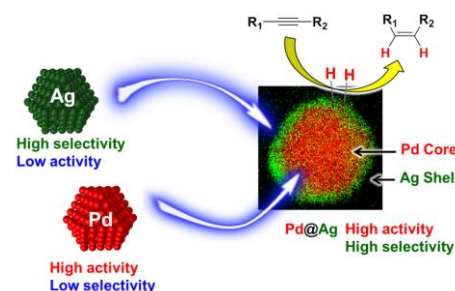
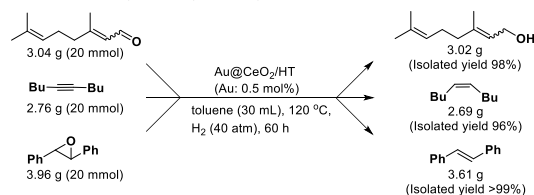


図 4. Pd@Ag によるアルキンの部分水素化

コアとなる金属前駆体とシェルとなる金属前駆体を逆ミセル中で混合し、両金属間のレッドクス反応を進行させると、コアシェル金属ナノ粒子を一段階合成できる (*J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 13452; *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 17962.)。例えば、平均粒子径 8 nm の金ナノ粒子をセリアナノ粒子で包み込んだ触媒 Au@CeO<sub>2</sub> は、還元剤の要らない一段階合成が可能で (図 5)、この触媒はファインケミカル分野で重要な種々の化学選択的水素化を効率に進行させる (Scheme 1)。



Scheme 1. Au@CeO<sub>2</sub>/HT による化学選択的還元反応

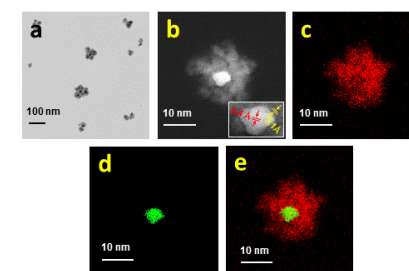


図 5. Au@CeO<sub>2</sub> の a) TEM 像, b) HAADF-STEM 像. 元素マッピング c) Ce, d) Au, e) オーバーラップ.

-多機能触媒表面の設計と高効率分子変換 (分担者・本倉健)

多機能触媒表面の設計・開発指針を得るために、表面に固定した金属錯体の詳細な構造解析を目的として、SiO<sub>2</sub>(0001)単結晶表面に Rh 錯体を固定したモデル触媒表面を調製し、表面・界面ホログラフィー班との連携によって SPring-8 のビームライン BL13XU にて X 線反射率(XRR)測定を行った。測定結果のシミュレーション解析により、Rh 錯体中心は SiO<sub>2</sub> 基板表面から 4.5 Å 程度離れた位置に存在していることがわかった (図 6)。つまり Rh 錯体は SiO<sub>2</sub> 基板に約 60° 傾いて固定・存在することで、固体表面において錯体と共存固定分子が近接しやすくなるといえる。

モデル触媒表面による研究結果より、固体表面での金属錯体と有機分子の近接による触媒性能の協奏効果が示唆された。そこで、Pd ビスホスフィン錯体と有機強塩基 DABCO をシリカ表面上に高密度に固定した触媒を開発した (図 7)。XAFS 測定による詳細な触媒の構造解析より、Pd 錯体と DABCO がシリカ表面に近接して存在し、DABCO による錯体骨格の歪みの存在が示唆された。この触媒により種々の 1,3-ジカルボニル化合物を求核剤とするアリル化反応が極めて効率よく進行し、ほぼ定量的に目的生成物を与えた。多くの基質で触媒回転数 (TON) は 10000 回を超え、基質量の追添加により TON は最高で 106000 に達した。この TON 値は求核剤のプロトン引き抜きを伴わない触媒系として最も高く、DABCO による求核剤の活性化効果が鮮明となった。

この知見から、メソポーラス担体内で固定化活性種が三次元的に近接した状態になると想定されるため、同担体の細孔内に Pd ビスホスフィン錯体と有機分子を共存させた触媒を開発した。この触媒によるケトエステルのアリル化反応では、Pd 錯体とアミノ基との近接により協奏効果が増幅し、細孔径の小さな触媒ほど高活性を示した。この触媒はビスフェノール A のダブルアリル化反応にも応用可能で、エポキシ樹脂前駆体のモノマーを収率 98% で合成し、Pd 基準の触媒回転数は 1960 に達した。水のみを副生成物とするアリルアルコールを用いる反応にも適用可能で、従来触媒を凌駕する触媒回転数 (TON=4500) を達成した。

【課題 3】当初計画 (平成 28 年度から着手予定) より早期に革新的触媒の創製に成功した。

環状オレフィンの開環メタセシス重合に、従来の Mo や Ru 触媒を超える高活性・高立体特異的を発現し、高温でも高性能を発現するバナジウム錯体触媒を創製した (代表者・野村)。さらに、立体特異的 (cis 特異的) 開環メタセシス重合に、高温で高活性・高選択性を示し、生成ポリマーの分子量制御及び両末端への官能基化が可能となる高性能バナジウム錯体触媒を開発した (図 8, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4662; **2016**, *138*, 11840; *Organometallics* **2017**, *36*, 4103.)。有機バナジウム錯体の反応性に関する研究 (*Organometallics* **2014**, *33*, 6585.) を基盤に、既存触媒

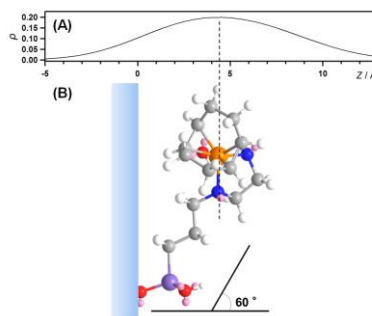


図 6. (A) 表面の電子密度分布と (B) 錯体の推定表面構造

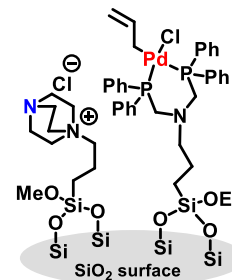


図 7. 固定化 Pd 錯体の表面構造

より格段に超高活性を示す触媒の系内発生に成功した (*Chem. Commun.* **2018**, 54, 13559)。

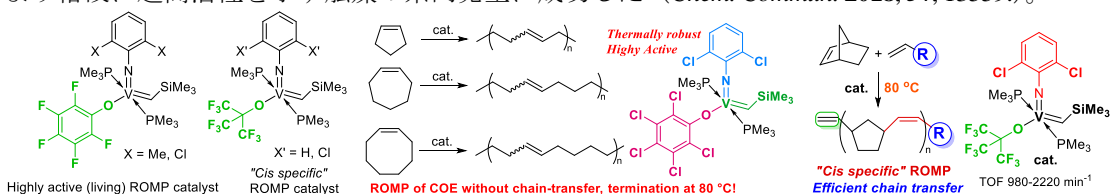


図 8. 高性能オレフィンメタセシス触媒の創製

同一表面に存在する活性点の協奏効果 (多機能触媒表面の設計) の概念を基盤に、シリカ表面に Rh 錯体とアミノ基を固定した触媒を開発し、種々のオレフィンのヒドロシリル化反応において、既報の固定化 Rh 触媒よりも一桁高い触媒回転数 (190 万回) を示す、高性能触媒を創製した。反応性の官能基 (シアノ基やエポキシ基等) を有するオレフィンでも、効率よく目的生成物を与えた (分担者・本倉: *ACS Catal.* **2017**, 7, 4637)。

白金ナノ粒子とバナジウム酸化物を複合した新規ナノ粒子触媒を創製し、夢の反応である「温和な条件下でのアミドの還元反応」を進行させることに成功した (分担者・満留: 図 9, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 9381)。本成果は、アメリカでのグリーンケミストリー会議にて決議された、次世代の医薬製造プロセスにおける革新的重要課題の 1 つを達成した世界で初めての例である。

開発した触媒は、常圧水素や室温条件下という極めて温和な条件下でアミドを還元可能で、使用後の触媒はろ過により反応液から容易に分離可能で、再使用による活性や選択性の低下は見られない。郷原グループとの共同研究により Pt と V の局所構造解析に成功し、Pt と V がそれぞれ水素とアミドを同時に活性化していることを明らかにした。

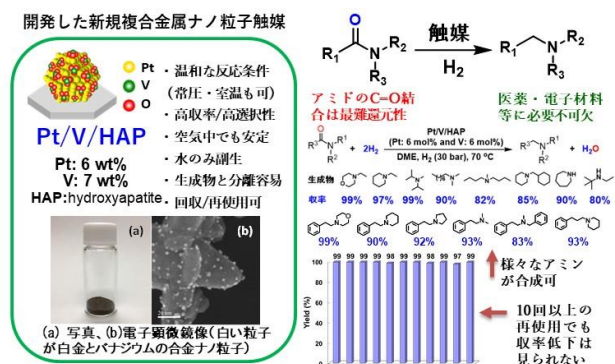


図 9. アミドの還元反応を促進する Pt-V バイメタル触媒

本課題を通じて開発された担持ナノ触媒は、従来必須であった有害試薬を必要とせず、既存触媒より極めて高活性・高選択的に生成物のみを与え、かつろ過により触媒の回収・再使用が可能である。これらの研究は広範な選択的分子変換におけるナノ粒子触媒の有効性を示した先駆的成果で、環境調和型分子変換を指向する触媒の新しい設計指針となる。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 52 件) 代表的な論文 18 件 (すべて査読あり)

- (1) M. Hirano, Recent advances in linear cross-dimerizations, *ACS Catalysis*, **9**, 1408-1430 (2019). DOI: 10.1021/acscatal.8b04676
- (2) Y. Chen, M. M. Abdellatif, K. Nomura, Olefin metathesis polymerization: Some recent developments in the precise polymerizations for synthesis of advanced materials (by ROMP, ADMET), *Tetrahedron (report)*, **74**, 619-643 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.tet.2017.12.041>
- (3) K. Nomura, T. Mitsudome, K. Tsutsumi, S. Yamazoe, Solution XAS analysis for exploring the active species in homogeneous vanadium complex catalysis, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **87**, 061014 (2018). <https://journals.jps.jp/doi/10.7566/JPSJ.87.061014>
- (4) M. Hirano, K. Sano, Y. Kanazawa, N. Komine, Z. Maeno, T. Mitsudome, H. Takaya, Mechanistic insights on Pd/Cu-catalyzed dehydrogenative coupling of dimethyl phthalate, *ACS Catalysis*, **8**, 5827-5841 (2018). DOI: 10.1021/acscatal.8b01095
- (5) K. Nomura, M. Oshima, T. Mitsudome, H. Harakawa, P. Hao, K. Tsutsumi, G. Nagai, T. Ina, H. Takaya, W.-H. Sun, S. Yamazoe, Synthesis, structural analysis of (imido)vanadium dichloride complexes containing 2-(2'-benzimidazolyl)pyridine ligands: Effect of Al cocatalyst for efficient ethylene (co)polymerization, *ACS Omega*, **2**, 8660-8673 (2017). DOI: 10.1021/acsomega.7b01225
- (6) S. Zhang, W. Zhang, K. Nomura, Synthesis and reaction chemistry of alkylidene complexes with titanium, zirconium, vanadium, and niobium: Effective catalysts for olefin metathesis polymerization and the other organic transformations, *Adv. Organomet. Chem.*, **68**, 93-136 (2017). doi:10.1016/bs.adomc.2017.08.001
- (7) T. Mitsudome, K. Miyagawa, Z. Maeno, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, J. Yamasaki, Y. Kitagawa, K. Kaneda, Mild hydrogenation of amides to amines over a platinum-vanadium bimetallic catalyst. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 9381-9385 (2017). <https://doi.org/10.1002/anie.201704199>
- (8) K. Motokura, K. Maeda, W.-J. Chun, SiO<sub>2</sub>-Supported Rh catalyst for efficient hydrosilylation of olefins improved by simultaneously immobilized tertiary amines, *ACS Catal.*, **7**, 4637-4641 (2017). DOI: 10.1021/acscatal.7b01523
- (9) K. Nomura, T. Mitsudome, A. Igarashi, G. Nagai, K. Tsutsumi, T. Ina, T. Omiya, H. Takaya, S. Yamazoe, Synthesis of (adamantylimido)vanadium(V) dimethyl complex containing (2-anilidomethyl)pyridine ligand and selected reactions: Exploring the oxidation state of the catalytically active species in ethylene dimerization, *Organometallics*, **36**, 530-542 (2017). DOI: 10.1021/acs.organomet.6b00727
- (10) K. Motokura, Development of multi-active site catalysts for surface concerted catalysis aimed at one-pot synthesis. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **90**, 137-147 (2017). DOI: 10.1246/bscj.201602911
- (11) K. Kaneda, T. Mitsudome, Metal-support cooperative catalysts for environmentally benign molecular transformations, *Chem. Rec.*, **17**, 4-26 (2017). <https://doi.org/10.1002/tcr.201600036>

- (12) K. Nomura, X. Hou, Synthesis of vanadium-alkylidene complexes and their use as catalysts for ring opening metathesis polymerization, *Dalton Trans.*, **46**, 12-24 (2017). Perspective DOI:10.1039/C6DT03757G
- (13) X. Hou, K. Nomura, Ring-opening metathesis polymerization of cyclic olefins by (arylimido)vanadium(V)-alkylidenes: Highly active, thermally robust *cis* specific polymerization, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 11840-11849 (2016). DOI: 10.1021/jacs.6b06330
- (14) T. Mitsudome, T. Urayama, T. Kiyohiro, Z. Maeno, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, On-demand hydrogen production from organosilanes at ambient temperature using heterogeneous gold catalysts. *Sci. Rep.*, **6**, Article Number: 37682 (2016). <https://doi.org/10.1038/srep37682>
- (15) T. Mitsudome, T. Urayama, K. Yamazaki, Y. Maehara, J. Yamasaki, K. Gohara, Z. Maeno, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, Design of core-Pd/shell-Ag nanocomposite catalyst for selective semihydrogenation of alkynes. *ACS Catal.*, **6**, 666-670 (2016). DOI: 10.1021/acscatal.5b02518
- (16) H. Noda, K. Motokura, Y. Wakabayashi, K. Sasaki, H. Tajiri, A. Miyaji, S. Yamaguchi, T. Baba, Direct estimation of the surface location of immobilized functional groups for concerted catalysis using a probe molecule, *Chem. Eur. J.*, **22**, 5113-5117 (2016). DOI: 10.1002/chem.201600263
- (17) X. Hou, K. Nomura, (Arylimido)vanadium(V)-alkylidene complexes containing fluorinated aryloxo, alkoxo ligands for fast living ring-opening metathesis polymerization (ROMP), Highly *cis*-specific ROMP, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 4662-4665 (2015). DOI: 10.1021/jacs.5b02149
- (18) T. Mitsudome, M. Yamamoto, Z. Maeno, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, One-step synthesis of core-Gold/shell-Ceria nanomaterial and its catalysis for highly selective semihydrogenation of alkynes. *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 13452-13455 (2015). DOI: 10.1021/jacs.5b07521

〔学会発表〕（招待講演計 115 件）国際会議の招待講演 59 件より以下抜粋

- 1) K. Nomura, (Imido)vanadium(V) complex catalysts for olefin insertion/metathesis polymerization, 250th ACS National Meeting (Boston, USA, 2015 年 8 月)
- 2) K. Nomura, (Imido)vanadium complexes containing anionic ancillary donor ligands as efficient catalysts for olefin polymerization/dimerization, 10th International Vanadium Symposium: Chemistry, Biological Chemistry, & Toxicology (V10, Taipei, 2016 年 11 月)
- 3) K. Nomura, (Imido)vanadium(V)-alkylidene complexes: Highly active, thermally robust, *cis* specific ring-opening metathesis polymerization catalysts, 3rd International Conference on Molecular & Functional Catalysis (ICMFC-3, Singapore, 2017 年 2 月) Keynote 講演
- 4) K. Nomura, XAS analysis for exploring the oxidation state of the catalytically active species in reaction with ethylene by (imido)vanadium complex catalysts, Asian Polyolefin Workshop 2017 (APO2017, Tianjin, China, 2017 年 10 月) Keynote 講演
- 5) K. Nomura, Precise olefin metathesis: Efficient methods for synthesis of advanced conjugated polymers, conversion of bio renewables, International Conference on Advanced and Applied Petroleum, Petrochemicals, Polymers 2018 (Bangkok, 2018 年 12 月) Keynote 講演
- 6) M. Hirano, Stoichiometric and catalytic reactions using (naphthalene)ruthenium(0) complexes, Symposium on Molecular Design (Melbourne, Australia, 2015 年 11 月) Keynote 講演
- 7) T. Mitsudome, Cooperative catalysis between metal and oxide for environmentally friendly molecular transformations, Forefront of Molecular Dynamics at Surfaces and Interfaces: from a single molecule to catalytic reaction (Tokyo Univ. 2018 年 11 月)
- 8) K. Motokura, et al., Concerted catalysis of Pd complex on mesoporous silica surface for acceleration of allylation of nucleophiles, The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT8, Yokohama, 2018 年 8 月)

〔図書〕（計 4 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件） ○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.3d-activesite.jp/> (3D 活性サイト科学) <http://tmu-orgchem-lab.com/> (首都大学東京 研究室)

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名: 平野雅文  
 ローマ字氏名: MASAFUMI HIRANO  
 所属研究機関名: 東京農工大学  
 部局名: 大学院工学研究院応用化学部門  
 職名: 教授  
 研究者番号(8桁): 70251585

研究分担者氏名: 満留 敬人  
 ローマ字氏名: MISTUDOMNE TAKATO  
 所属研究機関名: 大阪大学  
 部局名: 基礎工学研究科  
 職名: 准教授  
 研究者番号(8桁): 00437360

研究分担者氏名: 本倉 健  
 ローマ字氏名: MOTOKURA KEN  
 所属研究機関名: 東京工業大学  
 部局名: 物質理工学院  
 職名: 准教授  
 研究者番号(8桁): 90444067

### (2) 研究協力者

研究協力者氏名: 和田山 智正  
 ローマ字氏名: WADAYAMA TOSHIMASA  
 研究協力者氏名: 轟 直人  
 ローマ字氏名: TODOROKI NAOTO

研究協力者氏名: 高谷 光  
 ローマ字氏名: TAKAYA HIKARU  
 研究協力者氏名: 稲垣 昭子  
 ローマ字氏名: INAGAKI AKIKO