

令和 4 年 6 月 8 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02761

研究課題名(和文)非重合性ビニル化合物のリビングアニオン付加反応を用いた定序性高分子の精密合成

研究課題名(英文) Synthesis of sequence-regulated polymers by living anionic addition reaction of nonpolymerizable vinyl compounds

研究代表者

石曾根 隆 (Ishizone, Takashi)

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号：60212883

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、アニオンリビングポリマーと、電子供与性や電子求引性の官能基を有する1,1-ジフェニルエチレン誘導体や1,1-ジ(2-ピリジル)エチレンなどの非重合性ビニル化合物のリビングアニオン付加反応を用いて、鎖末端にAB, ABC, ABCDなどのモノマー配列(シーケンス)を制御した構造を有する高分子を合成することに成功した。上記の非重合性ビニル化合物は単独重合を起こさないが、アニオン種と1:1の付加反応を起こして、新たなアニオン種を再生でき、さらに別種のより求電子性の高い非重合性ビニル化合物と反応させることで、連続的にシーケンスを制御できることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

酵素やDNAなどの天然高分子の中には、厳密なモノマー配列(シーケンス)が、生理活性や遺伝に関して極めて重要な役割を果たしている例がある。一方、合成高分子においては、シーケンスを厳密に制御することは未解決の重要な課題として残されている。本研究では、1,1-ジフェニルエチレン誘導体や1,1-ジ(2-ピリジル)エチレンなどの非重合性ビニル化合物のリビングアニオン付加反応を用いて、ポリマー鎖末端にAB二連子, ABC三連子, ABCD四連子などのシーケンスを厳密に導入することに成功した。連鎖重合機構でシーケンスの制御に成功したことは非常に重要であり、本研究の特徴を強く表している。

研究成果の概要(英文)：The anionic living polystyrene was repeatedly reacted with a series of nonpolymerizable vinyl compounds, such as 1,1-diphenylethylene derivatives having electron-donating and electron-withdrawing groups, 1,1-di(2-pyridyl)ethylene, in a sequential fashion to give chain end sequence-regulated polymers. Those resulting polymers possessed AB, ABC, and ABCD regulated sequences at one or two polymer chain end. The nonpolymerizable vinyl compounds did not show the homopolymerizability, but they accepted a 1:1 anionic addition with the nucleophilic anionic species to form new living carbanions derived from those vinyl compounds. The newly formed anions could sequentially react with more electrophilic vinyl compounds in turn to construct the regulated sequences containing various reactive functional groups at the polymer chain ends.

研究分野：高分子合成

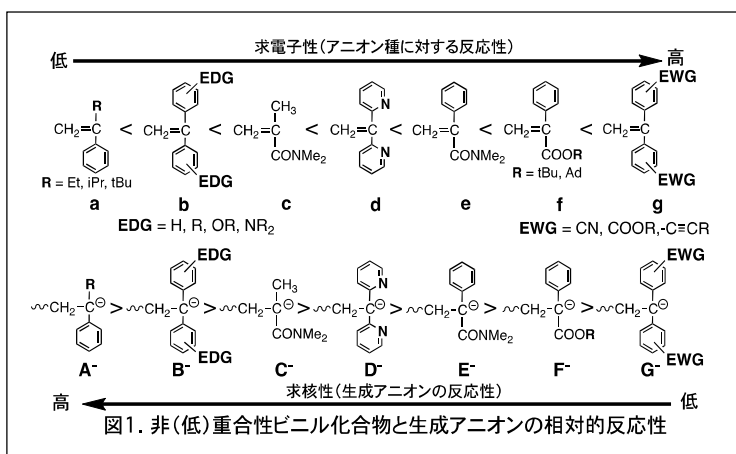
キーワード：高分子合成 定序性高分子リビングアニオン付加反応 非重合性ビニルモノマー 1,1-ジフェニルエチレン

### 1. 研究開始当初の背景

研究開始時において、世界的に合成高分子におけるモノマー配列順序(シーケンス)の制御に関する研究に大きな注目が集まっていた。酵素やDNAなどの天然高分子とは異なり、ビニル系モノマーを基軸とする連鎖重合では単独重合やモノマー間の交差反応などが容易に生じるため、シーケンス制御は困難であるとされていた。Merrifield 樹脂に代表される逐次的な繰り返し固相合成反応により、ポリペプチドやDNA、RNAなどの定序性高分子を人工的に合成した例は多いが、大量合成かつ容易な合成が可能な連鎖重合による合成高分子のモノマー配列制御は重要な課題として残されていた。最近では、いくつかのモノマーをあらかじめ配列させた前駆体化合物をモノマーとして重合する方法や生体を模倣した鑄型重合により、配列制御された高分子が連鎖重合によって得られてきている。しかしながら、合成の手順が煩雑であることや適用可能なモノマー種に制限があること、重合後の高分子反応、化学修飾が必要なことなどが問題点である。また、合成高分子の配列制御に伴う性質や特性の違いに関する知見も未だ十分ではない。それゆえ、シーケンス制御可能な革新的合成方法の開発が強く求められてきたことから本研究に着手した。

### 2. 研究の目的

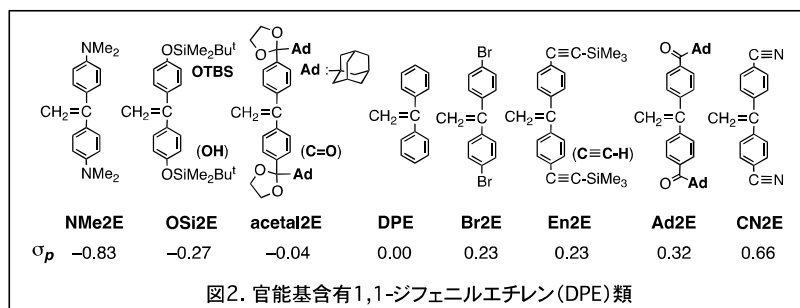
本研究では、単独重合性の極めて低いビニル化合物の連続的なリビングアニオン付加反応を用いて、ポリマー鎖末端においてシーケンスが制御された新規定序性高分子の精密合成を行うことを第一の目的とした。さらに、こうした非重合性ビニル化合物のAA型二量体ジアニオンを合成し、連続して別の非重合性ビニル化合物を添加することで、BAAB、



CBAABC型などの一連の定序性オリゴマージアニオンを合成し、二官能性求電子試薬との重縮合反応によって、定序性高分子の合成を行うことを第二の目的とした。実際に、図1に示した-アルキル置換スチレン類、1,1-ジフェニルエチレン(DPE)類や*N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類、*N,N*-ジアルキル-フェニルアクリルアミド類、-フェニルアクリル酸エステル類などの、-二置換アルケン類(a~g)が、単独重合性を示さず、アニオン種との1:1付加反応(リビングアニオン付加反応)を起こすことを見出してきた。従って、これらの非単独重合性ビニル化合物が、ポリマー鎖アニオンの1:1求核付加反応を受けると、末端官能基化が達成されることになる。1:1付加反応により新たに生成したアニオン種(A~G-)は安定であり、かつ十分な活性を保っていることから、求電子性の増加する順番に、連続して非重合性ビニル化合物への付加反応が進行すれば、望みのシーケンスで鎖末端にモノマーユニットが導入できる。非重合性ビニル化合物のアニオン付加反応は厳密に反応性の順序に進行してABシーケンスだけを生じ、AAなどのホモシーケンスやABAなどの交差シーケンスが副生しないことが特徴である。本研究では、特に一連のDPE類に着目して、電子供与性または電子求引性の官能基を導入することで、その反応性(求電子性と生成アニオンの求核性)を変化させ、その1:1アニオン付加反応を利用することで、鎖末端に様々な官能基を有する鎖末端定序性ポリマーおよび定序性オリゴマーの合成を検討した。

### 3. 研究の方法

リビングアニオン付加反応に関する詳細な知見を得るため、置換基の導入により反応性が推定可能なDPE誘導体に着目し、様々な分子設計を行うとともにその反応性を調査した。具体例として、電子求引性のアシル基を導入した1,1-ビス(4-(1-アダマンチルカルボニル)フェニル)エチレン(Ad2E)およびその環状アセタール保護体(acetal2E)などを示した(図2)。環状アセタール型に官能基変換することで、置換基効果はカルボニル基の電子求引性から電子供与性に大きく変化する。まず、これらの単独重合性を調査するため、



アニオンリビングポリマーと反応を行い、NMR、SEC および MALDI-TOF-MS 測定などにより得られたポリマー、特にその鎖末端構造の解析を行った。そこで得られた知見を基に、非重合性ビニル化合物のホモカップリング反応と引き続くリビングアニオン付加反応を利用して定序性オリゴマーアニオンの合成を行い、さらにその縮合反応を生かした定序性ポリマーの合成についても検討した。

#### 4. 研究成果

まず、安定なリビングポリマーとして知られるアニオンリビングポリスチレンとそれぞれの化合物との反応を行った。その結果、高反応性のカルボニル基を持つ Ad2E や求電子性のピリジン環を持つ 1,1-ビス(2-ピリジル)エチレン(Py2E)では、副反応が起こることが明らかとなった。これに対して、一度リビングポリスチレンと 1,1-ジフェニルエチレン(DPE)との 1:1 反応を行い、求核性を低下させた DPE アニオンを用いた場合には、副反応無く、ポリマーアニオンと Ad2E や Py2E との 1:1 付加反応が定量的に進行し、末端に 1 ユニットのみの導入できることがわかった。DPE アニオンと DPE 誘導体や類縁体である Ad2E や Py2E との反応が進行することを初めて確認することができ、電子求引性のカルボニル基やピリジン環を導入することで DPE-Ad2E や DPE-Py2E の AB 二連子が生成することを確認できた。次に、Ad2E の詳細な求電子性を明らかにするため、種々の DPE 誘導体を用いてアニオン付加反応を行った。DPE 誘導体としては、DPE よりも求電子性が高いエチニル基やシアノ基を導入した DPE 誘導体(En2E および CN2E)を選択した。まず、DPE-En2E-Ad2E となる連続的なアニオン付加反応を検討した。具体的な反応条件としては、カリウムナフタレンを開始剤としてスチレンの重合を THF 中 -78°C で行った後、各 DPE 誘導体を順に添加し、途中で停止すること無く、ワンポットで -78°C でそれぞれ 30 分反応させた。系の色はそれぞれの化合物に特徴的なアニオン色となる濃赤色・青色・濃青色へと順に変化した。反応停止後に得られたポリマーの SEC 曲線は単峰性となっており、その分子量は設計した分子量と良い一致を示していた。また、NMR 測定からはそれぞれに特徴的なピークが観測でき、MALDI-TOF-MS 測定からは、スチレン分子に相当する 104Da のピーク間隔となる 1 シリーズのスペクトルのみが観測された。いずれのピークも両末端に DPE-En2E-Ad2E の ABC 三連子が導入された分子量と良い一致を示していた(図 3)。

さらに Ad2E の反応性を調査するために、求核性の低いエノラートであるメタクリル酸 *tert*-ブチルのリビングポリマーアニオンと Ad2E との反応を行った。その結果、反応は定量的に進行し、鎖末端に二つのカルボニル基を導入できることを見出した。この結果は、電子求引性基であるアシル基の導入により Ad2E が非常に高い求電子性を示すことを示している。その一方で、En2E アニオンと反応が可能な CN2E を用いた場合、反応は進行しなかった。また、逆の反応順となる CN2E アニオンに対して Ad2E を添加した場合も進行は確認できなかった。この結果から、Ad2E は強力な電子求引性であるシアノ基を有する CN2E と同程度の反応性を有していることが示唆された。

続いて、リビングアニオン付加反応を利用して、ジメチルアミノ基(NMe2E)やトリアルコキシシリル基(OSi2E)、ブロモ基(Br2E)などを有する DPE 類の相対的な反応性を確かめた。

結果として、その反応性は Hammett の置換基定数(σ)で予測が付き、一連の DPE 誘導体のビニル基炭素の化学シフトが低磁場シフトするほど、電子密度が低下し、求電子性が增大することが明らかとなった。一方、生成した DPE アニオンの求核性は、同じ電子的な効果によって、逆の順序になることが示され、リビングアニオン付加反応は、DPE 誘導体の求電子性が増加する方向のみに進行することが示された。結果として、NMe2E-OSi2E、OSi2E-En2E、OSiE-Br2E など 9 種類の AB 型二連子、NMe2E-OSi2E-Br2E、NMe2E-OSi2E-CN2E など 6 種類の ABC 型三連子、さらに 1 種類の NMe2E-OSi2E-Br2E-CN2E の ABCD 型四連子を両鎖末端に有するポリスチレンの合成に成功した。

一方、カルボニル基はアセタール基へと変換が可能であり、電子求引性官能基から電子供与的な官能基への極性変換を行い、DPE 骨格のビニル基の反応性を変化させることを試みた。そこで、Ad2E のカルボニル基をアセタールへと変換した acetal2E を新たに合成し、その反応性を調査した。先の Ad2E の反応と同様に、まず acetal2E とリビングポリスチレンアニオンとの反応を行ったところ、副反応なく 1:1 付加反応が定量的に進行していることがわかった。その一方で、生成した acetal2E アニオンと DPE は定量的な 1:1 付加反応が進行しないことも明らかと

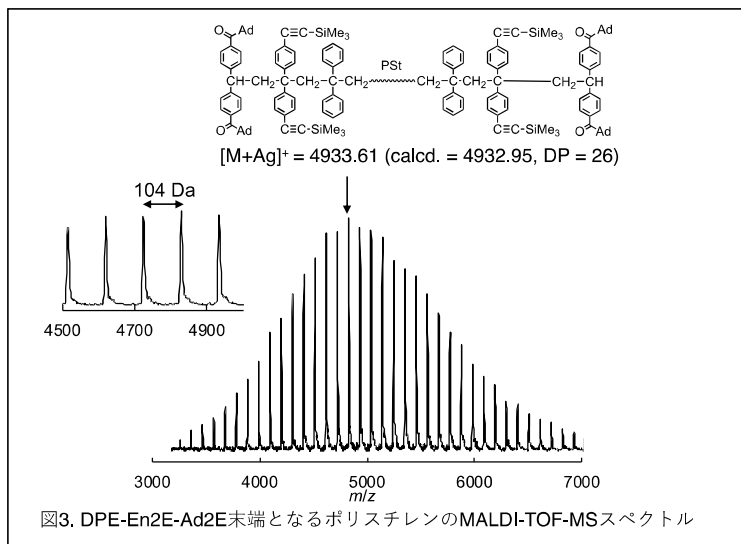


図3. DPE-En2E-Ad2E末端となるポリスチレンのMALDI-TOF-MSスペクトル

なり、Hammett の置換基定数および  $^{13}\text{C}$  NMR より見積もった 炭素の化学シフト値から相対的な反応性を予測できることがわかった。これに対して、acetal2E アニオンに対してより求電子性が高いと考えられる Ad2E と反応させると、反応は迅速かつ定量的に進行し、各種測定により acetal2E-Ad2E の二連子の生成が確認できた。続いて、高分子反応を用いて acetal2E ユニットの脱保護反応を行ったところ、変換反応は定量的に進行し、両鎖末端に Ad2E-Ad2E の AA 二連子を有するポリマーが定量的に得られることがわかった。通常、DPE 誘導体は単独重合性が無いためアニオン種と 1:1 の付加反応が進行するのみで、このような同種ユニットの AA 二連子構造は得られないが、保護-脱保護反応を利用した極性変換により反応性を変化させることで、通常の付加反応からは得られない二連子構造を形成できることを見出した。さらに、En2E および CN2E を用いて、acetal2E-En2E-Ad2E および acetal2E-En2E-CN2E の連続的なアニオン付加反応を行った結果、いずれも定量的に反応が進行し鎖末端 ABC 三連子定序性ポリスチレンが得られることを見出した。これらのポリマーに対しても脱保護反応を行うことにより、Ad2E-En2E-Ad2E および Ad2E-En2E-CN2E となる三連子構造を形成できることを明らかにした。特に前者は、通常の経路では合成が困難とされる ABA 三連子に相当することから、極性変換の方法論の有効性を強く示している。

これまで、Ad2E のカルボニル基はかさ高いアダマンチルケトンの構造であることから反応中は安定であることが示されていた。一方、単離したポリマーのカルボニル基は、求核性の高いリビングポリスチリルリチウムなどは反応が可能であった。実際に Ad2E ユニットの両鎖末端に有する末端官能基化ポリマーを用いてリビングポリスチリルリチウムとの付加反応を行うと、H 型高分子の合成が確認された。ポリスチレンの他に、ポリ 2-ビニルピリジンセグメントも定量的に導入でき、構造の明確な H 型高分子が得られることが明らかとなった。このことから、鎖末端定序性ユニット部位の官能基を設計すれば、多成分のより複雑な構造を有する高分子を合成できる可能性が示唆された。

これらの知見を基に、カリウムナフタレンと DPE 誘導体との反応により、DPE のラジカルアニオンを経由して、そのホモカップリング反応により DPE の AA 二量体ジアニオンを合成した。この構造は、これまでに生成の確認できたポリマー鎖末端の DPE アニオンからポリマー主鎖を取り去った構造に相当する。続いて、その DPE 誘導体二量体ジアニオンに対して、求電子性の向上する順序に他の DPE 誘導体を連続的に添加することにより、DPE-OSi2E-OSi2E-DPE や CN2E-OSi2E-OSi2E-CN2E、CN2E-DPE-DPE-CN2E などの対称型 BAAB 型四量体、CN2E-DPE-OSi2E-OSi2E-DPE-CN2E などの CBAABC 型六量体がほぼ定量的に生成することを見出した。特に六量体が定量的に生成するためには、ホモカップリング、引き続き両末端で四回のリビングアニオン付加反応が選択的に進行する必要がある、これらの反応が定量的に進行することが示唆された。一方、こうしたオリゴマージアニオンの反応停止前に、*p*-ジプロモキシレンなどの二官能性求電子試薬を系に添加すると、アニオン種との間で  $\text{S}_{\text{N}}2$  型の縮合反応が進行し、重量平均分子量 10,000-30,000(g/mol)を持つ BAABR 型または CBAABCR 型の定序性高分子が得られることを見出した。現在は定序性オリゴマージアニオンと 4-クロロメチルスチレンや臭化アリルとの反応で、両分子末端に反応性ビニル基を導入した反応性定序性オリゴマーの合成に成功しており、今後は ADMET 重合や、二官能性チオールとの重付加反応などを検討する予定である。

以上、本研究では申請者が開発したリビングアニオン付加反応を用いることにより、当初の目的である鎖末端定序性高分子と定序性高分子の 1-2 グラムスケールのワンポット合成を達成し、さらにその他にも多くの知見を得ることができた。本研究で得られた基礎的な知見は、より発展的な基礎研究や応用的な開発研究へと展開できることが期待される。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計14件（うち査読付論文 13件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 0件）

|   |                             |
|---|-----------------------------|
| 1. 著者名<br>Hung K. Nguyen, Raita Goseki, Takashi Ishizone, Ken Nakajima  | 4. 巻<br>228                 |
| 2. 論文標題<br>Effect of molecular weight and architecture on nanoscale viscoelastic heterogeneity at the surface of polymer films                        | 5. 発行年<br>2021年             |
| 3. 雑誌名<br>Polymer   | 6. 最初と最後の頁<br>123923-123928 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1016/j.polymer.2021.123923   | 査読の有無<br>有                  |
| オープンアクセス<br>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<br>-                   |
| 1. 著者名<br>Raita Goseki, Shogo Miyai, Satoshi Uchida, Takashi Ishizone   | 4. 巻<br>12                  |
| 2. 論文標題<br>Polymerizability of exomethylene monomers based on adamantyl frameworks  | 5. 発行年<br>2021年             |
| 3. 雑誌名<br>Polym. Chem.  | 6. 最初と最後の頁<br>3602-3611     |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1039/D1PY00500F  | 査読の有無<br>有                  |
| オープンアクセス<br>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<br>-                   |
| 1. 著者名<br>Kazuki Takahata, Naoki Aizawa, Masashi Nagao, Satoshi Uchida, Raita Goseki, Takashi Ishizone  | 4. 巻<br>143                 |
| 2. 論文標題<br>Living Anionic Addition Reaction of 1,1-Diphenylethylene Derivatives: One-Pot Synthesis of ABC-type Chain-End Sequence-Controlled Polymers | 5. 発行年<br>2021年             |
| 3. 雑誌名<br>J. Am. Chem. Soc.   | 6. 最初と最後の頁<br>11296-11301   |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1021/jacs.1c04500  | 査読の有無<br>有                  |
| オープンアクセス<br>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<br>-                   |
| 1. 著者名<br>Raita Goseki, Ayaka Oguri, Yuki Kurishiba, Takashi Ishizone   | 4. 巻<br>54                  |
| 2. 論文標題<br>Selective Anionic Polymerization of 2,5-Divinylthiophene Derivatives   | 5. 発行年<br>2021年             |
| 3. 雑誌名<br>Macromolecules  | 6. 最初と最後の頁<br>8173-8181     |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1021/acs.macromol.1c01331  | 査読の有無<br>有                  |
| オープンアクセス<br>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<br>-                   |

|  |                      |
|--|----------------------|
| 1. 著者名<br>Raita Goseki, Sho Miyao, Satoshi Uchida, Hideaki Yokoyama, Kohzo Ito, Takashi Ishizone   | 4. 巻<br>190          |
| 2. 論文標題<br>Surface characterization of amphiphilic block copolymers possessing polyisoprene and poly[tri(ethylene glycol) methacrylate] segments and the effect of side chain w-function on surface energy | 5. 発行年<br>2020年      |
| 3. 雑誌名<br>Polymer  | 6. 最初と最後の頁<br>122257 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1016/j.polymer.2020.122257  | 査読の有無<br>有           |
| オープンアクセス<br>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<br>-            |

|   |                           |
|---|---------------------------|
| 1. 著者名<br>Satoshi Uchida, Kota Togii, Shogo Miyai, Raita Goseki, Takashi Ishizone                 | 4. 巻<br>53                |
| 2. 論文標題<br>Allylidene monomers: anionically polymerizable 1,1-disubstituted 1,3-diene derivatives | 5. 発行年<br>2020年           |
| 3. 雑誌名<br>Macromolecules  | 6. 最初と最後の頁<br>10107-10116 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1021/acs.macromol.0c02103  | 査読の有無<br>有                |
| オープンアクセス<br>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<br>-                 |

|  |                         |
|--|-------------------------|
| 1. 著者名<br>Raita Goseki, Taro Koizumi, Reina Kurakake, Satoshi Uchida, Takashi Ishizone | 4. 巻<br>54              |
| 2. 論文標題<br>Living Anionic Polymerization of 4-Halostyrenes                             | 5. 発行年<br>2021年         |
| 3. 雑誌名<br>Macromolecules   | 6. 最初と最後の頁<br>1489-1498 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1021/acs.macromol.0c02417                               | 査読の有無<br>有              |
| オープンアクセス<br>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<br>-               |

|  |                     |
|--|---------------------|
| 1. 著者名<br>Yuki Yoneguchi, Hiroaki Kikuchi, Shintaro Nakagawa, Hironori Marubayashi, Takashi Ishizone, Shuichi Nojima, Kazuo Yamaguchi                    | 4. 巻<br>160         |
| 2. 論文標題<br>Combined effects of confinement size and chain-end tethering on the crystallization of poly( $\epsilon$ -caprolactone) chains in nanolamellae | 5. 発行年<br>2019年     |
| 3. 雑誌名<br>Polymer  | 6. 最初と最後の頁<br>73-81 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1016/j.polymer.2018.11.030  | 査読の有無<br>有          |
| オープンアクセス<br>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<br>-           |

|   |                       |
|---|-----------------------|
| 1. 著者名<br>Brian J. Ree, Shingo Kobayashi, Kyuyoung Heo, Taek Joon Lee, Toshifumi Satoh, Takashi Ishizone, Moonhor Ree                   | 4. 巻<br>169           |
| 2. 論文標題<br>Nanoscale film morphology and property characteristics of dielectric polymers bearing monomeric and dimeric adamantane units | 5. 発行年<br>2019年       |
| 3. 雑誌名<br>Polymer   | 6. 最初と最後の頁<br>225-233 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1016/J.polymer.2019.02.053   | 査読の有無<br>有            |
| オープンアクセス<br>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<br>該当する          |

|   |                         |
|---|-------------------------|
| 1. 著者名<br>Kazuki Takahata, Satoshi Uchida, Raita Goseki, Takashi Ishizone   | 4. 巻<br>10              |
| 2. 論文標題<br>Synthesis of chain end acyl-functionalized polymers by living anionic polymerization: versatile precursors for H-shaped polymers | 5. 発行年<br>2019年         |
| 3. 雑誌名<br>Polym. Chem.  | 6. 最初と最後の頁<br>3951-3959 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1039/c9py00642g  | 査読の有無<br>有              |
| オープンアクセス<br>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<br>-               |

|  |                      |
|--|----------------------|
| 1. 著者名<br>Hiroaki Kikuchi, Tomonari Watanabe, Hironori Marubayashi, Takashi Ishizone, Shuichi Nojima, Kazuo Yamaguchi                                    | 4. 巻<br>181          |
| 2. 論文標題<br>Control of crystal orientation of spatially confined PCL homopolymers by cleaving chain-ends of PCL blocks tethered to nanolamella interfaces | 5. 発行年<br>2019年      |
| 3. 雑誌名<br>Polymer  | 6. 最初と最後の頁<br>121786 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1016/j.polymer.2019.121786  | 査読の有無<br>有           |
| オープンアクセス<br>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<br>-            |

|   |                         |
|---|-------------------------|
| 1. 著者名<br>Raita Goseki, Fan Zhang, Kazuki Takahata, Satoshi Uchida and Takashi Ishizone   | 4. 巻<br>10              |
| 2. 論文標題<br>Synthesis of a well-defined alternating copolymer of 1,1-diphenylethylene and tert-butyl dimethylsilyloxymethyl substituted styrene by anionic copolymerization: toward tailored graft copolymers with controlled side chain densities | 5. 発行年<br>2019年         |
| 3. 雑誌名<br>Polym. Chem.  | 6. 最初と最後の頁<br>6413-6422 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1039/c9py01161g  | 査読の有無<br>有              |
| オープンアクセス<br>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<br>-               |

|  |                       |
|--|-----------------------|
| 1. 著者名<br>後関頼太、石曾根隆                    | 4. 巻<br>56            |
| 2. 論文標題<br>リビングアニオン重合法を用いた特殊構造高分子の精密合成 | 5. 発行年<br>2019年       |
| 3. 雑誌名<br>材料の科学と工学                     | 6. 最初と最後の頁<br>142-145 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>なし         | 査読の有無<br>有            |
| オープンアクセス<br>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<br>-             |

|  |                     |
|--|---------------------|
| 1. 著者名<br>石曾根隆、後関頼太                    | 4. 巻<br>68          |
| 2. 論文標題<br>リビングアニオン重合～新規モノマーの開拓        | 5. 発行年<br>2019年     |
| 3. 雑誌名<br>高分子                          | 6. 最初と最後の頁<br>77-82 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>なし         | 査読の有無<br>無          |
| オープンアクセス<br>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<br>-           |

〔学会発表〕 計18件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 5件)

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>後関 頼太, Kim Hamin, 板谷 義人, 石曾根 隆  |
| 2. 発表標題<br>反応性に立脚したモノマー設計による(自己)交互性ポリマーの合成 |
| 3. 学会等名<br>第70回高分子討論会                      |
| 4. 発表年<br>2021年                            |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>板谷 義人, Kim Hamin, 後関 頼 太, 石曾根 隆   |
| 2. 発表標題<br>反応性が異なる2つのビニル基を有する二官能性モノマーの自己交互重合 |
| 3. 学会等名<br>第70回高分子討論会                        |
| 4. 発表年<br>2021年                              |



|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Kim Hamin, 後関 頼太, 石曾根 隆          |
| 2. 発表標題<br>1-(4-ビニルフェニル)-1-フェニルエチレン類の自己交互重合 |
| 3. 学会等名<br>第70回高分子討論会                       |
| 4. 発表年<br>2021年                             |

|                                    |
|------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>栗芝 裕享, 後関 頼太, 石曾根 隆     |
| 2. 発表標題<br>2-イソプロペニルチオフェン類のアニオン重合性 |
| 3. 学会等名<br>第70回高分子討論会              |
| 4. 発表年<br>2021年                    |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>高畑 和津樹, 後関 頼太, 石曾根 隆           |
| 2. 発表標題<br>リビングアニオン付加反応を用いた定序性高分子のワンポット合成 |
| 3. 学会等名<br>第70回高分子討論会                     |
| 4. 発表年<br>2021年                           |

|                                      |
|--------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>福井 文菜, 後関 頼太, 石曾根 隆       |
| 2. 発表標題<br>6-フェニル-1,2-ベンゾフルベンのアニオン重合 |
| 3. 学会等名<br>第70回高分子討論会                |
| 4. 発表年<br>2021年                      |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>井上 裕貴, 後関 頼太, 石曾根 隆             |
| 2. 発表標題<br>含窒素複素環構造を有する(メタ)アクリルアミド類のアニオン重合 |
| 3. 学会等名<br>第70回高分子討論会                      |
| 4. 発表年<br>2021年                            |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Kazuki Takahata, Raita Goseki, Takashi Ishizone   |
| 2. 発表標題<br>Synthesis of chain-end sequence-controlled polymers by living anionic addition reaction of 1,1-diphenylethylene derivatives |
| 3. 学会等名<br>2022 Japan-Taiwan Bilateral Polymer Symposium (JTBPS2022) (招待講演) (国際学会)   |
| 4. 発表年<br>2021年  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>石橋 滯, 後関 頼太, 石曾根 隆          |
| 2. 発表標題<br>2,6-位に置換基を有するスチレン誘導体のアニオン重合 |
| 3. 学会等名<br>第69回高分子討論会                  |
| 4. 発表年<br>2020年                        |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>宮田 叶, 高畑 和津樹, 後関 頼太, 石曾根 隆         |
| 2. 発表標題<br>パラ位に1,3-ジオキサラン骨格を有するスチレン誘導体のアニオン重合 |
| 3. 学会等名<br>第69回高分子討論会                         |
| 4. 発表年<br>2020年                               |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Hamin Kim, Takashi Ishizone, Raita Goseki                             |
| 2. 発表標題<br>Anionic polymerization behavior of 1-(4-vinylphenyl)-1-phenylethylene |
| 3. 学会等名<br>第69回高分子討論会  |
| 4. 発表年<br>2020年  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>後関 頼太, 町田 和規, 石曾根 隆         |
| 2. 発表標題<br>鎖末端または鎖中心に発光性分子を有する高分子の精密合成 |
| 3. 学会等名<br>第69回高分子討論会                  |
| 4. 発表年<br>2020年                        |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>高畑 和津樹, 後関 頼太, 石曾根 隆             |
| 2. 発表標題<br>リビングアニオン付加反応によるABCD型鎖末端定序性高分子の合成 |
| 3. 学会等名<br>第69回高分子討論会                       |
| 4. 発表年<br>2020年                             |

|                                       |
|---------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>宮田 智衆, 後関 頼太, 石曾根 隆, 陣内 浩司 |
| 2. 発表標題<br>原子分解能電子顕微鏡による高分子鎖局所形態の解析   |
| 3. 学会等名<br>第69回高分子討論会                 |
| 4. 発表年<br>2020年                       |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Takashi Ishizone  |
| 2. 発表標題<br>Anionic polymerization of monomers possessing adamantyl groups    |
| 3. 学会等名<br>Korea-Japan Joint Symposium on Polymer Science 2019 (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年<br>2019年  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Takashi Ishizone  |
| 2. 発表標題<br>Anionic polymerization of 4-acylstyrene derivatives                         |
| 3. 学会等名<br>IUPAC INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON IONIC POLYMERIZATION-IP ' 19 (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年<br>2019年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Takashi Ishizone, Raita Goseki   |
| 2. 発表標題<br>Anionic Polymerization of 4-Acylstyrene Derivatives                              |
| 3. 学会等名<br>Federation of Asian Polymer Societies (FAPS 2019) Polymer Congress (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年<br>2019年   |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Takashi Ishizone   |
| 2. 発表標題<br>Anionic polymerization of monomers carrying adamantyl groups |
| 3. 学会等名<br>The 16th Pacific Polymer Conference (PPC2019) (招待講演) (国際学会)  |
| 4. 発表年<br>2019年   |

〔図書〕 計1件

|                                 |                 |
|---------------------------------|-----------------|
| 1. 著者名<br>後関頼太、石曾根隆（分担）         | 4. 発行年<br>2021年 |
| 2. 出版社<br>（株）技術情報協会             | 5. 総ページ数<br>9   |
| 3. 書名<br>水と機能性ポリマーに関する材料設計、最新応用 |                 |

〔産業財産権〕

〔その他〕

|   |
|---|
| 石曾根研究室<br><a href="http://www.ishizone-cap.mac.titech.ac.jp/">http://www.ishizone-cap.mac.titech.ac.jp/</a> |
|---|

6. 研究組織

|                   | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号)                     | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号)              | 備考                        |
|-------------------|---|------------------------------------|---------------------------|
| 研究<br>分<br>担<br>者 | 後関 頼太<br><br>(Goseki Raita)<br><br>(20592215) | 工学院大学・先進工学部・准教授<br><br><br>(32613) | 2021年3月末までは東京工業大学物質理工学院所属 |

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 |
|---------|---------|