

令和 4 年 6 月 24 日現在

機関番号：12301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05578

研究課題名（和文）Petasis反応の高分子合成を指向した再設計とポリ（ α -アミノ酸）合成法の開発

研究課題名（英文）Redesign of the Petasis reaction aiming facile polymeric amino acid synthesis

研究代表者

覚知 亮平（Kakuchi, Ryohei）

群馬大学・大学院理工学府・助教

研究者番号：00743816

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、芳香族ボロン酸、アミン、グリオキシル酸間の3成分反応であるPetasis反応（Petasis-3CR）を最適化し、高分子合成への適用を目指した。Petasis-3CRは、ボロン酸の保護体を用いることで、ボロン酸を用いたポリマーの合成的な制限を回避することが可能になった。この素反応の改良により、Petasis-3CRは高分子合成との親和性が高まり、従来合成が困難であったポリ（ α -アミノ酸）を多様性志向的に合成することが可能となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、従来合成が困難であったポリ（ α -アミノ酸）を多様性志向的に合成することを可能とした。ポリ（ α -アミノ酸）はその化学構造から、例えばアンチファウリング材料や有機触媒といった様々な材料分野への展開が期待される。

研究成果の概要（英文）：In the research, we aimed at optimizing and re-designing the Petasis three-component reaction (Petasis-3CR). The original Petasis-3CR refers to the reaction between aromatic boronic acids, amines, and glyoxylic acids. This research focused on the feasible optimization of the Petasis-3CR so that its integration with polymer synthesis will be enabled. For this, we have employed protected boronic acids to bypass the synthetic limitations arising from the polymers bearing boronic acids. Building on the modification we achieved in this work, the Petasis-3CR is allowed to be integrated with polymer synthesis, thereby providing poly (α -amino acids).

研究分野：高分子化学

キーワード：多成分連結反応 高分子反応 アミノ酸

1. 研究開始当初の背景

α -アミノ酸は生体のみならず合成化学における最も重要な基本要素であり、ペプチドのモノマー単位となる一方、双性 α -アミノ酸そのものをモノマー単位とする高分子の合成は通常困難を極める。しかしながら、双性 α -アミノ酸を高分子化可能であれば、様々な機能性の付与が可能になると考えられる。例えば、高分子状双性イオンはその化学的な特徴により、生体内でペプチドなどと相互作用を行わないことがすでによく知られている。さらに α -アミノ酸は、アミノ基によるカルボニル基の活性化ならびにカルボン酸による求電子的補助を通じた有機触媒能を発現する事が報告されている。従って、高分子状双性 α -アミノ酸の合成により、例えば生体環境下で利用可能な高分子有機触媒へと繋がりを。しかし、 α -アミノ酸は構造的に単純でありながら、その合成法は限られている。このように、ペプチドではなく真に“ポリ α -アミノ酸”と表記しうる高分子の合成は困難を極めているのが実情であった。

2. 研究の目的

α -アミノ酸合成の歴史は、1850年代に発見された Strecker 反応がその源流となる。Strecker 型アミノ酸合成は、アミン、アルデヒド(もしくはケトン)、シアン化物間の三成分連結反応、および続く強酸下でのニトリル基の加水分解反応を伴う。Strecker 反応を高分子合成へと展開するにはシアン化物や強酸の利用が実際的な制限となり、現実的ではない。 α -アミノ酸合成において、Strecker 反応が独占的な地位を占めている。一方最近になり、シアン化物を用いず、かつ一段階で α -アミノ酸を供しうる反応が発見された。1997年に、Petasisらは芳香族ボロン酸、グリオキシル酸、アミン間の三成分連結反応(Petasis-3CR)により、対応する α -アミノ酸が合成可能であることを報告した(JACS, 1997, 119, 2, 445-446)。本法は、全ての反応基質の取り扱いが容易であり、さらに低毒性であることから、 α -アミノ酸合成において魅力的な反応である。以上を考慮するに、Petasis-3CRを活用した高分子合成は、高分子状双性 α -アミノ酸の合成にとって有力な合成手段となりうる。ところで、Petasis-3CRは繰り返しになるが芳香族ボロン酸、 α -オキシアルデヒド、アミン間の三成分縮合反応を指す。ここで高分子合成への展開を指向するにあたり、有機ボロン酸の性質が合成的な制限となりうる。有機ボロン酸は通常、単量体と環化三量体との化学平衡にある。これは、以下の二点において高分子合成における大きな制限となる。はじめに、化学量論性の欠如により、重縮合反応への展開が事実上制限される。これは、重縮合反応にはモノマー間の厳密な化学量論性が必須なためである。つづいて、環化三量化によるボロン酸の架橋反応が上げられる。高分子にボロン酸を導入した場合には、ボロン酸が求核剤のみならず架橋剤として働くことが報告されている。以上、本研究では、1) 高分子合成を目指した Petasis-3CR の再設計ならびに 2) 改良 Petasis-3CR による新規高分子合成の開拓を目標とした。

3. 研究の方法

<実験項>

本実験では、以下に示す試薬及び測定機器を用いて研究を行った。2,2'-Azobis(isobutyronitrile) (AIBN)は、富士フィルム和光純薬株式会社から購入し、MeOHを溶媒とした再結晶により精製したものを使用した。その他の反応試薬及び反応溶媒は市販品を用いた。 $^1\text{H NMR}$ 測定はブルカーバイオスピン(株)製 AVANCE III HD 500 MHzを用いて行った。 $^1\text{H NMR}$ スペクトルは内部標準試料としてテトラメチルシラン(0 ppm)もしくは溶媒そのものを用いた。サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)測定はウォーターズ(株)製 e2695 セパレーションモジュールに二つのカラム(7.8×300 mm Styragel column HR 4E および 5E)を装着して、LiCl (10 mmol \cdot L $^{-1}$)を含む DMF で温度 40 $^{\circ}$ C、流速 1.0 mL \cdot min $^{-1}$ で測定を行った。SEC 測定結果は、標準試料として Poly(Styrene)を校正試料に用い、解析した。FT-IR 測定は、アジレント・テクノロジー(株)製 Cary630 FT-IR を使用した。TG-DTA 測定はセイコーインスツルメンツ(株)製 TG/DTA 6200 を用いて行った。カラムクロマトグラフィー精製は山善(株)製 EPCLC AI-580S を用いた。

<合成法>

1. 改良 Petasis-3CR のモデル反応

一般的な手順を以下に示す。フェニルボロン酸 MIDA エステル(58.3 mg, 0.25 mmol)およびジベンジルアミン(49.3 mg, 0.25 mmol)を DMSO- d_6 (0.4 mL)に溶解し、得られた溶液にグリオキシル酸一水和物(46 mg, 0.50 mmol)、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド五水和物(22.7 mg, 0.13 mmol)を加え、反応溶液を 80 $^{\circ}$ C で 18 時間攪拌した。反応終了後、反応溶液の $^1\text{H NMR}$ 測定を行い、反応転化率を決定した。

2. 4-vinylphenyl MIDA boronic ester (St-BMIDA)の合成

空のナスフラスコに 4-ビニルフェニルボロン酸(296 mg, 2.00 mmol)、*N*-メチルイミノ二酢酸(294 mg, 2.00 mmol)、ジブチルヒドロキシトルエン(BHT)(4.40 mg, 0.02 mmol)を加えた。トルエン

(36 mL)およびDMSO(4 mL)を加え、17時間加熱還流を行った。反応終了後、反応溶液を酢酸エチルで抽出し有機層を回収した。粗生成物をカラムクロマトグラフィーによって精製し、目的の白色固体を得た。

収率: 441 mg (85.1%) $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 7.56–7.33 (m, 4H), 6.75 (dd, $J = 17.7, 10.9$ Hz, 1H), 5.86 (d, $J = 17.7$ Hz, 1H), 5.28 (d, $J = 10.9$ Hz, 1H), 4.33 (d, $J = 17.2$ Hz, 2H), and 4.11 (d, $J = 17.2$ Hz, 2H), 2.50 (s, 3H).

3. poly (4-vinylphenyl MIDA boronic ester) (PSt-BMIDA)の合成

St-BMIDA (129 mg, 0.50 mmol)およびAIBN (0.82 mg, 5 μmol)をDMSO (0.50 mL)に溶解し、得られた溶液をアルゴン雰囲気下、室温で15分間脱気した。DMSO溶液を脱気した後、反応溶液を80 °Cで20時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を室温まで冷却し、ポリマー溶液をMeOHまたはTHFに注ぎ、目的のポリマー(PSt-BMIDA)を白色固体として得た。

収率: 127 mg (98.4%) SEC (DMF): 119 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, $D = 1.5$

4. PSt-BMIDA に対する改良 Petasis-3CR

PSt-BMIDA(518 mg, 2.00 mmol)、ジベンジルアミン(1.18 g, 6.00 mmol)をDMSO(2.0 mL)に溶解し、得られた溶液にグリオキシル酸一水和物(552 mg, 6.00 mmol)、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド五水和物(TMAOH \cdot 5H₂O)(181 mg, 1.00 mmol)を加え、反応溶液を80 °Cで18時間攪拌した。反応終了後、室温まで冷却し、THF/MeOH 混合溶液を加えて溶解したポリマー溶液をメタノールに注ぎ、白色の固体を得た。

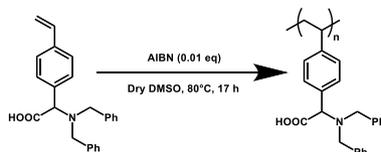
収率: 481 mg (73.1%)

5. モデルモノマー2-(dibenzylamine)-2-(4-vinylphenyl)acetic acid(St-AA)の合成

4-ビニルフェニルボロン酸(104 mg, 0.70 mmol)、ジベンジルアミン(138 mg, 0.70 mmol)をTHF(1.00 mL)に溶解し、得られた溶液にグリオキシル酸一水和物(64.4 mg, 0.70 mmol)を加え、反応溶液を50 °Cで17時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を酢酸エチルで抽出し有機層を回収した。回収した有機層を減圧乾燥することで透明な粘ちよう固体を得た。モノマーの純度が十分に高いことから、さらなる精製を経ずに次の重合反応に利用した。

収率: 248 mg (99.2%) $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 7.54–7.18 (m, 14H), 6.72 (dd, $J = 17.7, 11.0$ Hz, 1H), 5.83 (d, $J = 17.7$ Hz, 1H), 5.26 (d, $J = 11.0$ Hz, 1H), 4.36 (s, 1H), 3.75 (d, $J = 14.2$ Hz, 2H), and 3.60 (d, $J = 14.1$ Hz, 2H).

6.モデルポリマー(PSt-AA)の合成



St-AA(248 mg, 0.7 mmol)およびAIBN(1.2 mg, 7 μmol)を無水DMSO(0.7 mL)に溶解し、得られた溶液をアルゴン雰囲気下、室温で15分間脱気した。DMSO溶液を脱気した後、反応溶液を80 °Cで17時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を室温まで冷却し、ポリマー溶液をメタノールに注いで、目的のポリマーPSt-AAを白色固体として得た。

収率: 65.4 mg (26.2%)

4. 研究成果

4-1. Petasis-3CR の高分子合成を志向した改良

本研究では数あるボロン酸の保護体の中で、ボロン酸 *N*-methyliminodiacetic acid(MIDA)エステルを反応基質として採用した。これは、ボロン酸 MIDA エステルの合成が容易であり、図1に示すように温和な塩基性条件下でボロン酸を徐放するためである。また、ボロン酸 MIDA エステルはごく最近、ラジカル重合条件を許容することが明らかになっており、本研究に最適であると判断した。

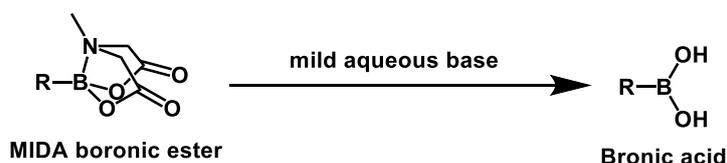


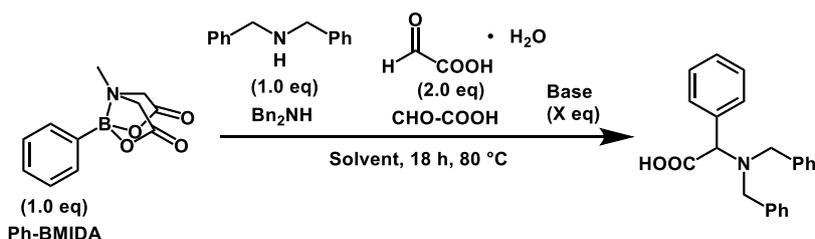
図1. MIDA ボロン酸エステルの脱保護反応

上述のように、本研究では Petasis-3CR の高分子合成における制限を回避するため、Petasis-3CR の最適化に取り組み、ボロン酸 MIDA エステルを反応基質に用いた改良 Petasis-3CR を設計した (表 1)。具体的には、フェニルボロン酸 MIDA エステル (Ph-BMIDA)、ジベンジルアミン (Bn_2NH)、およびグリオキシル酸 (CHO-COOH) を反応基質として、様々な条件下で改良 Petasis-3CR を行った (Table 1)。本反応は反応温度を 80°C 、反応時間を 18 時間に固定した。反応結果は $^1\text{H NMR}$ 測定によって反応転化率を見積もった。はじめに、 NaOH を塩基として、反応試薬の当量比を $[\text{Ph-BMIDA}]_0/[\text{Bn}_2\text{NH}]_0/[\text{CHO-COOH}]_0/[\text{NaOH}]_0 = 1/1/2/3$ に設定して反応を行ったところ、反応転化率 65% で目的の α -アミノ酸が得られた (Entry 1, Table 1)。次に、塩基として LiOH 、 CsOH を用い、改良 Petasis-3CR における塩基成分の影響を検討した (Entry 2, 3, Table 1)。この結果、 LiOH および CsOH の存在下では改良 Petasis-3CR は進行しなかった。従って、塩基の溶解度が改良 Petasis-3CR の反応性に大きな影響を与えているが推察された。このため、塩基成分をアルカリ金属塩から有機塩基に変更して改良 Petasis-3CR を行った (Entry 4~8, Table 1)。有機塩基としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAOH) を用い、反応条件を $[\text{Ph-BMIDA}]_0/[\text{Bn}_2\text{NH}]_0/[\text{CHO-COOH}]_0/[\text{TMAOH}]_0 = 1/1/2/3$ に設定した。しかしながら、仮説とは対照的に、反応は進行しなかった (Entry 4, Table 1)。この結果から、過剰量の水酸化物イオンが改良 Petasis-3CR の進行を妨げた可能性が示唆された。これは、Petasis-3CR ではカルボキシラートが配位したボロネートが本反応の重要な求核種であることが想定されており、過剰量の水酸化物イオンの存在がこの中間体形成を阻害すると推察されたためである。ところで、Entry 1 では過剰量の NaOH を用いて反応が進行している。これは添加した NaOH の一部分のみが溶解して塩基成分として機能したためだと考えられる。上記を考慮し、塩基の当量を減らして改良 Petasis-3CR を行った。当量比を $[\text{Ph-BMIDA}]_0/[\text{Bn}_2\text{NH}]_0/[\text{CHO-COOH}]_0/[\text{TMAOH}]_0 = 1/1/2/0.5$ に設定したところ、62.4% の転化率で目的の α -アミノ酸が得られた (Entry 5, Table 1)。さらに、改良 Petasis-3CR における溶媒の影響についても検討し、溶媒として $\text{DMSO-}d_6/\text{D}_2\text{O}(1:1)$ の混合溶媒を用いた条件で最も高い転化率で目的物が得られた (Entry 8, Table 1)。以上より、Entry 8 の条件が改良 Petasis-3CR における最適条件であることが明らかになった。

Entry 8 の反応条件で実行された改良 Petasis-3CR の生成物と原料である Ph-BMIDA および Bn_2NH の $^1\text{H NMR}$ 測定を行ったところ、生成物の $^1\text{H NMR}$ スペクトルにおいて原料に由来するピークが消失し、 α -アミノ酸のメチンプロトンに由来するピークが出現したことから、最適化された改良 Petasis-3CR は円滑に進行したことが確認された。さらに、最適条件下における改良 Petasis-3CR の反応時間と反応転化率の関係を調査したところ、改良 Petasis-3CR は急速に進行し、反応開始からわずか 15 分で反応転化率は 61.3% に達した。

以上の結果から、Ph-BMIDA、 Bn_2NH 、 CHO-COOH 間の改良 Petasis-3CR の設計および最適化に成功し、ボロン酸 MIDA エステルが Petasis-3CR の反応基質として機能することが初めて明らかになった。

表 1. Ph-BMIDA, Bn_2NH , CHO-COOH を反応基質とした改良 Petasis-3CR.



Entry	Solvent	$[\text{Ph-BMIDA}]_0$ [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$]	Base	X (eq.)	Conv. (%) ^{a)}
1	$\text{DMSO-}d_6$	0.63	NaOH	3.0	65.0
2	$\text{DMSO-}d_6$	0.63	LiOH	3.0	n.d. ^{b)}
3	$\text{DMSO-}d_6$	0.63	CsOH	3.0	n.d. ^{b)}
4	$\text{DMSO-}d_6$	0.63	TMAOH ^{c)}	3.0	n.d. ^{b)}
5	$\text{DMSO-}d_6$	0.63	TMAOH ^{c)}	0.5	62.4
6	$\text{DMSO-}d_6/\text{D}_2\text{O}$ (3:1)	0.63	TMAOH ^{c)}	0.5	73.5
7	$\text{DMSO-}d_6/\text{D}_2\text{O}$ (3:1)	1.25	TMAOH ^{c)}	0.5	78.1
8	$\text{DMSO-}d_6/\text{D}_2\text{O}$ (1:1)	1.25	TMAOH ^{c)}	0.5	91.3

^{a)} Ph-BMIDA の転化率は $^1\text{H NMR}$ 測定により行った ^{b)} Ph-BMIDA の分解は観測されたが、 α -アミノ酸の生成は確認されなかった ^{c)} 5 水和物 ($\text{TMAOH}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) を用いた

4-2.改良 Petasis-3CR による高分子状 α -アミノ酸の合成

上記の通り、反応基質としてボロン酸 MIDA エステルを用いた改良 Petasis-3CR の設計に成功した。続いて、改良 Petasis-3CR が高分子合成においても同様に有効か検証するために、分子内にボロン酸 MIDA エステルを有する高分子の合成を行った。具体的には、モノマーとして 4-ビニルフェニルボロン酸 MIDA エステル(St-BMIDA)を用いて、DMSO 中、80 °C で 2,2'-Azobis(isobutyronitrile) (AIBN)を開始剤としたラジカル重合によって、poly(4-vinylphenyl MIDA boronic ester)(PSt-BMIDA)を合成した。反応終了後、 $^1\text{H NMR}$ 測定によって 95%を超える反応転化率で目的の PSt-BMIDA が得られたことが明らかになった。得られた PSt-BMIDA は DMSO、DMF などの有機溶媒に可溶であり、架橋反応が効果的に抑制されていることが示された。これは、ボロン酸を含んだポリマーとは対象的であり、ボロン酸 MIDA エステルの高分子化学における有用性を示す結果となった。

次に、改良 Petasis-3CR を高分子修飾反応に応用することで高分子状 α -アミノ酸の合成を行った。具体的には、PSt-BMIDA に対して TMAOH を塩基として、ジベンジルアミン、グリオキシル酸を反応基質とした改良 Petasis-3CR による高分子修飾(Petasis-PMR)を行った。上述した様に、改良 Petasis-3CR の最適条件では、反応試薬の当量比を $[\text{Ph-BMIDA}]_0/[\text{Bn}_2\text{NH}]_0/[\text{CHO-COOH}]_0/[\text{TMAOH}]_0 = 1/1/2/0.5$ とし、溶媒として DMSO/水(1:1)の混合溶媒を用いている。しかしながら、高分子合成において多くの場合、水は合成上の問題を引き起こす。そのため、Petasis-PMR では溶媒として DMSO を用いた。また、高分子反応は低分子の反応に比べて分子の動きが抑制されることで、反応性が減少する傾向にある。そのため、Petasis-PMR ではジベンジルアミン、グリオキシル酸を過剰量の 3 当量用いて反応を行った。以上より、PSt-BMIDA に対して、DMSO を溶媒として反応試薬の当量比を $[\text{PSt-BMIDA}]_0/[\text{Bn}_2\text{NH}]_0/[\text{CHO-COOH}]_0/[\text{TMAOH}]_0 = 1/3/3/0.5$ に設定して Petasis-PMR を行った(図 2)。

Petasis-PMR 前後のポリマーの FT-IR スペクトル測定により反応を評価した。反応後のポリマーの FT-IR スペクトルにおいて、1680~1820 cm^{-1} 付近の MIDA エステルに由来するピークが消失し、1700 cm^{-1} 付近のカルボン酸に由来するピークが出現したことが確認された。この結果から、Petasis-PMR によって高分子上のボロン酸 MIDA エステルがカルボン酸に変換されたことが示唆された。また、同様に Petasis-PMR 前後のポリマーの $^1\text{H NMR}$ スペクトル測定による反応評価も行った。Petasis-PMR 後のポリマーの $^1\text{H NMR}$ スペクトルにおいて 3.7~4.4 ppm の MIDA エステルに由来するピークが完全に消失し、 α -アミノ酸のメチンプロトンに由来する特徴的なピークが 4.6 ppm に、さらにジベンジルアミン骨格に由来するピークが 3.6~4.3 ppm に出現した。以上の結果から、Petasis-PMR は円滑に進行し目的の高分子状 α -アミノ酸(Poly-1)が定量的に得られたことが明らかになった。さらに Petasis-PMR 前後のポリマーについて TG-DTA 測定を行った。TG-DTA 測定より、反応前のポリマーである PSt-BMIDA は 370 °C 付近で分解が開始していることが確認できる。これは、ポリエチレンやポリスチレンなどの一般的なポリマーの分解温度と同等である。一方で、反応後のポリマーである Poly-1 においては 220 °C 付近で分解が見られた。これは、高分子状 α -アミノ酸に含まれるカルボン酸が脱炭酸反応を起こしたためだと考えられる。その後、360 °C 付近で再度分解が確認された。これらの結果から、改良 Petasis-3CR によって高分子骨格に α -アミノ酸が導入されたことが示唆された。

高分子上での改良 Petasis-3CR の進行をさらに裏付けるために、Poly-1 と同様の構造を持ったモデルポリマーを Poly-1 とは異なる合成経路で合成し、各種測定によってその構造を比較した。具体的には、モデルポリマーとしてアミノ酸残基を有するビニルモノマー St-AA をラジカル重合させることで、PSt-AA を合成した(実験項参照)。この結果、PSt-AA と Poly-1 の $^1\text{H NMR}$ スペクトルならびに FT-IR スペクトルは良い一致を示した。以上の結果から、改良 Petasis-3CR によって目的の構造を有する高分子状 α -アミノ酸が得られたことが改めて示された。

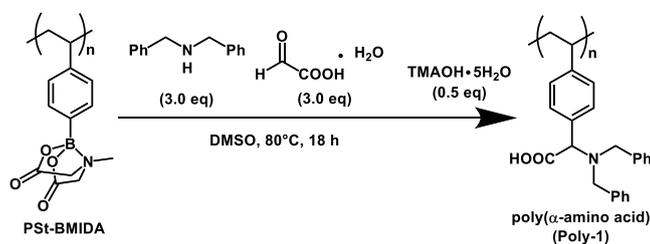


図 2. 改良 Petasis-3CR に基づく高分子反応

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 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Takahashi Ryo, Kakuchi Ryohei	4. 巻 222
2. 論文標題 Rational Optimization of the Petasis Three Component Reaction as a Feasible Elementary Reaction in Polymer Chemistry	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Macromolecular Chemistry and Physics	6. 最初と最後の頁 2000347 ~ 2000347
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/macp.202000347	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 Kakuchi Ryohei, Tsuji Ryota, Fukasawa Kota, Yamashita Shuhei, Omichi Masaaki, Seko Noriaki	4. 巻 53
2. 論文標題 Polymers of lignin-sourced components as a facile chemical integrant for the Passerini three-component reaction	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 523 ~ 531
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-020-00448-w	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 Kakuchi Ryohei, Fukasawa Kota, Kikuchi Moriya, Narumi Atsushi, Kawaguchi Seigou, Li Yao, Kim Hyung, Amii Hideki	4. 巻 54
2. 論文標題 Computer-Aided Design of Postpolymerization Modification Reaction Based on Aminolysis of , - Difluoroacetate Esters	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 364 ~ 372
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.0c02078	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 Kakuchi Ryohei, Okura Yamato	4. 巻 52
2. 論文標題 The Passerini three-component reaction of aldehyde end-functionalized polymers via RAFT polymerization using chain transfer agents featuring aldehyde	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 1057 ~ 1066
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-020-0368-z	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 Hamada Takashi, Yamashita Shuhei, Omichi Masaaki, Yoshimura Kimio, Ueki Yuji, Seko Noriaki, Kakuchi Ryohei	4. 巻 7
2. 論文標題 Multicomponent-Reaction-Ready Biomass-Sourced Organic Hybrids Fabricated via the Surface Immobilization of Polymers with Lignin-Based Compounds	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Sustainable Chemistry & Engineering	6. 最初と最後の頁 7795 ~ 7803
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acssuschemeng.8b06812	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 Kakuchi Ryohei	4. 巻 51
2. 論文標題 The dawn of polymer chemistry based on multicomponent reactions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 945 ~ 953
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-019-0209-0	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 Omichi Masaaki, Yamashita Shuhei, Okura Yamato, Ikutomo Ryuta, Ueki Yuji, Seko Noriaki, Kakuchi Ryohei	4. 巻 11
2. 論文標題 Surface Engineering of Fluoropolymer Films via the Attachment of Crown Ether Derivatives Based on the Combination of Radiation-Induced Graft Polymerization and the Kabachnik-Fields Reaction	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymers	6. 最初と最後の頁 1337 ~ 1337
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/polym11081337	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24件 (うち招待講演 8件 / うち国際学会 7件)

1. 発表者名 Ryo Takahashi, Ryohei Kakuchi
2. 発表標題 Optimization of the Multi-Component Reaction for Application to Polymer Synthesis
3. 学会等名 3rd G' L' owing Polymer Symposium in KANTO (GPS-K2020), Online (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Ryota Tsuji, Kota Fukasawa, Masaaki Omichi, and Noriaki Seko, and Ryohei Kakuchi
2. 発表標題 Polymers containing Lignin derived unit for the efficient Passerini Three-Component Reaction
3. 学会等名 3rd G' L' owing Polymer Symposium in Kanto (GPS-K2020), 2020, Online (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 深澤宏太, 網井秀樹, 覚知亮平
2. 発表標題 Friedel-Crafts重縮合によるジフルオロ酢酸エステル基含有ポリマーの合成ならびに反応性の評価
3. 学会等名 第43回フッ素化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 覚知亮平
2. 発表標題 多成分連結反応による高分子合成の新展開
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 覚知亮平, 深澤宏太, 網井秀樹
2. 発表標題 高分子合成を指向した有機変換反応の選択・最適化
3. 学会等名 第69回高分子学会討論会, オンライン
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高橋良, 辻亮太, 覚知亮平
2. 発表標題 多成分連結反応による高分子反応を活用したアミノリン酸含有ポリマーの合成
3. 学会等名 第69回高分子学会討論会, オンライン
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 覚知亮平
2. 発表標題 高分子合成における素反応の深化と天然由来物質を活用した材料創成
3. 学会等名 20-1 エコマテリアル研究会, オンライン (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 覚知亮平
2. 発表標題 多成分連結反応を素反応とする高分子合成ならびに繊維修飾への展開
3. 学会等名 繊維学会秋季研究発表会, オンライン (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 覚知亮平
2. 発表標題 新規高分子反応系の構築と芳香族系ポリマーの重合後修飾への展開
3. 学会等名 日本ポリイミド・芳香族系高分子会議 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 覚知亮平
2. 発表標題 高分子合成における新しい素反応の選択ならびに最適化
3. 学会等名 高分子学会東北支部講演会, オンライン (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 覚知亮平, 深澤宏太, 網井秀樹
2. 発表標題 コンピューター化学による有機素反応の解析を通じた高分子合成反応の合理的設計
3. 学会等名 計算科学研究センター・ナノテクノロジープラットフォーム事業合同ワークショップ, オンライン
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 覚知亮平
2. 発表標題 高分子合成を指向した有機変換反応の選択ならびに最適化
3. 学会等名 第3回産学官連携交流会 (第115回複合材料懇話会), オンライン (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Li-Chieh Chou, Arisa Hirama, and Ryohei Kakuchi
2. 発表標題 Synthetic application of the Passerini three component reaction for the chain end modification of polymers end-functionalized with aldehyde groups
3. 学会等名 高分子学会北関東地区講演会, オンライン
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ryohei Kakuchi
2. 発表標題 Multicomponent Reactions in Polymer Chemistry: From Synthetic Chemistry to Material Applications
3. 学会等名 International Symposium on Polymer Synthesis and Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ryohei Kakuchi
2. 発表標題 Multiple Reactivity in Polymer Synthesis ~ From Fundamental Chemistry to Material Applications
3. 学会等名 S-Membrane International Conference 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kota Fukasawa, Shuhei Yamashita, Hideki Amii, Ryohei Kakuchi
2. 発表標題 Synthesis and reactivity of difluoroacetate containing polymers
3. 学会等名 S-Membrane International Conference 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shuhei Yamashita, Takashi Hamada, Masaaki Omichi, Kimio Yoshimura, Yuji Ueki, Noriaki Seko and Ryohei Kakuchi
2. 発表標題 Synthesis of Highly Reactive Fabrics From Biomass Resources
3. 学会等名 S-Membrane International Conference 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ryohei Kakuchi
2. 発表標題 Multi-Component Reactions in Synthetic Polymer Chemistry; From Fundamental Chemistry to Material Applications
3. 学会等名 FAPS 2019 Polymer Congress (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ryohei Kakuchi, Shuhei Yamashita, Yamato Okura, Takashi Hamada, Masaaki Omichi, Yuji Ueki, and Noriaki Seko
2. 発表標題 Multicomponent post-polymerization modification reactions on biomass-sourced organic hybrids
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 深澤宏太、山下修平、網井秀樹、覚知亮平
2. 発表標題 、 α -ジフルオロ酢酸エステル基含有ポリマーの合成及び反応性
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 覚知亮平、深澤宏太、山下修平、網井秀樹
2. 発表標題 Friedel-Crafts 重合による高分子への活性化エステル基の精密導入
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 山下 修平, 大道 正明, 植木 悠二, 瀬古 典明, 覚知 亮平
2. 発表標題 バイオマス由来材料のみを出発原料とした放射線グラフト重合及び多成分連結反応による機能性ハイブリッド材料の合成
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 山下修平、大道正明、大倉大和、生友隆太、植木悠二、網井秀樹、瀬古典明、覚知亮平
2. 発表標題 ETFE膜表面へのクラウンエーテルの導入と色素吸着能の評価
3. 学会等名 第9回フッ素化学若手の会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 深澤宏太、山下修平、網井秀樹、覚知亮平
2. 発表標題 、-ジフルオロ酢酸エステル基含有ポリマーの合成ならびに反応性の評価
3. 学会等名 第9回フッ素化学若手の会
4. 発表年 2019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
---------------------------	-----------------------	----

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		
台湾	Chung Yuan Christian大学 (CYCU)	R&D center for Membrane Technology	