

令和 3 年 5 月 25 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H02021

研究課題名(和文)ポリ(置換メチレン)における多彩な官能基の集積効果を活かした機能性高分子の開発

研究課題名(英文) Development of new polymeric materials based on poly(substituted methylene)s with a variety of densely packed side chain substituents

研究代表者

井原 栄治 (Ihara, Eiji)

愛媛大学・理工学研究科(工学系)・教授

研究者番号：90243592

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：ジアゾ酢酸エステルの重合という研究代表者が独自に開発した高分子合成法により、主鎖のすべての炭素に置換基が結合した、炭素-炭素結合を主鎖骨格とする高分子を合成することができ、この手法により得られる高分子の大きな特徴は、すべての炭素に結合した置換基が高分子主鎖の周囲に高密度に集積することである。本研究では、様々な官能基を置換基として有するジアゾ酢酸エステルを合成して重合し、それらの官能基の集積効果に基づく機能性高分子の合成を試みた。実際に、様々な官能基の集積効果に由来する特徴的な機能性や物性を有する高分子の合成に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

研究代表者が独自に開発したジアゾ酢酸エステルの重合は、既存の重合法では合成が困難な高分子の合成を可能とする新しい高分子合成法として注目されている。この高分子合成法により得られる新しい高分子が工業的に有用な高分子材料として応用できれば、この一連の研究成果を一般社会の発展のために役立てることができる。本研究では、将来の高分子材料としての応用のために必要な基礎研究を実施し、各種の新しい高分子が特徴的な性質を示すことを明らかにすることができた。

研究成果の概要(英文)：We have succeeded in developing polymerization of diazoacetates as a new synthetic method for carbon-carbon main chain polymers, where ester substituents of the monomers are densely packed around the C-C main chain. The structural feature is expected to bring about unique functions and properties for the resulting polymers. In this project, using the polymerization of diazoacetates, we attempted to prepare new C-C main chain polymers with a variety of densely packed substituents and examine their utility as polymeric materials for various applications. As a result, we have confirmed that in many cases the dense packing of the substituents is quite effective for providing the polymers with useful functions and properties as polymeric materials.

研究分野：高分子合成化学

キーワード：ジアゾ酢酸エステル ポリ(置換メチレン) 官能基集積効果 機能性高分子 パラジウム錯体

1. 研究開始当初の背景

炭素-炭素結合を主鎖骨格とする高分子は、学術的にも工業的にも極めて重要である。従来、それらの高分子は専ら炭素-炭素二重結合を有するビニルモノマーの重合(ビニル重合)によって合成されてきたが、最近、その炭素-炭素結合からなる主鎖骨格を、ビニル重合の2炭素ユニットとは異なり、1炭素ユニットから合成する重合法が注目されている。

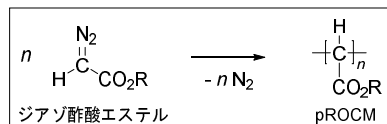
ジアゾ酢酸エステルは、そのC1重合と呼ばれる重合法に用いることのできる最も代表的なモノマーの1種である。このモノマーの脱窒素を伴うC1重合により、主鎖骨格を形成するすべての炭素にアルコキシカルボニル基(エステル)が結合した高分子[ポリ(アルコキシカルボニルメチレン)(pROCM)]が得られる。そして、そのジアゾ酢酸エステルの重合に有効な開始剤系としては、我々が独自に開発してきたPd錯体開始剤系と、オランダのde Bruinらにより開発されたRh錯体開始剤系の2種が存在する。Rh錯体系では数平均分子量(M_n)10万を超えるシンジオタクチックなpROCMが得られるが、溶媒に可溶性ポリマーを与えるモノマーのエステル置換基の構造に制限がある。一方、我々のPd錯体系では M_n が数万程度のアタクチックなポリマーが得られるが、多様なエステル置換基を有するモノマーから、溶媒に可溶性ポリマーを得ることができる。

2. 研究の目的

ジアゾ酢酸エステルのC1重合により得られるpROCMの構造的な特徴は、ポリマー主鎖の周囲にエステル置換基が密に集積することである。同じエステル置換基を有するアルキルアクリレートのビニル重合により得られる主鎖炭素一つおきに無置換のCH₂を有するポリ(アルキルアクリレート)(pRA)と比較すると、その密度は単純に2倍になる。従って、エステル部に様々な官能基を有するジアゾ酢酸エステルの重合により、その官能基が主鎖の周囲に高密度に集積した構造のポリマーを得ることができる(図1)。

様々な官能基を有するジアゾ酢酸エステルの重合により得られるポリマーを用いた、官能基集積効果による機能発現に基づく新しい機能性高分子の開発が本研究の目的である。また、その機能発現には分子量や主鎖の立体構造(tacticity)を制御することが極めて有効であるので、ジアゾ酢酸エステルの重合制御を可能とするPd錯体開始剤系の開発にも取り組むこととした。

ジアゾ酢酸エステルのC1重合



アルキルアクリレートのビニル重合

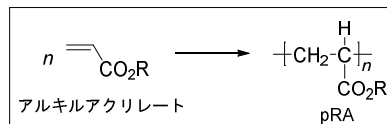


図1. C1重合とビニル重合

3. 研究の方法

(1)官能基集積型機能性高分子の開発

研究計画に従って、光機能性官能基を始めとする様々な置換基を有するジアゾ酢酸エステルを合成し、そのPd錯体開始剤系による重合によりpROCMを得た。並行して、同じエステル置換基を有するアルキルアクリレートを合成し、そのラジカル重合によりpRAを合成した。こうして得られた同じエステル置換基を有するpROCMとpRAの機能や物性を比較することにより、官能基集積効果を明らかにすることを試みた。

(2)精密重合を可能とするPd錯体開始剤系の開発

既に我々は、塩化π-アリルPd(π-allylPdCl)やナフトキノン(nq)を配位子とするPd錯体に、テトラフェニルボラート(NaBPh₄)を組み合わせた開始剤系が、各種のジアゾ酢酸エステルの重合を開始し M_n 数万程度のポリマーを高収率で与えることを明らかにしている。官能基集積型機能性高分子の合成に応用することを念頭に置き、さらに高度な重合制御を可能とするPd錯体開始剤系の開発を試みた。その方法として、配位子に種々の構造的な修飾を施したPd錯体の合成を行い、その重合開始能の調査を行った。

4. 研究成果

(1)光機能性官能基を用いる光機能性高分子の開発

我々は既に、ピレンをエステル置換基として有するジアゾ酢酸エステルの重合により得られるpROCMにおいて、ピレンの集積効果により、対応するpRAに比べてエキシマー形成効率が格段に向上することを明らかにしている。ここでは、その検討をさらに進めて、光機能性官能基としてBODIPYとカルバゾールの両方を有するpROCMのランダム共重合体の合成を試みた。その目的は、カルバゾールを励起した際に、その励起エネルギーが主鎖の周囲を効率良く移動して、BODIPYからの蛍光発光として観測されるようなエネルギー移動系を確立することである。

当初は、BODIPYをエステル部に有するジアゾ酢酸エステルの合成と重合を試みていたが、そのモノマー合成の効率が非常に低かったために断念した。そこで、別ルートとして、図2に示すカルバゾール含有モノマーと、重合後にBODIPYを結合できる置換基を有するモノマーの共

重合を経る経路により、目的の構造を有する pROCM を得ることに成功した。

得られたポリマー中のカルバゾール部位を、BODIPY が励起されない波長で光励起したところ、BODIPY の強い蛍光発光を確認することができた。またその BODIPY の発光に対する励起スペクトルからも、カルバゾールから BODIPY へのエネルギー移動が起きていることを確認した。しかしながら、同様の組成を有する pRA の共重

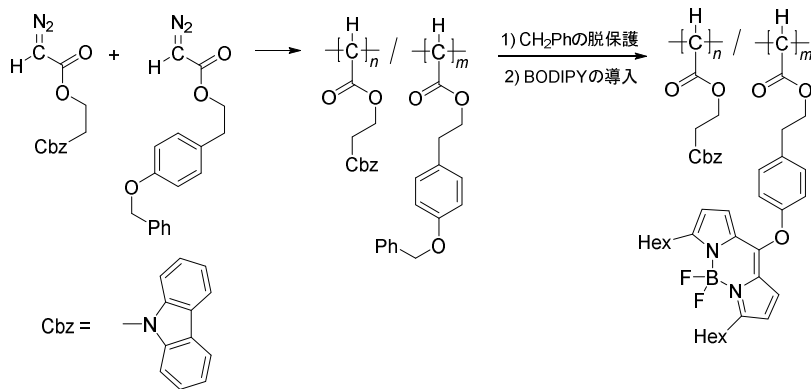


図2. カルバゾールとBODIPYを有するpROCMの合成

合体との比較において、エネルギー移動の量子収率が同程度の値となった。このことは、ランダムコイル状のアタクチックな pROAM では、pRA と比較して官能基間の距離に差がなく、エネルギー移動効率が変わらない結果となったと考えられる。そこで、今後の展開としては、らせん構造をとり官能基間の空間配置が固定されるシンジオタクチックなポリマーを用いて、同様の検討をすることが有効であると考えている。

(2)キラルらせん状 pROCM の合成

これまでに、光学活性なエステル置換基を有するジアゾ酢酸エステルの重合により、キラルらせん状 pROCM の合成を試みてきたが、アタクチックな主鎖構造では局所的な官能基のキラルな空間配置に由来する低い光学活性は確認されたものの、主鎖全体へのキラルらせん構造の誘起は困難であった。

そこで、最近我々が開発に成功した高度にシンジオタクチックな pROCM を与える Pd 錯体開始剤系

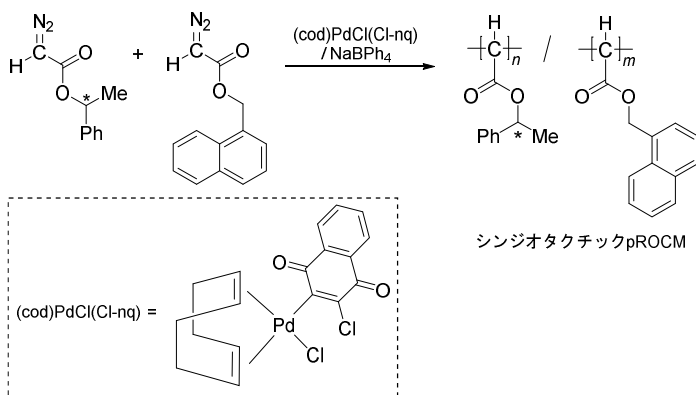


図3. キラルらせん状pROCMの合成

を用いた検討を行った。立体的な高高さによりらせん構造を安定化させるためにナフチル基を有するジアゾ酢酸エステルを用い、このモノマーとキラルらせん構造を誘起するための光学活性なフェネチル基を有するモノマーの共重合を行った。結果として得られた共重合体は、ナフチル基に由来する吸収領域において、CD スペクトルで明確なコットン効果を示すことが確認できた (図3)。

以上の結果は、シンジオタクチックな pROCM が溶液中でも安定ならせん構造をとっており、その巻き方向がキラルな置換基の存在によって制御できることを示している。sp³ 炭素 sp³ 炭素間の結合を主鎖とするポリマーで、溶液中でもキラルらせん構造をとるものは、ポリ(トリチルメタクリレート)を始めとする立体的に高い置換基を有するものに限られている。これに対して、pROCM では、すべての炭素に置換基が結合しているために、主鎖がシンジオタクチックなものは本質的にらせん構造が安定になることを示唆しており、らせん状ポリマーの合成研究に新たな展開をもたらすことが期待できる結果である。

(3)糖を置換基として有するジアゾ酢酸エステルの合成と重合

グルコースのすべての二級水酸基をアセチル基やベンジル基で保護し、一級水酸基にジアゾカルボニル基を結合したモノマーを合成し、Pd 錯体によりその重合を行ったが、M_n が 5000 程度のポリマーしか得ることができなかった。その理由として、グルコースユニットの高高さの影響により、ある程度の重合度に達すると成長反応が阻害されていると推測された。

そこで、グルコースユニットの立体的な影響を抑えて高分子量体の生成が可能となることを期待し、グルコースユニットとジアゾカルボニル基の間に CH₂CH₂CH₂ というスペーサーを導入した。そのスペーサーを導入したベンジル保護型のグルコース含有ジアゾ酢酸エステルの重合を行ったところ、期待通りに高分子量体

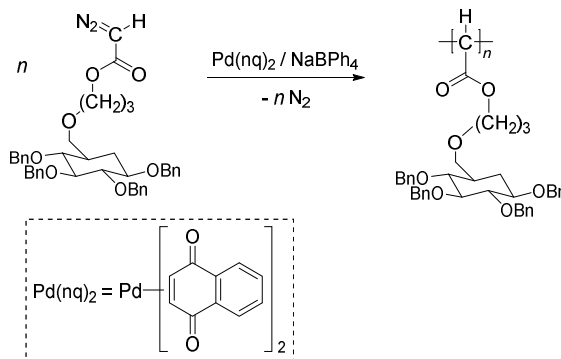


図4. グルコース含有pROCMの合成

を得ることに成功した(図4)。SEC-MALSによる絶対分子量測定では、 M_n が12万に達するポリマーが得られた。このポリマーは主鎖の周囲にグルコースユニットが高密度に集積した新しいタイプの糖含有ポリマーとしての応用が期待できる。

(4) デンドロンをエステル置換基として有するジアゾ酢酸エステルの重合

我々は既に、 π -allylPdCl/NaBPh₄を開始剤とするジアゾ酢酸エステルの重合において、ホスファゼンをエステル部に有するモノマーの重合がリビング的に進行することを見出している。その重合がリビング的に進行する理由は、エステル部の置換基の高高さにより連鎖移動や停止反応が抑制されるためであると考えている。そこで、このリビング重合の一般性を確認するために、高い置換基として、世代の異なるデンドロンを導入したモノマーを合成してその重合挙動を調査した(図5)。

ベンジルエーテル型デンドロンの第0から第2世代(第0世代はジアゾ酢酸ベンジル)のモノマーを合成して π -allylPdCl/NaBPh₄を開始剤とする重合を行ったところ、世代の上昇に伴い、得られるポリマーの分子量分布が狭くなることを確認した。

さらに、デンドロン骨格の周辺部(最外殻Phの3,5位)に t -ブトキシカルボニル基を導入したモノマーを合成し、その重合後に t -ブチルエステルをカルボキシ基へと変換したところ、生成物は水溶性となり、そのカルボキシ基の酸性度は集積効果によって増大するという結果が得られた。剛直な主鎖骨格の周囲にカルボキシ基が集積しているという特徴的な構造を有する新規水溶性高分子の合成を達成した。

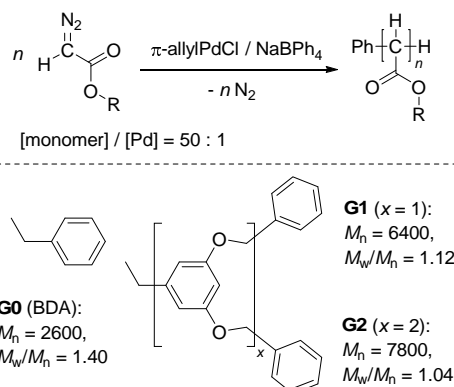


図5. デンドロン含有pROCMの合成

(5) アミド結合を有するアルキル鎖をエステル置換基とするジアゾ酢酸エステルの重合

これまでに、炭素数18の直鎖状アルキル鎖をエステル置換基として有するジアゾ酢酸エステルの重合を行い、得られたポリマーの集積したアルキル鎖が融点に与える影響を調査した。その結果、対応するpRAと比較した融点の上昇は10程度であり、期待した効果は見られなかった。

そこで、側鎖間の相互作用をさらに高める目的で、側鎖の途中にアミド結合の導入を検討することにした。アミド結合の位置とアルキル鎖の全長が異なる各種の置換基を有するモノマーを合成して、その重合によりポリマーを得た(図6)。得られたポリマーの融点をDSCにより測定したところ、側鎖間でのアミド結合間の水素結合の効果により、同程度の鎖長でアミド結合を持たないアルキル鎖を有するポリマーに比べて、融点が格段に上昇し、最高で130程度まで達することが判明した。さらに興味深いことに、同じ鎖長の側鎖で比較すると、アミド結合部が主鎖から離れた位置にあるものほど融点が増した。また、同じ側鎖を有するビニルポリマーとの比較においても、pROCMがかなり高い融点を示した。

この結果は、融点が100以上のpROCM合成の最初の例であり、今後は耐熱性材料等への応用を検討する予定である。

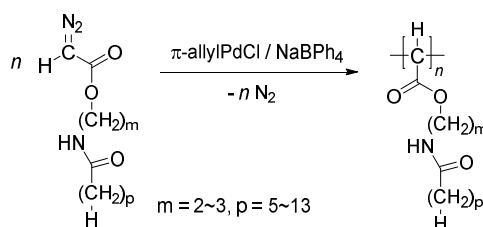


図6. アミド含有アルキル鎖が集積したpROCMの合成

(6) pROCMの主鎖炭素の4級化と、温和な塩基性条件下での主鎖の切断反応

従来、ジアゾ酢酸エステルの重合により得られるpROCMの主鎖炭素は、1つの水素が結合した3級炭素になっており、この水素の代わりに別の置換基を導入して4級化することは困難であった。ジアゾ基が結合した炭素上の水素を別の置換基で置き換えたモノマーの重合は、これまでの開始剤系では進行しない。しかしながら、pROCMの主鎖の一部の炭素に置換基を導入して4級化することができれば、例えば、ポリマー鎖の運動性の低下によるガラス転移温度(T_g)の上昇等が期待でき、高分子材料としての有用性を高める手段となり得る。

ここではその主鎖炭素の4級化の手法として、塩基性条件下でカルボニル基の位に位置する主鎖炭素に結合した水素を引き抜き、その後の求電子剤との反応による置換基の導入を試みた。まず、ジアゾ酢酸ベンジルのポリマーにリチウムジイソプロピルアミド(LDA)とトリメチルシリルクロリド(TMS)を反応させて、モノマーユニットを部分的にケテンシリルアセタール骨格へと変換した。その後、テトラブチルアンモニウムフル

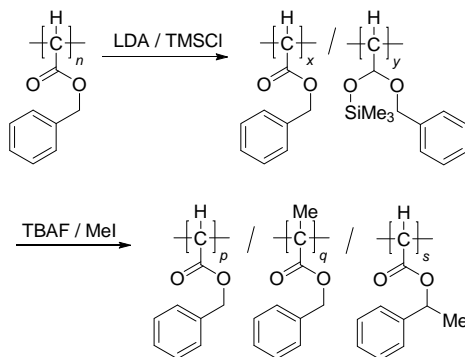


図7. pROCMの主鎖の4級化

オリド(TBAF)と求電子剤としてのヨウ化メチルとの反応によってメチル基の導入を試みた(図7)。その結果、約10%の主鎖炭素にメチル基が導入された。そして、そのメチル基の導入の効果として、導入前に比べて T_g が約20 上昇した。

上記の4級化の変換過程において、pROCMにTBAFのみを反応させることにより、主鎖の炭素-炭素結合が切断されることが判明した。その生成物のMALDI-TOF-MS分析の結果、その分解反応はTBAFによる塩基性条件下における主鎖の水素の引き抜きとそれに続く逆マイケル付加反応によるものであり、生成物の末端は主に、C=C二重結合とエノラートの側鎖エステルへの求核置換反応を経由する環状ケトン構造となっていることを明らかにした(図8)。この結果は、ビニルポリマーとは異なり、pROCMが温和な塩基性条件下で構造の明確なオリゴマーへと容易に分解するという特徴を有していることを示すものであり、環境調和型の高分子材料としての応用が期待できる。

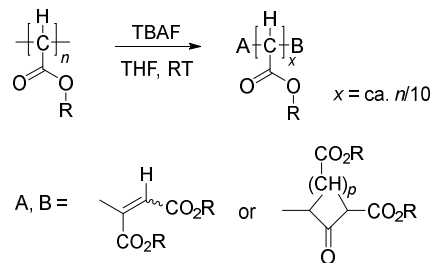


図8. TBAFによるpROCMの主鎖の切断反応

(7)構造の明確なオリゴマーの合成

現状では、pROCMの tacticity を解析する手法が存在せず、その開発が求められている。我々は、構造の明確なオリゴマーの単離と構造解析を行い、それらオリゴマーのNMRスペクトルの解析による、pROCMの tacticity 解析手法の開発に取り組んでいる。

これまではエステル部にメチル、ベンジル基を有するオリゴマーの合成、単離を行ってきたが、それらの結晶性が低く、構造解析に至っていなかった。そこで、ここではピレンを有する4量体の合成、単離を行い、現在その結晶作成を検討している。また、ピレンよりもさらに結晶性の高いオリゴマーを得るために、フルオレンを置換基とするオリゴマーの合成にも着手している(図9)。

これらのオリゴマーは、ピレンやフルオレンの空間配置が厳密に固定された構造をしているため、その空間配置と光物性の関係を明らかにすることと、その知見を基にした光機能性高分子材料の開発への展開が期待できる。

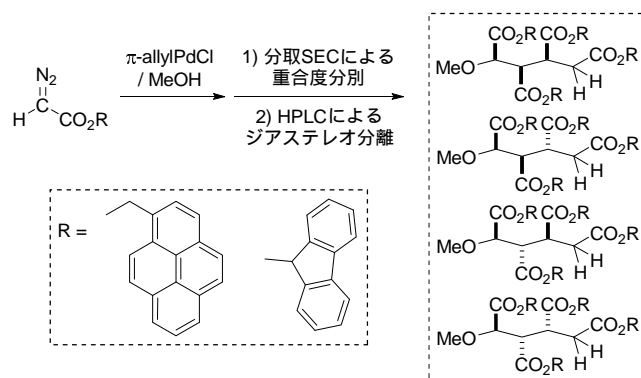


図9. pROCM 4量体ジアステレオマーの合成と単離

(8)新規Pd錯体開始剤系の開発

従来の π -allylPdClを基盤とするものとは異なる開始剤系として、nqを配位子とするPd錯体にNaBPh₄を組み合わせた開始剤系の開発に成功した。2つのnqを配位子とする0価のPd錯体[Pd(nq)₂]にNaBPh₄を反応させた後にジアゾ酢酸エステルを加えると、図10に示す反応機構によりPh-Pd種から重合が開始した生成物が得られた。この開始剤系は、 π -allylPdClを用いる系に比べて得られるポリマーの収率、分子量が共に高いという特徴を有しており、 M_n が5万を超えるポリマーが70%程度の高収率で得られた。

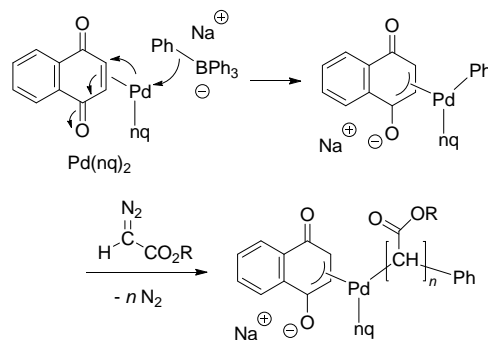


図10. Pd(nq)₂/NaBPh₄によるジアゾ酢酸エステルの重合

さらに、nqの代わりに2,3-ジクロロナフトキノンを用いると、その配位子のCl-C結合のPdに対する酸化的付加が起こり、(cod)PdCl(Cl-nq)が生成した(図11)。この錯体は、NaBPh₄との反応により開始種を生成し、それにより得られるポリマーは主鎖が高度にシンジオタクチックに制御されていることが判明した。Pd錯体開始剤系により、de BruinらのRh錯体開始剤系に匹敵する立体選択的な重合が可能となることを示す重要な研究成果である。

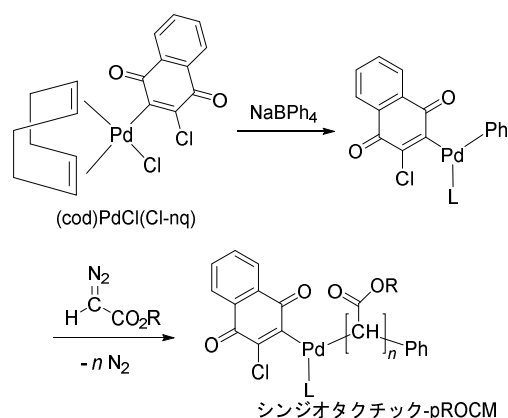


図11. (cod)PdCl(Cl-nq)/NaBPh₄によるジアゾ酢酸エステルの重合

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Shimomoto Hiroaki, Mori Takeshi, Itoh Tomomichi, Ihara Eiji	4. 巻 52
2. 論文標題 Poly(-keto enol ether) Prepared by Three-Component Polycondensation of Bis(diazoketone), Bis(1,3-diketone), and Tetrahydrofuran: Mild Acid-Degradable Polymers To Afford Well-Defined Low Molecular Weight Components	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 5761 ~ 5768
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.9b00653	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 Shimomoto Hiroaki, Ichihara Shohei, Hayashi Hinano, Itoh Tomomichi, Ihara Eiji	4. 巻 52
2. 論文標題 Polymerization of Alkyl Diazoacetates Initiated by Pd(Naphthoquinone)/Borate Systems: Dual Role of Naphthoquinones as Oxidant and Anionic Ligand for Generating Active Pd(II) Species	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 6976 ~ 6987
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.9b00857	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 Shimomoto Hiroaki, Yamada Tomohiro, Itoh Tomomichi, Ihara Eiji	4. 巻 52
2. 論文標題 Carbon-carbon main chain polymer with accumulated oligo(ethylene glycol)-substituted cyclophosphazenes: Study on the LCST-type phase separation of organic-inorganic poly(substituted methylene)s	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 51 ~ 56
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-019-0247-7	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 Shimomoto Hiroaki, Nakajima Moemi, Watanabe Akihiro, Murakami Hirokazu, Itoh Tomomichi, Ihara Eiji	4. 巻 11
2. 論文標題 Effects of solvents, additives, and -allyl ligand structures on the polymerization behavior of diazoacetates initiated by -allylPd complexes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 1774 ~ 1784
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9py01654f	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 Shimomoto Hiroaki, Moriya Taka-aki, Mori Takeshi, Itoh Tomomichi, Kanehashi Shinji, Ogino Kenji, Ihara Eiji	4. 巻 5
2. 論文標題 Single-Component Polycondensation of Bis(alkoxycarbonyldiazomethyl)aromatic Compounds To Afford Poly(arylene vinylene)s with an Alkoxycarbonyl Group on Each Vinylene Carbon Atom	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 4787 ~ 4797
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.9b03408	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 Shimomoto Hiroaki, Hohsaki Ryo, Hiramatsu Daisuke, Itoh Tomomichi, Ihara Eiji	4. 巻 53
2. 論文標題 Pd-Initiated Polymerization of Dendron-Containing Diazoacetates to Afford Dendronized Poly(substituted methylene)s with Narrow Molecular Weight Distribution and Its Application to Synthesis of pH-Responsive Dendronized Polymers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 6369 ~ 6379
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.0c01029	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 Shimomoto Hiroaki, Tsunematsu Shogo, Itoh Tomomichi, Ihara Eiji	4. 巻 12
2. 論文標題 Reactivity of poly(alkoxycarbonylmethylene)s under basic conditions: alkylation of main chain carbon atoms via a ketene silyl acetal-type intermediate and cleavage of the carbon-carbon main chain	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 689 ~ 701
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0PY01486A	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 -

〔学会発表〕 計11件(うち招待講演 4件/うち国際学会 2件)

1. 発表者名 井原栄治
2. 発表標題 炭素 炭素結合を主鎖骨格とするポリマーの新しい合成法: ジアゾ酢酸エステルのC1 重合
3. 学会等名 2019 年度 日本化学会中国四国支部 香川地区化学講演会(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Eiji Ihara
2. 発表標題 Polycondensation of Bis(diazocarbonyl) Compounds
3. 学会等名 Japan Taiwan Bilateral Polymer Symposium 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 下元 浩晃, 井原 栄治
2. 発表標題 Pd錯体を用いたジアゾ酢酸エステルの立体特異性重合の試み: Pd(naphthoquinone)/borate開始剤系による重合と生成ポリ(置換メチレン)の物性調査
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 井原栄治
2. 発表標題 炭素 炭素結合を主鎖骨格とするポリマーの新しい合成法: ジアゾ酢酸エステルのC1 重合
3. 学会等名 19-2高分子学会講演会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Eiji Ihara
2. 発表標題 Pd-initiated C1 Polymerization of Diazoacetates
3. 学会等名 The 3rd Symposium of Metal-Carbene Consortium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 市原 将平、下元 浩晃、伊藤 大道、井原 栄治
2. 発表標題 ナフトキノンないしその誘導体を配位子とするPd 錯体を用いた ジアゾ酢酸エステルの重合
3. 学会等名 第68回高分子年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 青山 純也、下元 浩晃、伊藤 大道、井原 栄治
2. 発表標題 光学活性らせんポリ(置換メチレン)の合成の試み
3. 学会等名 第68回高分子年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森 豪志、下元 浩晃、伊藤 大道、井原 栄治
2. 発表標題 ビス(ジアゾケトン)・ビス(1,3-ジケトン)・テトラヒドロフランの 3 成分縮合重合による酸分解性ポリマーの合成
3. 学会等名 第68回高分子年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 下元 浩晃、宮野 雄斗、松村祐美、伊藤 大道、井原 栄治
2. 発表標題 ナフトキノン系配位子を有するPd錯体を用いたジアゾ酢酸エステルの重合
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 下元 浩晃、恒松 翔吾、伊藤 大道、井原 栄治
2. 発表標題 ポリ(アルコキシカルボニルメチレン)の重合後修飾：主鎖炭素のアルキル化と切断
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 林 緋菜乃、下元 浩晃、伊藤 大道、井原 栄治
2. 発表標題 Pd 錯体を用いたジアゾ酢酸エステル ₂ のC1 重合：N-置換マレイミドを配位子とする新規Pd 錯体の合成と重合活性調査
3. 学会等名 第70回高分子年次大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
研究協力者	下元 浩晃 (Shimomoto Hiroaki)		

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
---------	---------