平成21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

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 21 年度 ~ 平成 23 年度

5. 課 題 番 号 2 1 3 5 0 0 5 4

6. 研 究 課 題 名 ___高機能オレフィン系ポリマーの創製を指向した高性能チタン錯体触媒の設計・合成

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	フリカ [*] 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
							フリカ゛ナ	-		
	:	- :	-	:	:	:	フリカ゛ナ			
!	:		!	:		!		-		
			!	-	1	-	フリカ゛ナ	-		
	- :	- :	-	<u>:</u>	:	:	フリカ゛ナ			
:	:	:	:	:	:	:		-		
	-			ī	1	:		-		
						!				

9. 研究実績の概要

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。

本課題は従来触媒による配位重合では合成不可能な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設計・創製に関する。特に平成21年度は、申請者の今迄の成果を基盤に、高性能分子触媒の新しい触媒設計指針の確立を主目的に取り組み、以下の成果を得た。新しい高性能チタン錯体触媒の創製を目的に、シクロペンタジエニル(Cp)配位子より電子供与性に優れるヒドロトリス(ピラゾリル)ボレート(Tp)配位子、及びアリロキソ配位子を有するチタンージクロロ錯体を合成し、エチレン重合における触媒活性へのアリロキソ配位子上の置換基効果を検討した。フェノキシ酸素のortho-位に1つのイソプロピル基を有する錯体が最も高活性を発現し、2置換錯体では活性の著しい低下がみられた。また、MAO助触媒存在下、別途合成したチタンージメチル錯体を用いるエチレン重合がリビング挙動をとること、ホウ素化合物との反応により生成するメチルカチオン錯体が、少量の有機アルミニウム化合物の存在下でも、エチレン重合に高い触媒活性を示すことを明らかにした(平成22年3月、触媒討論会発表他)。

今迄の成果を基盤に、各種アニオン性支持配位子を有するハーフメタロセン型のチタン錯体の合成・同定と触媒機能に関する研究に取り組んだ。特に置換ピラゾラート配位チタン錯体のCp配位子上を修飾することで、エチレン重合からスチレンの立体特異性重合に高活性を発現する錯体へ変換できた。他のアニオン性支持配位子を有する錯体の合成・同定と各種オレフィン(共)重合を検討中である。

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)

[雑誌論文] 計(3)件 うち査読付論文 計(3)件

著 者 名		論	文 標	題	
野村琴広	Half-titanocenes concatalysts for precise	•	•	r ligands as pro	mising new
雑 誌 名		査読の有無	巻	発 行 年	最初と最後の頁
Dalton Trans. (Perspec	ive)	有	_	2 0 0 9	8811-8823

	著	者	名				論	文	標	題	
野村琴広	他					Effect of aryloxo stitanium(IV) comple		-	-		•
			雑	誌	名	Î	査読の有無	巻		発 行 年	最初と最後の頁
			Dai	lton Tra	ns.		有	_		2 0 0 9	9052-9057

	著者	台 名				論	文	標	題		
野村琴広 他	1				Syndiospecific styre	ene polymerization	on and	ethylene	e/styrene	copoly	merization using
					half-titanocenes: L	igand effects an	d some	e new n	nechanistic	aspec	ets
		雑	誌	名		査読の有無	1	巻	発 行	年	最初と最後の頁
Catalys	is Sur	veys fi	om Asia	(Acco	ounts, Review)	有		14	2 0	1 0	33-49

[学会発表]計(8)件 うち招待講演計(3)件

発 表 者 名		発	表	標 題	
	Design of efficient new polymers by p		_	-	s for synthesis of
	new polymers by p	necise oferin po	rymenzai	.1011	
学 会 等 名		発表生	F月日		発表場所
The International Congress for I	nnovation in	平成21年	F5月4日		Pattaya, Thailand
Chemistry (PERCH-CIC Cor	gress VI)				

発 表 者 名	発 表 標 是	頁
野村琴広 他 ハーフ	チタノセン錯体触媒によるエチレンと各種	置換オレフィンとの共重合
学 会 等 名	発表年月日	発表場 所
第104回触媒討論会	平成21年9月29日	宮崎大学

発 表 者 名	発 表 標 ,	題
野村琴広 環境調和型の精密	合成プロセスを可能とする高性	能分子触媒の設計・創製
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
近畿化学協会 第2回触媒表面化学研究発表会	平成21年10月9日	関西大学

発 表 者 名		発	表	標	題			
野村琴広 他	ハーフチタノセン	錯体触媒を用い	るエチ	レンとか	ゝさ高い1置換	オレフ	7 イ	ンとの
	共重合							
学 会 等 名		発表4	年月日		発	表:	場	所
第39回石油・石油化学記	讨論会	平成21年	10月22	2日		浜松		

発 表 者 名	発 表 標 題
	: ノキシ配位子を有する新規ヒドロトリス(ビラゾリル)ボラン配位チタン錯
体)合成・同定、およびエチレン重合における配位子効果
学 会 等 名	発表年月日 発表場所
第39回石油・石油化学討論	平成21年10月22日

mz 1. 1. xx 2-	7		発 表 標	題	
野村琴広		Design of titanium	complex catalyst for precise	olefin polymerizat	ion
学	会 等 名		発表年月日	発表	き 場 所
Asian Polyolefin W	orkshop2009	(APO2009)	平成21年10月30日	韓国、	ソウル
発表者 名	7		発表標	題	
野村琴広		New transition me	tal complex catalysts for synt		mers by
-,1,1,7,7		precise olefin poly		nesis of new poly.	
学(会 等 名		発表年月日	発表	表 場 所
日本ーサウジア	ラビア合同・	セミナー	平成21年11月9日	Dhahran, S	Saudi Arabia
発表者 名	7		発 表 標	題	
野村琴広他		Tris(pyrazovl)borate	e Ti(IV) complexes containing		New highly
,			For ethylene polymeriza	, range	,J
学:	会 等 名	·	発表年月日	発表	・ 場 所
International Symposium (2009)	on Catalysis a C&FC2009)	nd Fine Chemicals	平成21年12月14日	韓国、	ソウル
			•		
[図書]計(0)件		at the ti		
著 者 名			出版社		
		書 名		発 行 年	総ページ数
 研究成果による産業財 【出 願】 計(C 産業財産権の名称 		・取得状況権利者	産業財産権の種類、番号	出願年月日	国内・外国の
[取 得] 計(0)))件 一 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
産業財産権の名称					