

令和 6 年 6 月 18 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04685

研究課題名(和文)新規精密重合による機能性特殊構造らせん高分子の合成と機能評価

研究課題名(英文) Synthesis of topological helical polymers by precise polymerization and their characterization

研究代表者

西村 達也 (Nishimura, Tatsuya)

金沢大学・物質化学系・准教授

研究者番号：00436528

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：らせん高分子のリビング重合法を用いて、環状、ブラシ状、ヤヌス型など、構造に特徴のある高分子材料を合成した。得られたブラシ高分子やボトルブラシポリマーは光学分割材料などのキラルマテリアルとして有用であった。さらに、Rhベースの多成分触媒系を用いたフェニルアセチレン誘導体のリビング重合を通じて、精密に制御された鎖長を持つ3本のポリ(フェニルアセチレン)鎖から成るスターポリマーの合成をおこなった。また、これらのスターポリマーの構造と機能の関係を探求した。得られたスターポリマーは様々な分光技術を用いて徹底的に特性評価し、原子間力顕微鏡(AFM)を用いてその星形構造を明確に可視化した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は最近我々が開発した新規重合触媒システムを駆使し、環状・表面ブラシ・ボトルブラシ・ヤヌス高分子を合成した。本研究の学術的意義は、材料科学およびナノテクノロジーに応用できる動的なヘリカル高分子からなるトポロジ的にユニークなスターポリマーの開発に貢献した。特にこの研究で新しく合成可能となるスターポリマーは機能材料の設計および合成に役立ち、社会に有用な特殊な潤滑剤やキラルマテリアルの応用に貢献すると期待される。

研究成果の概要(英文)：Living polymerisation of helical polymers was used to synthesise polymeric materials with distinctive structures, such as cyclic, brush and Janus polymers. The resulting brush polymers and bottle brush polymers were useful as chiral materials such as optical resolution materials. Furthermore, star polymers consisting of three poly(phenylacetylene) chains with precisely controlled chain lengths were synthesised through living polymerisation of phenylacetylene derivatives using a Rh-based multi-component catalyst system. The structure-function relationship of these star polymers was also explored. The resulting star polymers were thoroughly characterised using various spectroscopic techniques and their star-shaped structures were clearly visualised using atomic force microscopy (AFM).

研究分野：機能性高分子

キーワード：リビング重合 らせん高分子

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

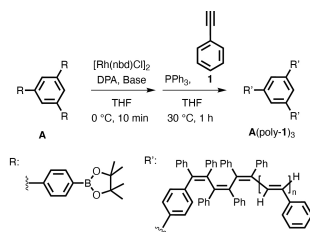
特殊構造ポリマーは環状、ブラシ状、ヤヌス型など、構造に特徴のある高分子を総称しており、その特異な構造に由来する物理特性に注目が集まり、近年盛んに研究されている物質である。一般的に特殊構造ポリマーを合成する場合、テレケリックポリマーの合成が必須であり、そのためには精密な重合を行う必要がある。これまでに、リビング重合が確立されているビニルポリマーやポリペプチドなどの高分子が特殊構造ポリマーのために用いられてきた。これらの高分子の中には主鎖の立体規則性が制御されている物もあるが、らせん構造を有する特殊構造ポリマーの報告は限られており、特にポリフェニルアセチレンを使った特殊構造ポリマーはほとんど報告されていなかった。

スターポリマーは、独自の構造と物理的性質により注目を集めている典型的なトポロジカルポリマーである。スターポリマーは球状の形を持ち、その内部に空間があるため、例えば薬物送達材料として応用することができる。さらに、スターポリマーは、アームの末端に糖残基を導入することで生体適合性材料の候補となる。したがって、スターポリマーはナノテクノロジーの分野で重要な役割を果たす新しい材料として期待されている。スターポリマーの合成には主に3つの方法が広く用いられている：(1) 複数の開始点を持つ多官能開始剤を用いるリビング重合(グラフト・フロム法)、(2) 多官能カップリング剤と線状リビングポリマーとのカップリング反応(グラフト・トゥ法、コア・ファースト法) および (3) リビング鎖末端と少数の二官能モノマーとの反応(アーム・ファースト法)である。望ましい構造を持つスターポリマーの合成には正確な重合制御が不可欠である。ATRP や RAFT などの様々なリビング重合技術の開発により、ビニル、共役、またはヘリカル高分子からなるスターポリマーの合成が可能となり、多くの成功例が報告されている。特に、キラルなヘリカルスターポリマーは、従来の非ヘリカルスターポリマーとは異なる光学特性を示す。これらの独自の特性により、キラルな固定相や不斉触媒足場など、広範な応用が期待されている。最近、我々は、商業的に入手可能なロジウム錯体、フェニルボロン酸誘導体、ジフェニルアセチレン(DPA)、トリフェニルホスフィン(PPh₃) および塩基から成るRhベースの多成分触媒系を用いたフェニルアセチレン誘導体の新しいリビング重合技術を開発した。この重合技術により、精密に制御された分子量と狭い分子量分布を持つシス規則性ポリ(フェニルアセチレン)の合成が可能となるだけでなく、ポリマー鎖末端に所望の官能基を導入することも容易になる。

2. 研究の目的

本研究では、Rhベースの多成分触媒系を用いたフェニルアセチレン誘導体のリビング重合を通じて、精密に制御された鎖長を持つ3本のポリ(フェニルアセチレン)鎖から成るスターポリマーの合成をおこなった。また、これらのスターポリマーの構造と機能の関係を探求した。得られたスターポリマーは様々な分光技術を用いて徹底的に特性評価し、原子間力顕微鏡(AFM)を用いてその星形構造を明確に可視化した。さらに、スターポリマーが持つ3本の光学活性ヘリカルポリ(フェニルアセチレン)アームと、スターポリマーのアームと同じ長さの対応する線状ヘリカルポリ(フェニルアセチレン)鎖とのキロプティカル特性の違いを体系的に調査し、ヘリカルポリ(フェニルアセチレン)鎖のキロプティカル特性に及ぼす高分子トポロジーの影響を明らかにした。

3. 研究の方法



Scheme 1. Synthesis of a three-armed star-shaped poly(phenylacetylene) derivative (**A(poly-1)**₃) with a Rh-based multicomponent catalyst system using trifunctional phenylboronate **A** as the initiator.

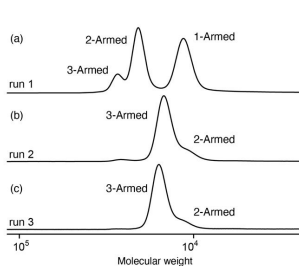


Figure 1. SEC chromatograms of the obtained **A(poly-1)**₃ ((a) run 1, (b) run 2, and (c) run 3 in Table 1).

トリ官能性ボロン酸エステルAは、先行研究に従って合成した。精密に分子量を制御した三本腕の星形ポリ(フェニルアセチレン) (**A(poly-1n)**₃) を、Aを開始剤として用いたRhベースの多成分触媒系によるリビング重合法で合成した(スキーム1および表1)。

全てのボロン酸基とRh錯体との反応を完全に進行させるために、フェニルボロン酸基に対して過剰量の[Rh(nbd)Cl]₂ ([Rh]/([A]/3) ≥ 1.5, nbd = ノルボルナジエン)を使用した。まず、

触媒溶液は、開始剤A、[Rh(nbd)Cl]₂、およびDPAのTHF溶液に50% (w/v)の水酸化カリウム(KOH)水溶液を加えて30分で5分間攪拌することで調製した。その後、PPh₃を溶液に加えて触媒溶液を得た。触媒溶液をTHFで希釈した後、フェニルアセチレン(1) ([1]/([A]/3) = 50)を加えて重合を開始し、30分で重合反応を行った(Run1)。1時間後、酢酸を加えて重合反応を停止し、生成物をメタノールに沈殿させて、黄色のポリマーを中程度の収率で得た。

Table 1. Results of the Polymerization of Phenylacetylene (1) with a Rh-based Multicomponent Catalyst System Using Initiator A^[a]

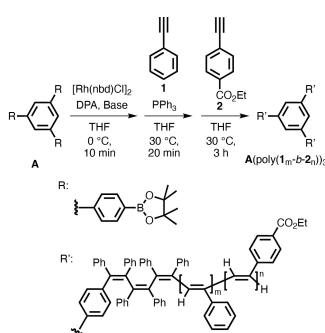
run	base	[Rh]/ ([A]/3)	yield (%) ^[b]	polymer	
				M_n $\times 10^{-4}$ ^[c]	M_w/M_n ^[c]
1	50% KOH	1.5	65	—	—
2	10% KOH	1.5	85	1.4	1.03
3	10% KOH	2.0	92	1.3	1.05

[a] 反応条件: A (0.10 mmol), [Rh(nbd)Cl]₂ (0.05 mmol (Run1 および 2), 0.067 mmol (Run3)), DPA (0.15 mmol (Run1 および 2), 0.2 mmol (Run3)), THF (0.2 mL) にて 30 (Run1) または 0 (Run2 および 3) で 10 分間攪拌し、次にフェニルアセチレン (1) (1.7 mmol) および PPh₃ (0.15 mmol (Run1 および 2), 0.2 mmol (Run3)) を THF (3.8 mL) に加えて 30 で 1 時間反応。[b] メタノール不溶部分。[c] SEC により決定、ポリスチレン標準に基づく (THF, 40)。

4. 研究成果

得られたポリマー (Run1) のサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) 測定では、三連の SEC カラムを使用した場合に明確な 3 つのピークが見られた (図 1a)。各ピークの数平均分子量 (M_n) は、供給比 ($[1]/([A]/3) = 50$) から計算されたもの (15,000) よりも大きかった。これらの結果は、この条件 (Run1) では重合反応の開始が厳密には制御されておらず、開始剤 A から異なるアーム数 (1、2、または 3) のスターポリマーが生成されたことを示唆している。

この多成分触媒系では、触媒調製中のフェニルポロネート基の加水分解が重合開始に重要である。したがって、フェニルポロネート (ピナコールポレート) 基の加水分解を促進するために、水の量を増やすために 10% (w/v) の KOH 水溶液を塩基として使用した (Run2 および 3)。得られたポリマーの SEC 測定では、ほぼ単一のピークが見られ、これは三本腕のスターポリマー



Scheme 2. Synthesis of star-shaped block copolymer A (poly(1_m-b-2_n))₃ composed of different phenylacetylene derivatives (1 and 2) using initiator A.

に由来するものであった (図 1b および c)。使用する Rh 錯体の量を増やすと、ポリマーの収率が増加し (Run3) 得られたポリマーの分子量 ($M_n = 13,000$) は供給比から計算されたものとほぼ同じであった (Run3)。Run3 の SEC クロマトグラムでは、二本腕ポリマーに帰属するわずかな肩ピークが観察されたが、一本腕ポリマーに対応するピークは観察されなかった。二本腕ポリマーの生成は、コアへの二つのロジウム錯体の導入による立体障害に起因し、三つ目のロジウム錯体の導入効率に影響を与えたと考えられる。これらの結果に基づき、Run3 の条件では開始剤 A の三つの出発点から均一に重合が進行したと考えられ、以降の実験ではこの条件を標準としてスターポリマーの合成を行った。なお、[Rh(nbd)Cl]₂ による直接開始で生成される線状ポリマーの量は、この条件下では無視できるほど少ない。なぜなら、異なる供給比 ($[1]/([A]/3) = 10$) で同じ条件下で合成されたオリゴマーの MS スペクトルでは、スターポリマーにのみ帰属するピークが観察されたからである。

次に、この触媒系を利用したリビング重合の特徴を活かしてブロック型スターポリマーを合成した。最初のモノマー 1 が完全に消費された後、等量の第二モノマー 2 を重合溶液に加え、重合反応を続行した。これにより、狭い分子量分布を持つブロック型スターポリマーが得られた (スキーム 2 および図 2)。コポリマー中の二つのモノマー (1 と 2) の組成は、¹H NMR スペクトルの解析に基づき、[1]:[2] = 1:1 と推定された (表 2)。特に、最初に供給したモノマーの重合時間が、得られるコポリマーの分子量分布に大きく影響することが分かった。最初の供給モノマーの重合時間が 1 時間を超えると、得られたコポリマーの SEC 測定において、低分子量領域にショルダーピークの強度が時間とともに増加することが観察された。これは、おそらく成長中の鎖末端にある Rh 錯体が、望ましくない終止反応によって徐々に不活性化するためであると考えられる。しかし、最初のモノマーが消費された直後に第二のモノマーを追加すると (20 分以内)、狭い分子量分布を持つ星型ブロック共重合体が得られた (図 2)。

開始剤 A がトリ官能性開始剤として機能するかどうかを確認するために、加水分解可能な開始剤 B を設計し、エステル基を介してフェニルピナコールポレート基を導入することで合成した。これにより、重合後に加水分解によってスターポリマーのコアからアームポリマー鎖

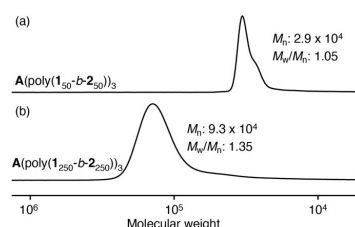
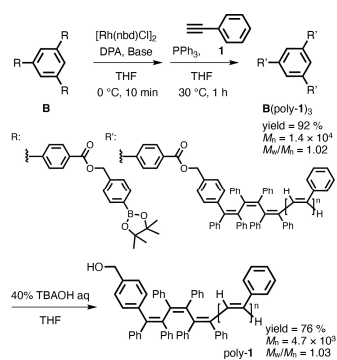


Figure 2. SEC chromatograms of block-type star polymers A (poly(1_m-b-2_n))₃ in multistage copolymerization of phenylacetylenes (1st stage: 1, 2nd stage: 2) with a Rh-based multicomponent catalyst system using initiator A ((a) A (poly(1₅₀-b-2₅₀))₃ and (b) A (poly(1₂₅₀-b-2₂₅₀))₃).

表 2. 開始剤 A を使用した Rh ベースの多成分触媒系によるフェニルアセチレンの多段階共重合の結果 [a]

run	[1]/	[2]/	polymer			
	([A]/3)	([A]/3)	sample code	yield (%) ^[b]	$M_n \times 10^{-4}$ ^[c]	M_w/M_n ^[c]
4	50	50	A(poly(1 ₅₀ -b-2 ₅₀) ₃)	94	2.9	1.05
5	250	250	A(poly(1 ₂₅₀ -b-2 ₂₅₀) ₃)	85	9.3	1.35

[a]反応条件: A (0.10 mmol), [Rh(nbd)Cl]₂ (0.067 mmol), DPA (0.2 mmol), THF (0.2 mL) にて 0 で 10 分、次にフェニルアセチレン (1) (1.7 mmol (Run4), 8.5 mmol (Run5)) および PPh₃ (0.2 mmol) を THF (3.8 mL) に加えて 30 で 20 分反応。その後、モノマー (2) (1.7 mmol (Run4), 8.5 mmol (Run5)) を追加。[b]メタノール不溶部分。[c]SEC によって決定、ポリスチレン標準に基づく (THF, 40)



Scheme 3. Synthesis of star polymer B (poly-1)₃ using hydrolyzable initiator B and isolation of the arm polymers (poly-1) by its hydrolysis.

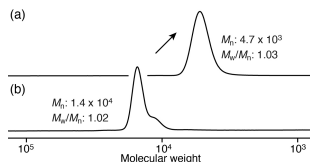


Figure 3. SEC chromatograms of star polymer B (poly-1)₃ (a) and the isolated arm polymer (poly-1) by hydrolysis of B (poly-1)₃ (b).

および A (poly-3S₂₅)₃ は、供給比率 ([3S または 3R] / ([A] / 3)) が 25 の場合に定量的に得られた (表 3 の Run6 および 7、図 4a および b)。これに対し、高分子量のスターポリマー (A (poly-3R₅₀₀)₃ および A (poly-3S₅₀₀)₃) は、供給比率が 500 の場合に合成され、分子量分布 (M_w/M_n) の値が増加した (それぞれ 1.48 および 1.60) (表 3 の Run8 および 9、図 4c および d)。

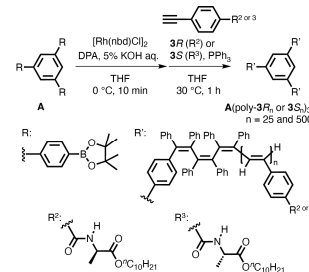
表 3. 開始剤 A を使用した Rh ベースの多成分触媒系によるキラルフエニルアセチレン (3R および 3S) の重合結果 [a]

run	mono-mer	[3]/	polymer			
		([A]/3)	sample code	yield (%) ^[b]	$M_n \times 10^{-4}$ ^[c]	M_w/M_n ^[c]
6	3R	25	A (poly-3R ₂₅) ₃	95	2.0	1.02
7	3S	25	A (poly-3S ₂₅) ₃	90	2.1	1.03
8	3R	500	A (poly-3R ₅₀₀) ₃	83	33.4	1.48
9	3S	500	A (poly-3S ₅₀₀) ₃	80	32.7	1.60

[a]反応条件: A (0.10 mmol), [Rh(nbd)Cl]₂ (0.067 mmol), DPA (0.2 mmol), THF (0.2 mL) にて 0 で 10 分、次にフェニルアセチレン (1) (0.85 mmol (Run6 および 7), 17.0 mmol (Run8 および 9)) および PPh₃ (0.2 mmol) を THF (3.8 mL) に加えて 30 で 1 時間反応。[b]メタノール不溶部分。[c]SEC によって決定、ポリスチレン標準に基づく (THF, 40)

を分離できるようにした。開始剤 A を使用した場合と同様に、フェニルアセチレン (1) の多成分触媒系による重合により、開始剤 B を用いてスターポリマーを合成した。その結果、狭い分子量分布を持つ対応するスターポリマー (B (poly-1₅₀)₃) が高収率で得られた (スキーム 3)。得られたスターポリマー B (poly-1₅₀)₃ を 40% テトラ-n-ブチルアンモニウム水酸化物 (TBAOH) で 2 時間処理することにより、エステル基の加水分解によってアームポリマー鎖をコアから定量的に切断できた (スキーム 3)。図 3 に示すように、SEC 測定により得られた分離されたアームポリマーは非常に狭い分子量分布 ($M_w/M_n = 1.03$) を示し、その分子量は供給比から予想されるもの ($M_n = 4.7 \times 10^3$) とほぼ同じであった。これらの結果は、開始剤 A および B が多成分触媒系によるフェニルアセチレン (1) の重合において、トリ官能性開始剤として効率的に機能することを明確に示している。

光学活性ポリ (フェニルアセチレン) にアラニン由来のペナントを持つ高分子の AFM 観察とキロプティカル特性については、八島らによって報告されている。これに基づき、スターポリマーの AFM による直接観察と、その熱的特性およびキラル増幅特性に及ぼすトポロジーの影響を調査するために、異なるアーム長 (25-および 500-量体) の光学活性スターポリマー (A (poly-3R₂₅) または 3S₂₅)₃ および A (poly-3R₅₀₀) または 3S₅₀₀)₃ を、開始剤 A を使用した多成分触媒系により 3R および 3S の重合によって合成した (スキーム 4 および表 3)。分子量分布の小さい光学活性スターポリマー (A (poly-3R₂₅)₃ および A (poly-3S₂₅)₃) は、供給比率 ([3S または 3R] / ([A] / 3)) が 25 の場合に定量的に得られた (表 3 の Run6 および 7、図 4a および b)。これに対し、高分子量のスターポリマー (A (poly-3R₅₀₀)₃ および A (poly-3S₅₀₀)₃) は、供給比率が 500 の場合に合成され、分子量分布 (M_w/M_n) の値が増加した (それぞれ 1.48 および 1.60) (表 3 の Run8 および 9、図 4c および d)。



Scheme 4. Synthesis of optically active star polymers (A (poly-3R_n)₃ and A (poly-3S_n)₃, n = 25 and 500) using initiator A.

高分子量の光学活性スターポリマー ($A(\text{poly-}3R_{500})_3$) のトポロジーは、AFM を使用して直接観察された。雲母基板上的 $A(\text{poly-}3R_{500})_3$ の典型的な振幅変調 AFM (AM-AFM) AFM 画像から、多くの $A(\text{poly-}3R_{500})_3$ 分子が三腕スター構造を持つことが分かった。単一の $A(\text{poly-}3R_{500})_3$ 分子の高倍率 AFM 画像では、平均高さ約 1.6 nm のスター状高分子の個々のアームが明確に観察され、各アームの正確な長さが測定された。45 以上の孤立したスターポリマーの AFM 画像を分析して $A(\text{poly-}3R_{500})_3$ のアームの長さ分布がえられた。アームの平均長さは 84.5 nm で、推定長さよりやや短い。各 $A(\text{poly-}3R_{500})_3$ 分子内のアームの長さは概ね均一 (75-85 nm) であり、重合が精密に制御されていることを確認した。 $A(\text{poly-}3R_{500})_3$ の絶対重量平均分子量 (M_w) は、SEC-MALS を使用して 4.30×10^5 と決定され、この結果から $A(\text{poly-}3R_{500})_3$ の平均アーム長は 83 nm と計算され、AFM 分析から推定される平均長さと一致した。 $A(\text{poly-}3R_{500})_3$ の AFM 画像は、ほとんどの高分子分子が三腕構造を持っていることを示しているが、少数の二腕および線状高分子も観察された。したがって、この AFM 観察は、開始剤コアのほぼ全ての開始点が重合反応を開始し、重合反応が途中で停止せず、均一な分子長を持つことを直接的に裏付けている。高分子のトポロジーが熱的特性およびヘリカルポリ(フェニルアセチレン)鎖におけるキラル増幅に与える影響を調べるために、スターポリマー $A(\text{poly-}3S_{25})_3$ および $A(\text{poly-}3R_{25})_3$ のキラル特性を、同じ長さの対応する線状高分子 (それぞれ $\text{poly-}3S_{25}$ および $\text{poly-}3R_{25}$) と比較した。これら線状高分子は、4-メチルフェニルボロン酸を開始剤として使用した多成分触媒系によって 3S および 3R の重合によって合成された。スターポリマーでは、アームポリマー鎖の一端が中心コアに固定されているため、コンフォメーションの剛性に影響を与える可能性があるため、主鎖の熱遷移を DSC によって調べた。キラルスターポリマーと同じ鎖長 (25 量体) の線状高分子の両方で約 170 に発熱ピークが観察され、シス-トランス転移の可能性が示唆された。この結果は、スターポリマーのトポロジーが主鎖の熱遷移に大きな影響を与えないことを示唆している。THF 中では、スターポリマーは対応する線状高分子よりも大きな CD 強度を示した。一方、トルエン中では、スターおよび線状高分子の CD 強度はほぼ同じであった。このように、スターポリマーの独特な構造からのキラル増幅が THF 中で確認された。スターポリマーで観察されたキラル増幅は、主にポリマー鎖端の柔軟性の変化の影響によると考えられる。スターポリマーでは、ポリマー鎖の一端が中心コアに固定されているため、対応する線状高分子と比較して柔軟な鎖端の影響が減少する。そのため、側鎖アミド基間の分子内水素結合が防止される THF 中では、この柔軟な鎖端の影響が少ないスターポリマーでキラル増幅が観察された。一方、トルエン中では、ペンダントアミド基間の分子内水素結合によって両方の高分子のヘリカル構造が強く安定化されるため、ポリマー端の影響がほとんど観察されないと考えられる。

結論として、三官能性開始剤を用いたロジウム触媒によるリビング重合により、三腕の星型ポリ(フェニルアセチレン)鎖を合成し、その構造とキラル増幅特性を調査した。加水分解によってスターポリマーから分離したアームの SEC 分析により、三官能性開始剤中のほぼすべてのボロン酸基から重合が均一に開始され、アーム長が精密に制御されたスターポリマーが得られることが明らかになった。AFM による直接観察も、精密に制御された構造を持つスターポリマーの形成を明確に裏付けた。さらに、キラルモノマーから合成された光学活性スターポリマーが、その独特なトポロジー構造によりキラル増幅を示すことが初めて確認された。これらの発見は、機能的キラル材料の設計および合成に役立ち、材料科学およびナノテクノロジーに応用できる動的なヘリカル高分子からなるトポロジー的にユニークなスターポリマーの開発に貢献するであろう。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計13件（うち査読付論文 13件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 11件）

1. 著者名 Fukuda Mayu, Nishimura Tatsuya, Hirose Daisuke, Maeda Katsuhiro	4. 巻 52
2. 論文標題 Synthesis of an Immobilized Three-state Switchable Chiral Stationary Phase for HPLC Using a Metal Cation-responsive Optically Active Poly(phenylacetylene) Derivative and Its Chiral Recognition Ability	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 136 ~ 139
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.220518	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 Echizen Kensuke, Taniguchi Tsuyoshi, Nishimura Tatsuya, Maeda Katsuhiro	4. 巻 61
2. 論文標題 Well Controlled Living Polymerization of Phenylacetylenes in Water: Synthesis of Water Soluble Stereoregular Telechelic Poly(phenylacetylene)s	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 2676-2686
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202202676	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 Ito Kosuke, Taniguchi Tsuyoshi, Nishimura Tatsuya, Maeda Katsuhiro	4. 巻 61
2. 論文標題 Well Controlled Living Polymerization of N Propargylamides and Their Derivatives by Rhodium Catalysis	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 in press
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202117234	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 Sakamoto Shiori, Taniguchi Tsuyoshi, Sakata Yoko, Akine Shigehisa, Nishimura Tatsuya, Maeda Katsuhiro	4. 巻 41
2. 論文標題 Synthesis of Pentaarylcyclobutenylrhodium(I) Complexes and Their Reactivity and Initiation Mechanism in Polymerization of Monosubstituted Acetylenes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 472 ~ 479
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.1c00712	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 Nakakubo Keisuke, Nishimura Takashi, Biswas Foni B., Endo Masaru, Wong Kuo H., Mashio Asami S., Taniguchi Tsuyoshi, Nishimura Tatsuya, Maeda Katsuhiro, Hasegawa Hiroshi	4. 巻 424
2. 論文標題 Speciation analysis of inorganic selenium in wastewater using a highly selective cellulose-based adsorbent via liquid electrode plasma optical emission spectrometry	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Hazardous Materials	6. 最初と最後の頁 127250 ~ 127250
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jhazmat.2021.127250	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 Yurtsever Ayhan, Das Sandip, Nishimura Tatsuya, Rodriguez Rafael, Hirose Daisuke, Miyata Kazuki, Sumino Ayumi, Fukuma Takeshi, Maeda Katsuhiro	4. 巻 57
2. 論文標題 Visualisation of helical structures of poly(diphenylacetylene)s bearing chiral amide pendants by atomic force microscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 12266 ~ 12269
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CC05341H	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 Biswas Foni B., Rahman Ismail M.M., Nakakubo Keisuke, Yunoshita Koki, Endo Masaru, Mashio Asami S., Taniguchi Tsuyoshi, Nishimura Tatsuya, Maeda Katsuhiro, Hasegawa Hiroshi	4. 巻 418
2. 論文標題 Comparative evaluation of dithiocarbamate-modified cellulose and commercial resins for recovery of precious metals from aqueous matrices	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Hazardous Materials	6. 最初と最後の頁 126308 ~ 126308
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jhazmat.2021.126308	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 Sueyoshi Shingyo, Taniguchi Tsuyoshi, Tanaka Saki, Asakawa Hitoshi, Nishimura Tatsuya, Maeda Katsuhiro	4. 巻 143
2. 論文標題 Understanding the Polymerization of Diphenylacetylenes with Tantalum(V) Chloride and Cocatalysts: Production of Cyclic Poly(diphenylacetylene)s by Low-Valent Tantalum Species Generated in Situ	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 16136 ~ 16146
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.1c06811	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 Sakamoto Shiori, Taniguchi Tsuyoshi, Sakata Yoko, Akine Shigehisa, Nishimura Tatsuya, Maeda Katsuhiro	4. 巻 60
2. 論文標題 Rhodium(I) Complexes Bearing an Aryl Substituted 1,3,5 Hexatriene Chain: Catalysts for Living Polymerization of Phenylacetylene and Potential Helical Chirality of 1,3,5 Hexatrienes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 22201 ~ 22206
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202108032	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 Maeda Katsuhiro, Hirose Daisuke, Nozaki Mai, Shimizu Yoichi, Mori Taro, Yamanaka Kentaro, Ogino Koji, Nishimura Tatsuya, Taniguchi Tsuyoshi, Moro Munetsugu, Yashima Eiji	4. 巻 7
2. 論文標題 Helical springs as a color indicator for determining chirality and enantiomeric excess	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Science Advances	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1126/sciadv.abg5381	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 Biswas Foni B., Rahman Ismail M.M., Nakakubo Keisuke, Endo Masaru, Nagai Kanji, Mashio Asami S., Taniguchi Tsuyoshi, Nishimura Tatsuya, Maeda Katsuhiro, Hasegawa Hiroshi	4. 巻 410
2. 論文標題 Highly selective and straightforward recovery of gold and platinum from acidic waste effluents using cellulose-based bio-adsorbent	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Hazardous Materials	6. 最初と最後の頁 124569 ~ 124569
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jhazmat.2020.124569	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 Echizen Kensuke, Taniguchi Tsuyoshi, Nishimura Tatsuya, Maeda Katsuhiro	4. 巻 143
2. 論文標題 Synthesis of Stereoregular Telechelic Poly(phenylacetylene)s: Facile Terminal Chain-End Functionalization of Poly(phenylacetylene)s by Terminative Coupling with Acrylates and Acrylamides in Rhodium-Catalyzed Living Polymerization of Phenylacetylenes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 3604 ~ 3612
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.1c00150	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 Biswas Foni B., Rahman Ismail M.M., Nakakubo Keisuke, Yunoshita Koki, Endo Masaru, Nagai Kanji, Mashio Asami S., Taniguchi Tsuyoshi, Nishimura Tatsuya, Maeda Katsuhiro, Hasegawa Hiroshi	4. 巻 407
2. 論文標題 Selective recovery of silver and palladium from acidic waste solutions using dithiocarbamate-functionalized cellulose	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Engineering Journal	6. 最初と最後の頁 127225 ~ 127225
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cej.2020.127225	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1件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 Tatsuya Nishimura
2. 発表標題 Development of Organic Spintronics Devices Using Precise Synthesis of Helical Poly(phenylacetylene)s
3. 学会等名 International Seminar "Frontiers in Chemistry-2023" (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023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
---------	---------