

令和 5 年 6 月 14 日現在

機関番号：22604

研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化(B））

研究期間：2019～2022

課題番号：19KK0139

研究課題名（和文）高性能オレフィン重合・二量化分子触媒の活性種・中間体の革新的構造解析新手法の開発

研究課題名（英文）XAS Analysis of Catalytically Active Species in Olefin Polymerization/  
Dimerization using Molecular Complex Catalysts with Early Transition Metals

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） 14,100,000円

研究成果の概要（和文）：高性能分子触媒の設計に必要な不可欠な反応溶液中での活性種解析を目的に取り組んだ。EXAFSスペクトルから構造を推定する（DiCiccoらが開発した）GNXASプログラムにおいて、触媒解析で想定される相対論効果の影響を解決し、既知の[Nb6019]8-クラスターでスペクトルからの推定構造と実構造との一致を確認した。XAFS解析とTD-DFT計算より、Ti触媒によるスチレンの立体特異性重合では中性3価種、オレフィン重合では4価カチオン種が活性種となることを明らかにした。Ti, V, NbのK殻XANESスペクトルとTD-DFT法での計算解析結果がよい相関を示し、スペクトルから活性種構造を同定した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機金属化学・分子触媒の分野では、想定される反応中間体・活性種モデルを安定に単離し、その単結晶X線構造解析やモデル反応、関連の反応化学、計算科学を基に反応機構を考察する手法が主流である。しかし、実際の溶液中での触媒活性種の構造情報は取得不可能で、NMRでもESRでも観察できない場合は術がないのが現状である。

本課題は専門分野の異なる若手研究者と世界トップクラスの物理学者が連携して、実際の反応溶液中での触媒活性種の電子状態・構造解析を目的に取り組んだ。このような取り組みは今迄ほとんどなく、EXAFSスペクトルからの推定構造と実構造とにより相関もあるので、今後は手法が飛躍的に展開すると期待している。

研究成果の概要（英文）：The project aimed to analyze catalytically active species in reaction solutions, which are essential for the design of high-performance molecular catalysts. In the GNXAS program (developed by group of DiCicco et al.) to estimate the structure from EXAFS spectra, we solved the effect of the relativistic effect considered as an concern in catalysis analysis and confirmed an agreement between the estimated structure from the EXAFS spectrum and the real structure in the known [Nb6019]8- cluster. K-edge Ti XAFS analysis and TD-DFT calculations revealed that neutral Ti(III) species play a role as active species in stereospecific polymerization of styrene, whereas cationic Ti(IV) species in olefin polymerization. The K-edge XANES spectra of Ti, V, and Nb showed a good correlation with those estimated by the TD-DFT method, and the proposed reactive species structure was identified from the spectra.

研究分野：有機金属化学・分子触媒化学・合成化学

キーワード：有機金属化学 X線吸収分光 活性種解析 XAFS解析 TD DFT計算 RMSシミュレーション 分子触媒 前周期遷移金属錯体触媒

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。

## 1. 研究開始当初の背景

有機金属化学・分子触媒の分野では、想定される反応中間体・活性種モデルを安定に単離し、その単結晶 X 線構造解析やモデル反応、関連の反応化学、計算科学を基に反応機構を考察することが主流である。この種の溶液測定には主に核磁気共鳴(NMR) スペクトル、NMR で観察できない常磁性化合物は電子スピン共鳴 (ESR) スペクトルが用いられる。しかし、実際の溶液中での触媒活性種の構造情報 (価数や構造、配位元素・結合距離) は取得不可能で、NMR でも ESR でも観察できない場合は術がないのが現状である。また、量子化学計算で触媒サイクル中の反応中間体や遷移状態の構造予測では、反応機構の微視的な理解には有用ではあるものの、反応経路の妥当性の検証は困難である。

## 2. 研究の目的

本国際共同研究は、高性能分子触媒の設計指針に必要不可欠な「活性種解析」で、特にオレフィンの精密重合や選択的二・三量化の高性能分子触媒の創製を目的に、専門・研究分野の異なる (計算科学や物理学、固体無機化学の) 若手研究者や海外の第一線で活躍する物理学者と連携し、実際の反応溶液中での触媒活性種の電子状態・構造解析の解明を目的に取り組んだ。さらに得られた知見を基盤とする革新的な高性能分子触媒の創製に取り組んだ。

## 3. 研究の方法

本課題は 2 項記載の目的を達成するために、各担当者が役割分担をして、放射光施設でのオレフィン重合やオリゴマー化に高活性を示すチタンやバナジウム、ニオブ錯体触媒の溶液 XANES (X 線吸収端近傍構造) や EXAFS (広域 X 線吸収微細構造) スペクトル測定と触媒活性種近傍の電子・立体構造解析、XANES 領域のスペクトルシミュレーション、フルポテンシャル多重散乱理論に基づく XAFS シミュレーションに取り組んだ。2019 年 4 月以降より欧州出張は極めて困難で、期間延長した 2022 年後半ようやく放射光施設の申請が再開となった。従って、必要なスペクトルデータは国内放射光施設 (SPring8) で測定を重ねた。目的を達成するには、触媒研究をするにあたり、特に重い元素である Pt, Au などの解析の際には、相対論効果が無視できなくなる。Di Cicco 教授が中心となって開発した EXAFS スペクトルを用いて構造解析を行うプログラムである GNXAS は、触媒である (Pt, Au などの) 重元素の解析には相対論効果の補正が必要で、位相のずれの計算に考慮し、構造解析の精度向上に取り組んだ。また、EXAFS スペクトルから逆モンテカルロ (RMC) シミュレーションでの構造解析事例が希少であるために、初期は構造既知のクラスター触媒で可能性を追求した。

## 4. 研究成果

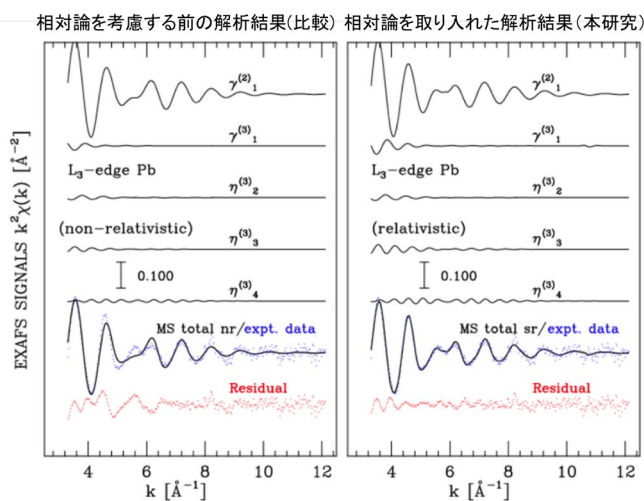
### GNXAS プログラムにおける位相のずれの計算に対する相対論効果の導入

カメリーノ大学の Di Cicco 教授が中心となって開発した GNXAS は、EXAFS スペクトルを用いて構造解析を行うプログラムである。しかし、触媒研究、特に Pt, Au などの重元素の解析には相対論効果が無視できなくなる。その効果を位相のずれの計算に考慮し、構造解析の精度向上に取り組んだ。具体的に

は畑田が Di Cicco 教授と協力し、一電子 Dirac 方程式の

$$\left( \frac{d^2}{dr^2} + \epsilon - V(r) - \frac{\kappa(\kappa+1)}{r^2} + \frac{\alpha^2}{4} (\epsilon - V(r))^2 + \frac{\alpha^2}{4} B(r) \left[ \frac{d}{dr} V(r) \left( \frac{d}{dr} - \frac{1}{r} \right) + \frac{1+\kappa}{r} \frac{d}{dr} V(r) \right] \right) u_\kappa(r) = 0$$

変形により upper component に対する動径擬シュレーディンガー方程式 (右記) を得て、この式を Numerov 法により数値的に解くことで、相対論効果を位相のずれに導入した。GNXAS プログラムで標準資料として使われる Br<sub>2</sub> と Pt 等と原子番号の近い Pb(299 K)の構造解析で相対論効果の導入前後での結果を比較した。Pb 単結晶の L<sub>3</sub> edge の EXAFS の解析結果 (右図)、相対論効果の導入により残差 (residual) は約半分に減り、解析結果に大幅に向上が見られた (畑田、DiCiccio 他 : *Symmetry* **2021**, *13*, 1021.)

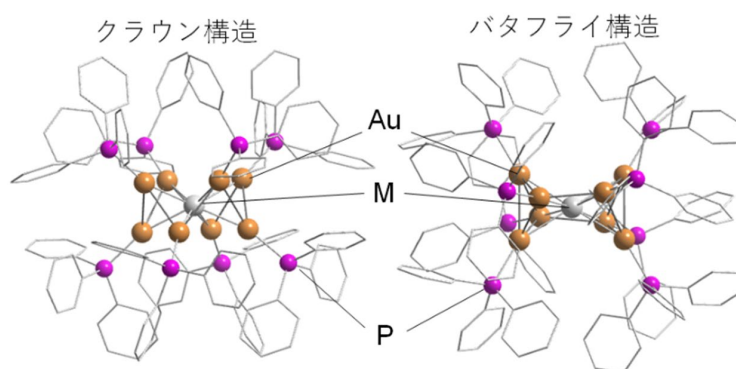


### 金属クラスターの電子状態・幾何構造解明

クラウン構造をもつホスフィン保護 Au<sub>9</sub> クラスタ、[Au<sub>9</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>8</sub>]、及びチオール保護金クラスター、[Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub>]、を高エネルギー分解 XAFS (HERFD-XAFS) 法により Au L<sub>3</sub> 殻 XANES を測定すると、PPh<sub>3</sub> 配位クラスターの吸収ピークはチオール保護金クラスターより 3 eV ほど高エネルギー側に観測された。FDMNES によるスペクトルシミュレーションや PDOS 解析により、Au 5d 軌道と P 3p 軌道の混成軌道が Au 5d-S 3p 混成軌道より高エネルギー側に見られることが明らかになった (山添、畑田、中谷、平山、吉川他 *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 3143-3149.)。

クラウン構造をもつ[MAu<sub>8</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>8</sub>]と[Mo<sub>6</sub>O<sub>19</sub>]の共塩では光学特性の異なる固体が析出し、紫外可視吸収分光法や DFT 計算、Au L<sub>3</sub>, Pt L<sub>3</sub>, Pd K 殻 XAFS による各クラスターの局所構造解析の

結果、[MAu<sub>8</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>8</sub>]の構造が Au-Au 結合数の変化を伴うクラウン構造からバタフライ構造へ異性化が示唆された。DFT 計算より、バタフライ構造はクラウン構造よりも不安定であるものの、[MAu<sub>8</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>8</sub>]と[Mo<sub>6</sub>O<sub>19</sub>]が岩塩型構造を持つことで構造の安定化が示唆された



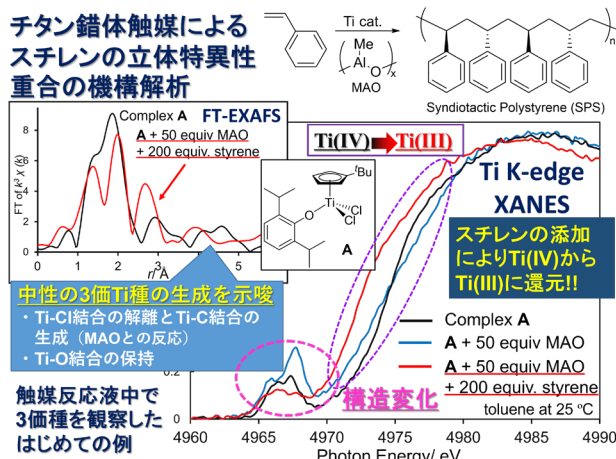
(山添、中谷、平山、吉川他 *Commun. Chem.* **2023** in press)。

### [Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub>]<sup>8-</sup>クラスターでの CO<sub>2</sub> 活性化構造の解明

[Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub>]<sup>8-</sup>が強塩基触媒として CO<sub>2</sub> とスチレンオキシドやアミン化合物との反応に活性を示し、CO<sub>2</sub> の吸着・活性化の際に Nb 近傍構造が変化する。溶液中での CO<sub>2</sub> 吸着前後の[Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub>]<sup>8-</sup>の Nb K 殻 EXAFS スペクトルの逆モンテカルロ (RMC) シミュレーションによる三次元構造解析の結果、CO<sub>2</sub> 吸着により表面 Lewis 塩基点の Nb=O の結合長やクラスター内の Nb-O 結合が伸長し、DFT 計算で得られる [Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub>]<sup>8-</sup>の構造変化と一致した。従って、RMC により[Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub>]<sup>8-</sup>の CO<sub>2</sub> 活性化状態の三次元構造を実験により得ることが出来た (論文作成中)。

## チタン錯体触媒によるオレフィン重合及びシンジオ特異的スチレン重合の活性種解析

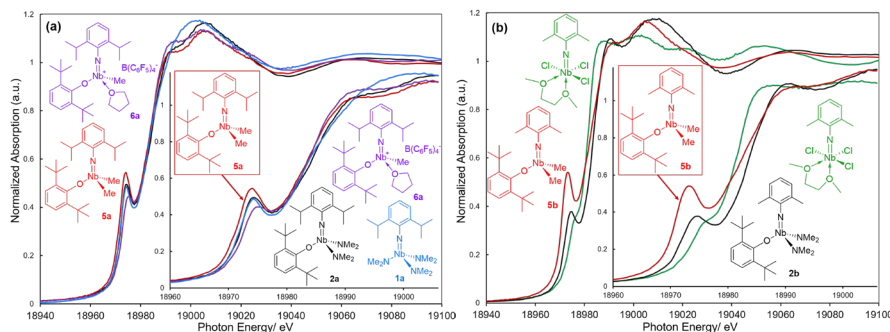
Ti K 殻 XANES や EXAFS スペクトルや理論計算を基に、フェノキシ配位子を有するハーフメタロセン型チタン錯体によるオレフィン重合やシンジオ特異的スチレン重合における活性種解析に取り組んだ(右図)。特に Al 助触媒との反応で生成した 4 価ジアルキル種が、スチレンの添加により 3 価に還元されること、使用した錯体のアニオン性配位子との結合が保持されることから、スチレンのシンジオ特異的重合には中性の 3 価錯体が活性種となること、配位子やポリマー鎖との相互作用により立体特異性が発現することを明らかにした。この様な価数変化は 1-ヘキセン等のオレフィンの添加では見られないことから、広く提唱されているように、オレフィン重合には 4 価のアルキルカチオン種が触媒として機能することを明らかにした(野村、山添、中谷 *Organometallics* **2019**, *38*, 4497-4507.)。さらに、エチレン重合とエチレンとスチレンとの共重合では 4 価のアルキルカチオン種が活性種となることも含めて、実験結果を理論計算により説明した(中谷、野村 *Organometallics* **2021**, *40*, 643-653.)。



各種チタン錯体触媒によるスチレンの立体特異性重合の活性種解析をさらに追及し、いずれの錯体でもスチレンの添加により 3 価に還元されること、(典型的な重合触媒である) CpTiCl<sub>3</sub> 触媒では塩素配位子で Al と架橋した 3 価の錯体が安定に存在する活性種となることを解明した(論文投稿準備中)。また、この種の触媒はポリエステルアルコール分解触媒となることから、実際の反応溶液中のチタン触媒の活性種構造解析に取り組んだ。その結果、一部の Ti-Cl 結合がアルコールやエステルと反応して Ti-O 結合が生成すること、価数変化は見られないことを明らかにした(野村、山添、吉川 *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2022**, *10*, 12504-12509.)。

## バナジウムやニオブ錯体触媒の活性種解析

報告例の希少な新規配位不飽和 4 配位型のニオブ錯体を合成・同定し、溶液中での Nb K 殻 XANES スペクトルにおける PreEdge ピークを理論計算 (TD-DFT) により帰属した。特に理論計算によるスペクトル(次頁左)と実スペクトル(右図)との良い相関がみられ、ピーク位置やその強度が配位子や構造の影響を受けることを明らか

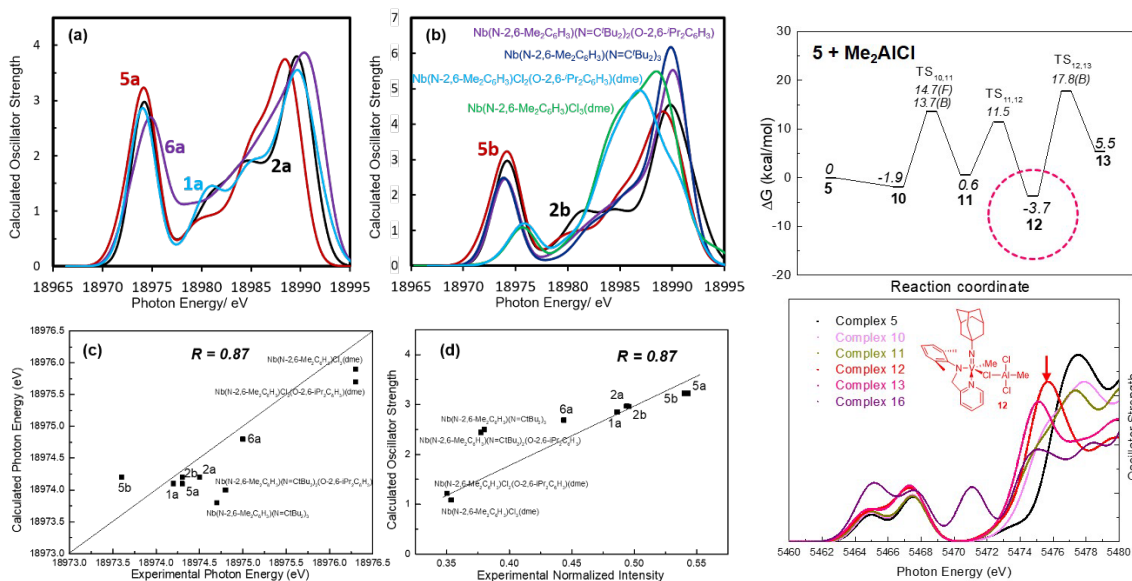


にした(野村、山添、中谷 *Organometallics* **2020**, *39*, 3742-3758.)。5 価のアルキルカチオン種がオレフィン重合の活性種となることも示唆された。

V 錯体 9 種について、TDDFT 法による V K 端 XANES スペクトルの計算解析を行い、前吸収端領域のピークエネルギーと強度を実験値と比較した結果、単純なエネルギーシフト (77 eV) のみで実験値を定量的に再現することに成功した (*Dalton Trans.* **2020**, *49*, 8008-

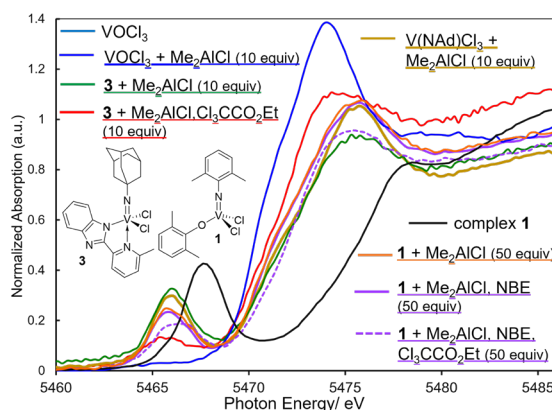


8028)。また、Ti および Nb 錯体についても同様の結果を得た。さらに、V 錯体触媒について、Al 助触媒の存在下で観測されていた XANES スペクトルの変化の起源を、DFT 法による構造探索と TDDFT 法による XANES スペクトル計算から解明し、V 錯体と Al 助触媒が複合体を作って存在することを、実験・計算の両面から明らかにした (右下図)。



(左) Nb K 殻 XANES スペクトルによる実スペクトルと TD-DFT 法での計算解析結果との比較。  
(右) V K 殻 XANES スペクトルと計算解析結果による想定する活性種の構造。

合成ゴムの合成に広く用いられるオキシ 3 塩化バナジウムと塩素化有機 Al 化合物からなる触媒によるオレフィン重合における触媒活性種解析に取り組み、XANES スペクトルから、今迄の多くのバナジウム錯体と同様、反応系内で精製する 3 価のバナジウム種が触媒反応に関与することを明らかにした (右図, *Catalysts* **2022**, *12*, 198.)。



合成・構造既知のバナジウムやニオブ錯体の XANES や EXAFS スペクトルから、Di Cicco のグループと共同で逆モンテカルロシミュレーション (RMC) による構造推定の検討を継続している。EXAFS スペクトルから逆モンテカルロ (RMC) シミュレーションでの構造解析事例が希少であるものの、構造既知のクラスター触媒、 $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ 、では EXAFS スペクトルから 3 次元構造が推定できたことから、将来的に実現できると考えている。

バナジウムやチタン錯体触媒の活性種構造解析の成果は、総説 (例 *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 8008-8028; *Catalysts* **2019**, *9*, 1016.) や著書分担 (*Comprehensive Organometallic Chemistry IV*, Vol. 5, pp 5870-650) などでも広く紹介する機会を得ている。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計12件（うち査読付論文 12件／うち国際共著 3件／うちオープンアクセス 6件）

1. 著者名 K. Nomura, I. Izawa, M. Kuboki, K. Inoue, H. Aoki, K. Tsutsumi	4. 巻 12
2. 論文標題 Solution XAS analysis for reactions of phenoxide-modified (arylimido)vanadium(V) dichloride and (oxo)vanadium(V) complexes with Al alkyls: Effect of Al cocatalyst in ethylene (co)polymerization	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Catalysts	6. 最初と最後の頁 198
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/catal12020198	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. Hara, A. Di Cicco, G. Tchoudinov, K. Hatada, C. R. Natoli	4. 巻 1313
2. 論文標題 Relativistic Corrections to Phase Shift Calculation in the GNXAS Package	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Symmetry	6. 最初と最後の頁 1021
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/sym13061021	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 T. Matsuyama, J. Hirayama, Y. Fujiki, S. Kikkawa, W. Kurashige, H. Asakura, N. Kawamura, Y. Negishi, N. Nakatani, K. Hatada, F. Ota, S. Yamazoe	4. 巻 125
2. 論文標題 Effect of Ligand on the Electronic State of Gold in Ligand-Protected Gold Clusters Elucidated by X-ray Absorption Spectroscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 3143 ~ 3149
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c09369	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. Koide, J. Yi, M. Kuboki, S. Yamazoe, N. Nakatani, K. Nomura	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 J. Yi, N. Nakatani, N. Tomotsu, K. Nomura, M. Hada	4. 巻 40
2. 論文標題 Theoretical Studies of Reaction Mechanisms for Half-Titanocene-Catalyzed Styrene Polymerization, Ethylene Polymerization, and Styrene/Ethylene Copolymerization: Roles of the Neutral Ti(III) and the Cationic Ti(IV) Species	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 643 ~ 653
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.0c00715	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 K. Nomura, I. Izawa, J. Yi, N. Nakatani, H. Aoki, T. Ina, T. Mitsudome, N. Tomotsu, S. Yamazoe	4. 巻 38
2. 論文標題 Solution XAS analysis for exploring active species in syndiospecific styrene polymerization and 1-hexene polymerization using half-titanocene - MAO catalysts: Significant changes in the oxidation state in the presence of styrene	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 4497-4507
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.9b00638	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, G. Nagai, I. Izawa, T. Mitsudome, M. Tamm, S. Yamazoe	4. 巻 4
2. 論文標題 XAS 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	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 K. Dawood, K. Nomura	4. 巻 363
2. 論文標題 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 Adv. Synth. Catal.	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

1. 著者名 K. Nomura, T. Aoki, Y. Ohki, S. Kikkawa, S. Yamazoe	4. 巻 10
2. 論文標題 Transesterification of Methyl-10-undecenoate and Poly(ethylene adipate) Catalyzed by (Cyclopentadienyl)titanium Trichlorides as Model Chemical Conversions of Plant Oils and Acid-, Base-Free Chemical Recycling of Aliphatic Polyesters	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Sustainable Chem. Eng.	6. 最初と最後の頁 12504 ~ 12509
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acssuschemeng.2c04877	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 Y. Fujiki, T. Matsuyama, S. Kikkawa, J. Hirayama, H. Takaya, N. Nakatani, N. Yasuda, K. Nitta, Y. Negishi, S. Yamazoe	4. 巻 6
2. 論文標題 Counteranion-induced structural isomerization of phosphine-protected PdAu <sub>8</sub> and PtAu <sub>8</sub> cluster	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Commun. Chem.	6. 最初と最後の頁 in press
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 -



〔学会発表〕 計26件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 10件）

1. 発表者名 岩瀬龍祐, 伊澤樹, 中谷直輝, 山添誠司, 野村琴広
2. 発表標題 溶液XAFS手法を用いたハーフチタノセン触媒によるシンジオ特異的スチレン重合の機構解析
3. 学会等名 第51回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Seiji Yamazoe
2. 発表標題 XAFS study on ligand-protected metal clusters-Electronic, structural, and thermal properties
3. 学会等名 Indo-Japan virtual workshop on “Cluster science by interdisciplinary approach: Emerging materials and phenomena” (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山添誠司
2. 発表標題 HERFD-XASによるクラスター材料の電子状態解析
3. 学会等名 第76回SPring-8先端利用技術ワークショップ「X線発光分光による電子状態研究の現状と将来展望」
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山添誠司
2. 発表標題 XAFSによるクラスター触媒の電子状態・局所構造解析
3. 学会等名 2021年度X線スペクトロスコピー研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山添誠司
2. 発表標題 XAFSによるクラスターの幾何構造, 電子状態, 反応性の解明
3. 学会等名 触媒学会キャラクタリゼーション講習会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tomoki Matsuyama, Yu Fujiki, Hikaru Takaya, Nobuhiro Yasuda, Naoki Nakatani, Jun Hirayama, Soichi Kikkawa, Seiji Yamazoe
2. 発表標題 Ligand Effects on Electronic State of Ligand-Protected Gold Clusters Elucidated by HERFD-XAS
3. 学会等名 Pacifichem2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tomoki Matsuyama, Jun Hirayama, Yu Fujiki, Soichi Kikkawa, Wataru Kurashige, Hiroyuki Asakura, Naomi Kawamura, Yuichi Negishi, Naoki Nakatani, Keisuke Hatada, Fukiko Ota, Seiji Yamazoe
2. 発表標題 Elucidation of Ligand Effects on Electronic State of Ligand-Protected, poster Au Clusters Using HERFD-XAS
3. 学会等名 MATERIALS RESEARCH MEETING 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kotohiro Nomura
2. 発表標題 Solution V K-Edge XANES and EXAFS analysis of catalytically active species in vanadium catalyzed ethylene polymerization
3. 学会等名 12th International Vanadium Symposium (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 原和花, Andrea Di Cicco, Georghii Tchoudinov, 畑田圭介, Calogero R. Natoli
2. 発表標題 GNXASパッケージの位相シフト計算に対する相対論的補正
3. 学会等名 第24回XAFS討論会 学生奨励賞
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉川和輝, 太田蒞子, 田村嘉章, Fabio Iesari, 畑田圭介
2. 発表標題 Full-potential 多重散乱計算によるAXAFSの検証
3. 学会等名 第35回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 N. Hara, A. Di Cicco, G. Tchoudinov, K. Hatada, C. R. Natoli
2. 発表標題 Relativistic corrections to phase shift calculation in the GNXAS Package
3. 学会等名 18th International Conference on X-Ray Absorption Fine Structure (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Y. Tamura, K. Yoshikawa, F. Iesari, T. Okajima, K. Hatada
2. 発表標題 Full-potential multiple scattering calculations in EXAFS regime
3. 学会等名 18th International Conference on X-Ray Absorption Fine Structure (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小出晃士, 野村琴広
2. 発表標題 フェノキシ配位子を有するイミド配位ニオブ錯体の合成・同定とエチレン重合
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020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, T. Mitsudome, S. Yamazoe
2. 発表標題 Analysis of active species in molecular vanadium catalysis by solution XAS analysis
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kotohiro Nomura
2. 発表標題 (Imido)vanadium complex catalysts for efficient olefin metathesis and insertion reaction
3. 学会等名 International Symposium on Homogeneous Catalysis, Plenary Lecture (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岩瀬 龍祐, 伊澤 樹, 吉川 聡一, 山添誠司, 野村琴広
2. 発表標題 ハーフチタノセン触媒によるシンジオ特異性重合の機構解析
3. 学会等名 第68回有機金属化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岩瀬龍祐, 伊澤 樹, 吉川聡一, 山添誠司, 野村琴広
2. 発表標題 溶液XAFS手法を用いたハーフチタノセン触媒によるシンジオ特異的スチレン重合の機構解析
3. 学会等名 第52回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松山知樹, 吉川聡一, 河村直己, 東晃太郎, 山添誠司
2. 発表標題 HERFD-XAS法による Lindqvist 型[Ta6O19]8-;のCO2活性化機構の解明
3. 学会等名 ナノ学会第20回大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Tomoki Matsuyama, Jun Hirayama, Yu Fujiki, Soichi Kikkawa, Wataru Kurashige, Hiroyuki Asakura, Naomi Kawamura, Yuichi Negishi, Naoki Nakatani, Keisuke Hatada, Seiji Yamazoe
2. 発表標題 HERFD-XAS Study on Ligand Effect on the Electronic Structure of Au Clusters
3. 学会等名 XAFS2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名	Seiji Yamazoe, Yu Fujiki, Vorakit Chudatemiya, Soichi Kikkawa, Jun Hirayama, Kazuki Shibusawa, Naoki Nakatani
2. 発表標題	Base catalysis of polyanionic group V metal oxide clusters
3. 学会等名	TOCAT9 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年	2022年

1. 発表者名	松山知樹, 吉川聡一, 河村直己, 東晃太郎, 中谷直輝, 山添誠司
2. 発表標題	Lindqvist型[Ta6O19]8-;のCO2吸着挙動のin situ HERFD-XAS計測
3. 学会等名	第25回XAFS討論会
4. 発表年	2022年

1. 発表者名	松山知樹, 吉川聡一, 河村直己, 東晃太郎, 中谷直輝, 山添誠司
2. 発表標題	タンタル酸化物クラスター[Ta6O19]8- 上でのCO2活性化機構の解明
3. 学会等名	第16回分子科学討論会
4. 発表年	2022年

1. 発表者名	松山知樹, 吉川聡一, 河村直己, 東晃太郎, 中谷直輝, 山添誠司
2. 発表標題	X線吸収分光法によるタンタル酸化物クラスターの二酸化炭素活性化機構の解明
3. 学会等名	日本化学会第103春季年会
4. 発表年	2023年



1. 発表者名 山添誠司
2. 発表標題 in-situ XAFSによる金属酸化物クラスター触媒の解析
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Nan He, Naoki Nakatani, and Masahiko Hada
2. 発表標題 DFT and CASPT2 study of the Cu-catalyzed coupling reactions
3. 学会等名 第16回分子科学討論会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 K. Nomura	4. 発行年 2022年
2. 出版社 Elsevier	5. 総ページ数 64
3. 書名 Comprehensive Organometallic Chemistry IV: Organometallic complexes of Group 5 metals with Metal-Carbon Sigma and Multiple Bonds	

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>東京都立大学 有機化学研究室  <a href="http://tmu-orgchem-lab.com/">http://tmu-orgchem-lab.com/</a>  (研究室) <a href="http://tmu-orgchem-lab.com">http://tmu-orgchem-lab.com</a>  東京都立大学 有機化学研究室  <a href="http://tmu-orgchem-lab.com">http://tmu-orgchem-lab.com</a></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
研究分担者	中谷 直輝 (NAKATANI Naoki) (00723529)	東京都立大学・理学研究科・准教授  (22604)	
研究分担者	畑田 圭介 (HATADA Keisuke) (00813700)	富山大学・学術研究部理学系・准教授  (13201)	
研究分担者	山添 誠司 (YAMAZOE Seiji) (40510243)	東京都立大学・理学研究科・教授  (22604)	
研究分担者	吉川 聡一 (KIKKAWA Soichi) (80878322)	東京都立大学・理学研究科・助教  (22604)	
研究分担者	平山 純 (HIRAYAMA Jun) (10816888)	京都大学・実験と理論計算科学のインタープレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点ユニット・特定助教  (14301)	

## 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			
イタリア	カメリーノ大学			
ドイツ	ブラウンシュバイク工科大学			