

様式 C-7-1

平成19年度科学研究費補助金実績報告書（研究実績報告書）

1. 機関番号 **1 4 6 0 3** 2. 研究機関名 奈良先端科学技術大学院大学
3. 研究種目名 基盤研究(B) 4. 研究期間 平成18年度～平成20年度
5. 課題番号 **1 8 3 5 0 0 5 5**
6. 研究課題名 新しいオレフィン系ポリマーの精密合成を可能とする高性能チタン錯体触媒の創製
7. 研究代表者

研究者番号	研究代表者名	所属部局名	職名
2 0 3 0 4 1 6 5	フリガナ ノムラ, コトヒロ 野村, 琴広	物質創成科学研究科	准教授

8. 研究分担者(所属研究機関名については、研究代表者の所属研究機関と異なる場合のみ記入すること。)

研究者番号	研究分担者名	所属研究機関名・部局名	職名
	フリガナ		

9. 研究実績の概要(国立情報学研究所でデータベース化するため、600字～800字で記入。図、グラフ等は記載しないこと。)

下欄には、当該年度に実施した研究の成果について、その具体的内容、意義、重要性等を、交付申請書に記載した「研究の目的」、「研究実施計画」に照らし、600字～800字で、できるだけ分かりやすく記述すること。また、国立情報学研究所でデータベース化するため、図、グラフ等は記載しないこと。

本課題は、従来の遷移金属触媒による配位重合で達成できない新しいオレフィン系ポリマーの創製・精密合成を指向し、高性能分子触媒の設計指針の確立とオレフィンの相対反応性の知見の確立、合成したポリマーの構造・特性解析を主目的としている。平成19年度の成果は以下の通りである。

非架橋ハーフメタロセン型チタン錯体触媒、 $Cp^*TiCl_2(L)$ [Cp^* = シクロペンタジエニル配位子; L = アニオン性配位子]、を用いるオレフィンと非共役ジエンとの共重合と続く化学反応により、従来の（超高压・高温）条件下よりも格段に温和な条件下で、しかも分子量や組成の揃った極性官能基を有するポリオレフィンを精密合成する手法を確立した。

高透明性機能を有する環状オレフィン系共重合体の効率的な精密合成に有用な錯体触媒の配位子設計に関する研究に取り組み、特に Cp^* 配位子やケチミド配位子上の置換基の異なるチタン錯体を合成・同定し、エチレンとノルボルネンとの共重合における置換基の効果や使用するオレフィンへの配位子上の置換基効果に関する有用な知見を得た。シクロペンテンとの共重合に従来触媒より極めて高活性を示す錯体触媒の創製にも成功している。

非架橋ハーフメタロセン型チタン錯体のアニオン性支持配位子をフェノキシイミンとした錯体を各種合成・同定し、一部の錯体は X 線構造解析で構造決定した。 C_5Me_5 配位錯体はエチレン重合に高い触媒活性を示し、 Cp 配位錯体はスチレンの立体特異性重合に高い触媒活性を示すことが明らかになった。

助触媒を必要としない重合触媒として、 $Ti-Al_2$ 核錯体の合成・同定及び構造決定に関する課題に取り組み、 Al 上の配位子効果に関する有用な知見を得た。

※ 成果の公表を見合わせる必要がある場合は、その理由及び差し控え期間等を記入した調査(A4 判縦長横書 1 枚)を添付すること。

10. キーワード

(1) 遷移金属錯体触媒	(2) 精密重合	(3) チタン錯体触媒
(4) 配位子設計	(5) 新規ポリマー	(6) エチレン系ポリマー
(7) 均一系触媒	(8) 機構解析	(裏面に続く)

11.研究発表（平成19年度の研究成果）

〔雑誌論文〕 計（7）件

著者名	論文標題			
Kotohiro Nomura 他	Effect of ketimide ligand for ethylene polymerization and ethylene/norbornene copolymerization catalyzed by (cyclopentadienyl)(ketimide)titanium complexes - MAO catalyst systems. Structural analysis for Cp*TiCl ₂ (N=CPh ₂)			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
<i>Journal of Organometallic Chemistry</i>	有	692	2017	4675-4682

著者名	論文標題			
Kotohiro Nomura 他	Synthesis of titanatranes containing bis(aryloxo)(alkoxo)amines and their use in catalysis for ethylene polymerization			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
<i>Macromolecular Symposia</i>	有	260	2017	133-139

著者名	論文標題			
Kotohiro Nomura 他	Synthesis of half-titanocenes containing phenoxy-imine ligand and their use in catalysts for olefin polymerization			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
<i>Organometallics</i>	有	26	2017	5967-5977

著者名	論文標題			
Kotohiro Nomura 他	Facile efficient functionalization of polyolefins via controlled incorporation of terminal olefins by repeated 1,7-octadiene insertion			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
<i>Journal of American Chemical Society</i>	有	129	2017	14170-14171

著者名	論文標題			
Kotohiro Nomura 他	Nonbridged half-titanocenes containing anionic ancillary donor ligands: Promising new catalysts for precise synthesis of cyclic olefin copolymers (COCs)			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
<i>Chinese Journal of Polymer Science (Feature Article)</i>	有		2018	accepted

著者名	論文標題			
Kotohiro Nomura 他	Factors affecting product distributions in ethylene/styrene copolymerization by (aryloxo)(cyclopentadienyl)titanium complexes - MAO catalyst systems			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
<i>Journal of Polymer Science PartA: Polymer Chemistry</i>	有		2018	in press

著者名	論文標題			
Kotohiro Nomura 他	Recent progress in precise synthesis of polyolefins containing polar functionalities by transition metal catalysis			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
<i>Current Organic Synthesis (Review)</i>	有		2018	in press

〔学会発表〕計（ 5 ）件

発表者名	発表標題	
Kotohiro Nomura 他	Ethylene polymerization catalyzed by thermally robust titanatranes containing tetradentate trianionic donor ligands of the type, [(O-2,4-R ₂ C ₆ H ₂ -6-CH ₂) ₂ (OCH ₂ CH ₂)N ³⁻	
学会等名	発表年月日	発表場所
14th International Symposium on Organometallic Chemistry directed towards Organic Chemistry (OMCOS 14)	2007年8月5日	奈良市100年会館

発表者名	発表標題	
Kotohiro Nomura 他	新規ポリマーの創製を指向した高性能ハーフチタノセン錯体触媒の設計・創製	
学会等名	発表年月日	発表場所
第二回次世代ポリオレフィン総合研究会	2007年8月9日	東京大学

発表者名	発表標題	
Kotohiro Nomura 他	ハーフメタロセン型チタン錯体触媒によるスチレンの立体特異性重合とエチレンとの共重合における触媒活性種	
学会等名	発表年月日	発表場所
第100回触媒討論会	2007年9月18日	札幌コンベンションセンター

発表者名	発表標題	
Kotohiro Nomura 他	キレート多座配位チタン錯体の合成とオレフィン重合触媒への適用	
学会等名	発表年月日	発表場所
第37回石油・石油化学討論会	2007年10月25日	札幌コンベンションセンター

発表者名	発表標題	
Kotohiro Nomura 他	Design of nonbridged half-titanocenes for precise synthesis of new polyolefins	
学会等名	発表年月日	発表場所
Asian Polyolefin Workshop 2007 (APO2007)	2007年11月2日	Zhejiang University, China

〔図書〕計（ 1 ）件

著者名	出版社		
野村琴広	遷移金属触媒重合による環状オレフィン系ポリマーの精密合成		
	書名	発行年	総ページ数
	月間マテリアル(技術情報協会)	■■■	in press

12. 研究成果による産業財産権の出願・取得状況

〔出願〕計（ 0 ）件

産業財産権の名称	発明者	権利者	産業財産権の種類、番号	出願年月日	国内・外国の別

〔取得〕計（ 0 ）件

産業財産権の名称	発明者	権利者	産業財産権の種類、番号	取得年月日	国内・外国の別

13. 備考

※ 研究者又は所属研究機関が作成した研究内容又は研究成果に関するwebページがある場合は、URLを記載すること。

--