科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 9 日現在

機関番号: 13903

研究種目: 挑戦的研究(萌芽)

研究期間: 2018~2019

課題番号: 18K19112

研究課題名(和文)希釈条件を全く必要としない閉環反応による環状ビニルポリマーの革新的制御合成

研究課題名(英文)New Syntnetic Stratedy of Cyclic Vinyl Polymers via Ring-Closing of Telechelic Polymers without Need of Highly Diluted Conditions

研究代表者

高須 昭則 (TAKASU, Akinori)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号:30303697

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文): N-ヘテロ環状カルベン(NHC)を用い、ルイス酸存在下で種々のビニルモノマーのアニオン重合を検討した。ソルビン酸メチル(MS)のアニオン重合では、閉環反応よりも重合反応が促進され分子量分布の整った環状ビニルポリマーに誘導できた。他のモノマーに拡張するための問題点は、NHCに隣接するモノマーユニット中の水素のが成長アニオンによって引き抜かれることであることが分かった。そこで、NHCとソルビン酸エステルの1:1付加体を開始剤に用いるとメタクリル酸メチル(MMA)とメタクリル酸アリル(AMA)のアニオン重合が進行し、無希釈条件下で環状のポリアクリレートが合成できることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義 我々の暮らしを支えるソフトマテリアル(高分子)材料の高性能化はますます要求が高くなり、その構造の多様 化のみならず分子鎖の絡み合いなどトポロジー制御が不可欠となってきた。環状ビニルポリマーを合成するに は、分子間の反応を抑制するために高希釈条件が必要であったが、申請者の独創的な発想に基づいて、開始剤と して働いたN-ヘテロ環状カルベンが対カチオンとして成長アニオンに隣接することで、高希釈条件を必要としな い新規合成法を提案し、いくつかの環状ビニルポリマーが合成できた。この研究により、新たな性質を有するソ フトマテリアル(高分子)材料の開発がよりアクセスしやすくなったという学術意義は非常に大きい。

研究成果の概要(英文): We proposed the new synthetic procedure of cyclic vinyl polymers via anionic chain-growth polymerization of vinyl monomers including methyl sorbate (MS) initiated by a typical N-heterocyclic carbene (NHC), 1,3-di-tert-butylimidazol-2-ylidene (NHCtBu), as initiator. In the presence of an aluminum Lewis acid, the propagation was predominant compared with ring-closing; i.e. after monomer consumption, a ring-closure occurred to give cyclic 1,4-trans poly(MS) via three selective addition. This is the first synthetic trial of a cyclic vinyl polymer via chain-growth polymerization which escaped entropic drawback (extremely high dilution). Such study triggered us to extentend a range of suitable vinyl monomers. Using an adduct of NHCtBu and MS as the initiator, umpolung (dipole inversion) of Michael acceptors via alpha-terminal proton abstraction by the propagating anion, were suppressed, which enabled us to synthesize cyclic poly(methyl methacrylate) and poly(allyl methacrylate).

研究分野: 高分子化学

キーワード: 環状高分子 無希釈条件 ビニルポリマー N-ヘテロ環状カルベン ソルビン酸エステル メタクリル 酸メチル メタクリル酸アリル 1:1付加体

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

1.研究開始当初の背景

1991 年 Arduengo らによって N-ヘテロ環状カルベン(NHC)が単離され、Waymouth や Hedrick らにより、それを活用したラクトンやラクチドなどの開環重合について報告されるようになった。同時に、NHC を開始剤に用いたビニルモノマーのアニオン重合にも期待が集まったが、同時期に Glorious(Angew. Chem. Int. Edit. 2011)と松岡(Org. Lett. 2011)らにより、プロトン移動と極性転換反応によるモノマーの二量化が起こることが報告され、高分子合成への応用は失速した。申請者は、ルイス酸を添加することでプロトン移動を抑制できれば、NHC を用いたアニオン重合が可能になると考えた。

一方で、末端のない環状高分子は、高分子構造と材料物性を直接つなぐキーマテリアルである。 その合成法である線状高分子の閉環反応は、高分子合成の基軸であるリビング重合法を積極的

に活用できるものの、分子間の反応を抑 制するために「高希釈条件」を必要とす る。本研究では、N-ヘテロ環状カルベニ ル基(α-末端)が脱離基として作用すれば 環状高分子の合成が可能になる。開始末 端である N-ヘテロ環状カルベニル基は、 対カチオンとして常に成長アニオンに 隣接するので、モノマーが消費されたあ とは閉環反応に選択的に関与する可能 性がある(図1)。よって、高希釈条件を 必要としない。ここで、ルイス酸の添加 により、プロトン移動の抑制のみならず モノマーの重合反応性が高まれば、重合 速度 >> 閉環反応速度の顕著な違いが 生まれると考えた。このような重合が実 現できれば,リビング重合法を活用した 環状高分子のサイズ制御も可能となる。

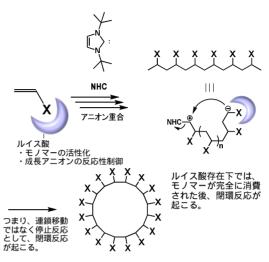


図1 希釈条件を必要としない閉環反応により環状ビニルポリマーを合成する原理

2.研究の目的

末端のない環状高分子の合成法は、2005年の Grubbs のノーベル化学賞の受賞を引き金にメタセシス反応による不飽和環状分子の環拡大重合が主流となっている。もう一つの合成法である線状高分子の閉環反応は、高分子合成の基軸であるリビング重合法を積極手的に活用できるものの分子間の反応を抑制するために高希釈条件を必要とする(グラム単位の合成には浴槽サイズの反応容器が必要である)。本研究では、研究者の独創的な発想に基づいて ハーへテロ環状カルベンを開始剤に用いた、リビングアニオン重合とその ハーへテロ環状カルベニル基(α-末端)の脱離基としての性質を活用して本研究課題「希釈条件を全く必要としない閉環反応による環状ビニルポリマーの革新的制御合成」を達成する。このアニオン重合では、開始剤となる ハーへテロ環状カルベニル基(α-末端)は、重合中は対カチオンとして作用し、モノマーが完全に消費されたあとは脱離基として働き、閉環反応に関与するため高希釈条件を必要全く必要としない(重合速度>>閉環反応速度の顕著な違いを積極的に活用)。

3.研究の方法

すでに我々は、*tert*-ブチルリチウムを開始剤に用いたソルビン酸エステルを含むアルカジエン酸エステル類のアニオン重合 いに対し、嵩高いルイス酸であるメチルアルミニウムビス(2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシド) (MAD) を添加すると、位置選択的な重合反応が加速され、トレオジシンジオタクチック構造を有する立体規則性高分子が得られることを報告している ²⁾。立体規則性の環状高分子を指向する本研究では、この重合をモデルとして研究をスタートさせた。本章では、以下 4 . 研究成果に示すの 3 項目について実施した。

4. 研究成果

(1) N-ヘテロ環状カルベンを開始剤とするソルビン酸エステルのアニオン重合と閉環反応³⁾

NHC の 1 つである 1,3-ジ-tert-ブチルイミダゾール-2-イリデン(NHCtBu)を用い、MAD 存在下でソルビン酸エステル類のアニオン重合を行った(図 2)。例えば、ソルビン酸メチル(MS)をテトラヒドロフラン(THF)中、 - 20°C で 24 時間反応させると、モノマー転化率は 99%以上となり、数平均分子量 (M_n) 23.0 × 10³ の単分散ポリマー $(M_w/M_n$ =1.1 $_7$)が得られた。期待通り、MAD は、成長末端に配位してプロトン移動を抑制すると同時にモノマーにも配位することで重合反応を加

速した。狭い分子量分布は、閉環反応よ りも重合反応が加速されて、達成された からだと考えられた。生成ポリマーの構 造をマトリックス支援レーザー脱 離イオン化飛行時間型質量分析法 (MALDI-TOF MS)を用いて解析した結 果、高希釈条件を与えなかった(初期モ ノマー濃度[M]₀=1.0 M 程度)にもかかわ らず、ポリマーの末端には NHC が結合 していないことがわかった。しかし、重 合終期に Glorious と松岡らにより報告 されたようなプロトン移動と極性転換 反応が起こると、得られる線状高分子も NHC 残基を含まず、環状高分子と分子 量も同じになるため、二つの高分子を区 別することができなかった。 そこで、 この二種類の停止反応から得られる重

図2 NHC を開始剤とするソルビン酸エステルの アニオン重合と閉環反応による環状ビニルポリ マーへの誘導

合体に含まれる二重結合の数の違いに着目し、水素添加反応を行ったのちにもう一度 MALDITOF MS 測定を行った。その結果、生成物は線状高分子ではなく、環状高分子であることがわかった 3)。さらに 13 C NMR 測定によって環状高分子の立体化学について調べた結果、90%程度の threo 構造であったが、diisotact/disyndiotact 構造の比率は 55/45 であり、立体規則性の制御には至っていなかった 3)。

(2) **適応できるビニルモノマーの** 拡張 ^{4,5)}

NHCにMADを組み合わせる同様の開始剤系を用いて、種々のビニルモノマーのアニオン重合を検討した。メタクリル酸メチル(MMA)についてはすでにNHCを開始剤に用いた重合例が重け(Chenら、JACS 2013)、定量的に重合が進行するが、モノマーが消費ンを動きが上であると報告されている。MAD存在ではそのプロトン移動を制御でき環線状ポリマーが得られた(図3a)。

次に 1,2-二置換性モノマーのクロトン酸メチル(MC)の重合を検討した。開始末端隣接の炭素上の水素原子が 1 つしかなくプロトン移動が起きにくいと考えた。NHCtBu/MAD 触媒系を検討したところ、Rauhut-Currier 反応が起きて head-to-tail(HT)型の二量体が得られた(図3b)。このように、重合が開始すると開始末端の NHC 自身がカチオン性を有し、NHC に隣接するモノマーユニット中の水素の酸性度が高い、成長アニオンによって引き抜かれ

図3 種々のビニルモノマーへの拡張

てしまう。一方、ソルビン酸エステル類は開始末端隣接のモノマーユニット中の水素原子は三級炭素と二重結合に結合しており、引き抜かれにくい(図3c)よって、開始反応を工夫すれば種々のビニルモノマーへの拡張が可能になると考え次の項目(3)を実施した。

(3)ソルビン酸エステルとNHCの付加体を開始剤に用いた種々のビニルモノマーの重合^{6.7)}

上述のように、重合が開始すると開始末端の NHC 自身がカチオン性を有し、NHC に隣接するモノマーユニット中の水素の酸性度が高くなり、成長アニオンによって引き抜かれてしまう。一方、ソルビン酸エステル類は開始末端隣接のモノマーユニット中の水素原子は 3 級炭素と二重結合に結合しており、引き抜かれにくい(図4)。よって、申請者は、始めにソルビン酸エステルを 1 ユニット挿入し、その後、ビニルモノマーを重合させる二段重合法を検討した(図4)。こ

れが、成功すれば、 期間内に多種多様 なビニルモノマー に拡張できる(環 状ビニルポリマー のライブラリー: 普遍性の探求しま ず、モノマーに MMA を用いると期 待通りに重合が進 行し、Mnが 7.2 -29.1 × 10³ の比較 的分子量の整った ポリマ $(M_{\rm w}/M_{\rm n}=1.16$ 1.56)が得られた。 **MALLDI-TOF** MS および NMR スペクトには、末 端由来のシグナル は確認できず、末 端に導入したソル

図4. ソルビン酸ユニットを最初に挿入して各種ビニルモノマーを二段重合する手法(重合開始直後のプロトンの引き抜きを防ぐ)

ビン酸エステルのユニットの二重結合をオゾン分解すると SEC 測定で見積もった M_n (流体力学的体積)が大きくなることがわかり、期待通り重合終了後に、閉環反応が起こっていることがわかった。 6

最後に、さらなるモノマーの拡張と本研究課題で提案した環状ビニルポリマーの合成法の信 頼性を高めるためにメタクリル酸アリル(AMA)のアニオン重合を行った。本研究で提案する合 成法では、線状高分子が混入しているか否かがさらなる発展の鍵となる。この重合で得られるポ リ(AMA)の側鎖アリル基に長鎖アルキルを導入し、透過型電子顕微鏡(TEM)観察によりその環状 構造と線状高分子の混入を直接観察した。上述と同様に、MS と NHCtBu の 1:1 付加体を開始剤 に用いて、トルエン中、-20℃で重合を行う (初期モノマー濃度[M]₀=1.0 から 4.0M)と、M_nが 8.8 - 58.5×10³ の比較的分子量の整ったポリマー(M_w/M_n=1.14 - 1.3₇)が得られた。MALLDI-TOF MS および NMR スペクトには、末端由来のシグナルは確認できず、末端に導入したソルビン酸エス テルのユニットの二重結合由来のシグナルが確認できた。その側鎖に、チオール・エンクリック 反応を施すと、長鎖アルカンチオールが定量的に導入できた(図 5)。得られたグラフト型の環 状ビニルポリマーをトルエンに溶解させ、超純水上に展開した後、TEM グリッドに写し取って 観察した。その、TEM 画像には、直径 30 nm 程度の環状構造が確認でき、その M_n から見積もっ た直径と矛盾しなかった。さらに、興味深いことに、線状高分子の混入は全く確認できなかった $u_{
m o}$ 。これは、MS の重合と同様、MAD の添加により期待通り、重合反応が加速されており、モノ マーが消費された後に閉環反応起こっているためであると考えられた。得られる重合体の分子 量分布が狭いこともこの考察を裏付けている。

(4)まとめ

本研究では、申請者の独創的な発想に基づいて、開始末端であるN-ヘテロ環状カルベニル基 (α -末端)が、重合中は対カチオンとして作用し(アニオンに隣接することで分子間の反応を抑制)、モノマーが完全に消費されたあとは脱離基として閉環反応に選択的に関与して、高希釈条件を全く必要としない合成法が提案できた(<u>国合速度</u> >> <u>閉環反応速度</u>の顕著な違いを活用)(高須ら、J-Am-Chem-Soc-2017 <u>すでに引用件数22件</u>)。この革新的な化学選択的反応は、ルイス酸の添加が、モノマーの活性化と成長末端アニオンの反応性制御を同時に可能にすることにより達成される(図1)。これにより、リビング付加重合法が確立されて以来、置き去りにされてきた線状高分子の閉環反応による新たな環状高分子の制御合成法を確立できると同時に、環状高分子のサイズ制御が可能となった。今後、継続課題である基盤研究(B)(-B)(-B)「希釈条件を必要としない閉環反応による環状ビニルポリマー合成法の新展開」では、さらなる環状高分子の種類拡張(普遍性の探求)や立体規則性の制御にまで展開し、線状の高分子とは全く異なるレオロジーなど、高分子化学分野全体に波及効果のある"さきがけ的"研究を展開したい。

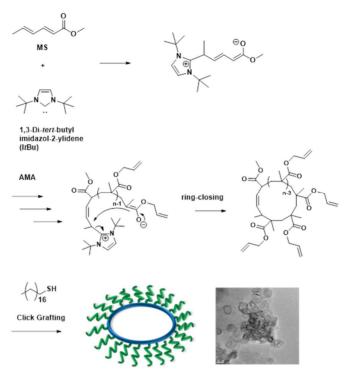


図 5 メタクリル酸アリル(AMA)のアニオン重合と側鎖の化学修 飾による環状高分子の直接観察

<引用文献>

- A. Takasu, H. Yamamoto, Y. Inai, T. Hirabayashi, K. Nagata, K. Takahashi, Macromolecules, 34, 6235-6242 (2001).
- A. Takasu, M. Ishii, Y. Inai, T. Hirabayashi, K. Inomata, Macromolecules, 36, 7055-7064 (2003).
- 3)
- A. Takasu, IV. ISIIII, T. IIIaI, T. IIIIaoayasiii, K. Inomata, *Macromolecules*, **36**, 7055-7064 (2003). Y. Hosoi, A. Takasu, S. Matsuoka. M. Havashi. *J. Am. Chem. Soc.*. **139**. 15005-15012 (2017). 細井悠平. 高須昭則.「環状高分子の合成と機能発現」手塚育志編、第4章 「希釈条件を必要としない閉環反応による環状ポリソルビン酸エステルの設計と合成」分担. 高須昭則, *高分子*, **68**, 67-68 (2019).
- Y. Oga, Y. Hosoi, A. Takasu, *Polymer*, **186**, 122019 (2020).
- 7) K. Naruse, A. Takasu, M. Higuchi, Macromol. Chem. Phys., 221, in press (2020).

5 . 主な発表論文等

4 . 発表年 2019年

〔雑誌論文〕 計3件(うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件)	
1.著者名	4.巻
Yosuke Oga, Yuhei Hosoi, Akinori Takasu	186
2.論文標題	5.発行年
·····	
Synthesis of cyclic Poly(methyl methacrylate) via N-Heterocyclic carbene (NHC) initiated-	2020年
anionic polymerization and subsequent ring-closing without need of highly dilute conditions	
amonto porymerization and subsequent ring crossing without need of mighty direct conditions	
3. hk÷t-47	6 目初し目然の声
3 . 雑誌名	6.最初と最後の頁
Polymer	122019
「掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	▲ 査読の有無
	有
10.1016/j.polymer.2019.122019	The state of the s
「 オープンアクセス	国際共著
ナープンフクセフでけたい、VHナープンフクセフが困難	
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	-
1.著者名	4 . 巻
	_
Keiji Naruse, Akinori Takasu, Masahiro Higuchi	221
	c
	5 . 発行年
Direct Observation of a Cyclic Vinyl Polymer Prepared by Anionic Polymerization using N-	2020年
Heterocyclic Carbene and Subsequent Ring-Closure without Highly Diluted Conditions	
	6 BM BW 6 E
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
Macromolecular Chemistry and Physics	in press
masterior source. Sitem extry and tripered	5.000
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.1002/macp.202000004	有
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセス	国際共著
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
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	-
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 1.著者名	- 4.巻
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	-
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 1.著者名	- 4.巻
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 1 . 著者名 高須昭則	- 4.巻 68
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 1 . 著者名 高須昭則 2 . 論文標題	- 4 . 巻 68 5 . 発行年
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 1 . 著者名 高須昭則	- 4.巻 68
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 1 . 著者名 高須昭則 2 . 論文標題	- 4 . 巻 68 5 . 発行年
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 1 . 著者名 高須昭則 2 . 論文標題 N-ヘテロ環状カルベンを開始剤とする高分子合成	- 4 . 巻 68 5 . 発行年 2019年
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 1 . 著者名 高須昭則 2 . 論文標題 N-ヘテロ環状カルベンを開始剤とする高分子合成 3 . 雑誌名	- 4 . 巻 68 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁
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 1 . 著者名 高須昭則 2 . 論文標題 N-ヘテロ環状カルベンを開始剤とする高分子合成	- 4 . 巻 68 5 . 発行年 2019年
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 1 . 著者名 高須昭則 2 . 論文標題 N-ヘテロ環状カルベンを開始剤とする高分子合成 3 . 雑誌名	- 4 . 巻 68 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁
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 1 . 著者名 高須昭則 2 . 論文標題 N-ヘテロ環状カルベンを開始剤とする高分子合成 3 . 雑誌名	- 4 . 巻 68 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁
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 1 . 著者名 高須昭則 2 . 論文標題 N-ヘテロ環状カルベンを開始剤とする高分子合成 3 . 雑誌名 高分子	- 4 . 巻 68 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 67-68
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 1 . 著者名 高須昭則 2 . 論文標題 N-ヘテロ環状カルベンを開始剤とする高分子合成 3 . 雑誌名	- 4 . 巻 68 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁
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 1 . 著者名 高須昭則 2 . 論文標題 N-ヘテロ環状カルベンを開始剤とする高分子合成 3 . 雑誌名 高分子 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	- 4 . 巻 68 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 67-68 査読の有無
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 1 . 著者名 高須昭則 2 . 論文標題 N-ヘテロ環状カルベンを開始剤とする高分子合成 3 . 雑誌名 高分子	- 4 . 巻 68 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 67-68
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 1 . 著者名 高須昭則 2 . 論文標題 N-ヘテロ環状カルベンを開始剤とする高分子合成 3 . 雑誌名 高分子 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) なし	- 4 . 巻 68 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 67-68 査読の有無 有
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 1 . 著者名 高須昭則 2 . 論文標題 N-ヘテロ環状カルベンを開始剤とする高分子合成 3 . 雑誌名 高分子 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	- 4 . 巻 68 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 67-68 査読の有無
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 1 . 著者名 高須昭則 2 . 論文標題 N-ヘテロ環状カルベンを開始剤とする高分子合成 3 . 雑誌名 高分子 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) なし オープンアクセス	- 4 . 巻 68 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 67-68 査読の有無 有
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 1 . 著者名 高須昭則 2 . 論文標題 N-ヘテロ環状カルベンを開始剤とする高分子合成 3 . 雑誌名 高分子 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) なし	- 4 . 巻 68 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 67-68 査読の有無 有
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 1 . 著者名 高須昭則 2 . 論文標題 N-ヘテロ環状カルベンを開始剤とする高分子合成 3 . 雑誌名 高分子 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) なし オープンアクセス	- 4 . 巻 68 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 67-68 査読の有無 有
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 1 . 著者名 高須昭則 2 . 論文標題 N-ヘテロ環状カルベンを開始剤とする高分子合成 3 . 雑誌名 高分子 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) なし 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	- 4 . 巻 68 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 67-68 査読の有無 有
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 1 . 著者名 高須昭則 2 . 論文標題 N-ヘテロ環状カルベンを開始剤とする高分子合成 3 . 雑誌名 高分子 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) なし 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 [学会発表] 計20件(うち招待講演 7件/うち国際学会 5件)	- 4 . 巻 68 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 67-68 査読の有無 有
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 1 . 著者名 高須昭則 2 . 論文標題 N-ヘテロ環状カルベンを開始剤とする高分子合成 3 . 雑誌名 高分子 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) なし 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 【学会発表】 計20件(うち招待講演 7件/うち国際学会 5件) 1 . 発表者名	- 4 . 巻 68 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 67-68 査読の有無 有
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 1 . 著者名 高須昭則 2 . 論文標題 N-ヘテロ環状カルベンを開始剤とする高分子合成 3 . 雑誌名 高分子 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) なし 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 [学会発表] 計20件(うち招待講演 7件/うち国際学会 5件)	- 4 . 巻 68 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 67-68 査読の有無 有
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 1 . 著者名 高須昭則 2 . 論文標題 N-ヘテロ環状カルベンを開始剤とする高分子合成 3 . 雑誌名 高分子 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) なし 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 【学会発表】 計20件(うち招待講演 7件/うち国際学会 5件) 1 . 発表者名	- 4 . 巻 68 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 67-68 査読の有無 有
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 1 . 著者名 高須昭則 2 . 論文標題 N-ヘテロ環状カルベンを開始剤とする高分子合成 3 . 雑誌名 高分子 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) なし 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 【学会発表】 計20件(うち招待講演 7件/うち国際学会 5件) 1 . 発表者名	- 4 . 巻 68 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 67-68 査読の有無 有
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 1 . 著者名 高須昭則 2 . 論文標題 N-ヘテロ環状カルベンを開始剤とする高分子合成 3 . 雑誌名 高分子 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) なし 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 【学会発表】 計20件(うち招待講演 7件/うち国際学会 5件) 1 . 発表者名	- 4 . 巻 68 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 67-68 査読の有無 有
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 1 . 著者名 高須昭則 2 . 論文標題 N-ヘテロ環状カルベンを開始剤とする高分子合成 3 . 雑誌名 高分子 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) なし 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 【学会発表】 計20件(うち招待講演 7件/うち国際学会 5件) 1 . 発表者名	- 4 . 巻 68 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 67-68 査読の有無 有
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 1 . 著者名 高須昭則 2 . 論文標題 N-ヘテロ環状カルベンを開始剤とする高分子合成 3 . 雑誌名 高分子 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) なし 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 (学会発表) 計20件(うち招待講演 7件/うち国際学会 5件) 1 . 発表者名 大賀陽介,高須昭則	- 4 . 巻 68 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 67-68 査読の有無 有
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 1 . 著者名 高須昭則 2 . 論文標題 N-ヘテロ環状カルベンを開始剤とする高分子合成 3 . 雑誌名 高分子 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) なし 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 (学会発表) 計20件(うち招待講演 7件/うち国際学会 5件) 1 . 発表者名 大賀陽介,高須昭則 2 . 発表標題	- 4 . 巻 68 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 67-68 査読の有無 有
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 1 . 著者名 高須昭則 2 . 論文標題 N-ヘテロ環状カルベンを開始剤とする高分子合成 3 . 雑誌名 高分子 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) なし 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 [学会発表] 計20件(うち招待講演 7件/うち国際学会 5件) 1 . 発表者名 大賀陽介,高須昭則	- 4 . 巻 68 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 67-68 査読の有無 有
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 1 . 著者名 高須昭則 2 . 論文標題 N-ヘテロ環状カルベンを開始剤とする高分子合成 3 . 雑誌名 高分子 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) なし 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 (学会発表) 計20件(うち招待講演 7件/うち国際学会 5件) 1 . 発表者名 大賀陽介,高須昭則 2 . 発表標題	- 4 . 巻 68 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 67-68 査読の有無 有
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	- 4 . 巻 68 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 67-68 査読の有無 有
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	- 4 . 巻 68 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 67-68 査読の有無 有
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	- 4 . 巻 68 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 67-68 査読の有無 有
オーブンアクセスではない、又はオーブンアクセスが困難 1 . 著者名 高須昭則 2 . 論文標題 N-ヘテロ環状カルベンを開始剤とする高分子合成 3 . 雑誌名 高分子 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)なし オーブンアクセス オーブンアクセス オーブンアクセスではない、又はオーブンアクセスが困難 (学会発表) 計20件(うち招待講演 7件/うち国際学会 5件) 1 . 発表者名 大賀陽介,高須昭則 2 . 発表標題 N-置換マレイミドのN-ヘテロ環状カルベンによるアニオン重合	- 4 . 巻 68 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 67-68 査読の有無 有
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	- 4 . 巻 68 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 67-68 査読の有無 有

. 75.7.0
1.発表者名
高須昭則
※中が小川」「COMを次にこるの数が「ニールルン、「日本人の利用を開
高分子学会 高分子基礎物性研究会(招待講演)
2019年
20134
1.発表者名
大賀陽介,高須昭則
2.発表標題
N-ヘテロ環状カルベンを用いた各種ビニルモノマーの重合とその閉環反応
3 . 学会等名
第50回中部化学関連学協会支部連合秋季大会
4.発表年
2019年
1.発表者名
大賀陽介,高須昭則
2 . 発表標題
N-ヘテロ環状カルベンによるN-置換マレイミドのアニオン重合及びその閉環反応
3.学会等名
第68回高分子討論会
4.発表年
- 2019年
۷۱۱۵ ۱۰
4 改丰业权
1. 発表者名
大賀陽介,細井悠平,高須昭則
2.発表標題
N-ヘテロ環状カルベンを開始剤に用いた環状ポリメタクリル酸メチルの新規合成法
and the American
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
成瀬恵司,高須昭則
9 7% = 14ETX
2.発表標題
N-ヘテロ環状カルベンを用いた非共役ジエンのアニオン重合
3.学会等名
3 · 子云寺台 第 6 8 回高分子討論会
第 0 6 凹向刀丁削端云
4 . 発表年
2019年
20194
4
1.発表者名
Akinori Takasu
2 . 発表標題
Syntheis of Cyclic Vinyl Polymers Via Ring-closure Procedure Without Need of Highly Diluted Condition
Synthesis of Sychic Vinys Forymers via King-Crosule Frocedure Without Need of Highly Diruted Condition
3.学会等名
The 16th Pacific Polymer Conference (PPC16)(招待講演)(国際学会)
The lotter down to respect terms less (1700) (still light) (12)
4 . 発表年
2019年
20.0
1.発表者名
Yosuke Oga, Akinori Takasu
Todake oga, Aktrioti Takada
2 . 発表標題
New Synthetic Method of Cyclic Vinyl Polymers Initiated by N-Heterocyclic Carbene without Highly Diluted Condition
5,
3.学会等名
The 16th Pacific Polymer Conference (PPC16)(国際学会)
4 . 発表年
2019年
1.発表者名
Keiji Naruse, Akinori Takasu
2 . 発表標題
Anionic Polymerization of Non-conjugated Diene Initiated by N-Heterocyclic Carbene in the Presence of Lewis Acid
3 . 学会等名
The 16th Pacific Polymer Conference (PPC16)(国際学会)
4 . 発表年
2019年
2019年

1.発表者名
2.光な標題 無希釈条件下での閉環反応による環状ビニルポリマー合成法の新展開
MINIMAN TO SESSION OF MANAGEMENT
3 . 子云寺石 2018年度東海高分子学生研究会(招待講演)
2010年及末海向为1年上前76公(11171時次)
4.発表年
2019年
1.発表者名
Yuhei Hosoi, Akinori Takasu
2. 発表標題
Synthesis of Cyclic Vinyl Polymer Initiated by N-Heterocyclic Carbene
3 . 学会等名
The 12th SPSJ International Polymer Conference(国際学会)
4 . 発表年 2018年
20104
1.発表者名
細井悠平,高須昭則
N-ヘテロ環状カルベンを用いた環状ビニルポリマーの設計と合成
3.チスサロ 第49回中部化学関連学協会支部連合秋季大会
4.発表年
2018年
1 改丰之夕
1.発表者名 高須昭則
IQ/못떠지)
2.発表標題
希釈条件を必要としない閉環反応による環状ビニルポリマーの設計と合成
3.学会等名
高分子学会 中国四国支部高分子研究会(招待講演)
1

1. 発表者名
Akinori Takasu
Design of Cyclic Vinyl Polymers via Ring-Closure Procedure without Highly Diluted Condition
beargn or eyerre vinys respines the king produce resocute in their mighty brinted condition
3 . 学会等名
International Symposium: Polymers Meet Topology(招待講演)(国際学会)
4.発表年
2019年
1. 発表者名
高須昭則
2.光衣標題 希釈条件を必要としない閉環反応による環状ビニルポリマーの合成
市が示けて必要としない国際人間による権がにニアかり、この日成
3 . 学会等名
第 6 7 回高分子討論会
4.発表年
2018年
1.発表者名
細井悠平,高須昭則
Z : 元代標題 N-ヘテロ環状カルベンを用いた環状ビニルポリマーの合成
TO TAKE TO LAW TO AND TO SOLD
3.学会等名
第 6 7 回高分子討論会
4.発表年
2018年
1. 発表者名
高須昭則
~ 元代標題 希釈条件を必要としない閉環反応による環状ビニルポリマーの設計と合成
THE MARKET CONTRACTOR OF THE PARTY OF THE PA
3 . 学会等名
第11回日本ゼオン座談会(招待講演)
4. 発表年
2018年

1.発表者名 高須昭則	
2.発表標題 希釈条件を必要としない閉環反応による環状ビニルポリマーの設計と合成	
3.学会等名 第 6 7 回高分子学会年次大会(招待講演)	
カッ・	
4 . 発表年 2018年	
1.発表者名 成瀬恵司,高須昭則	
2.発表標題	
N-ヘテロ環状カルベン/ルイス酸触媒系による立体規則性ポリ(乳酸)の合成	
3.学会等名 第 6 7 回高分子学会年次大会	
4.発表年 2018年	
1.発表者名	
知并悠平,高須昭則 細井悠平,高須昭則	
2 . 発表標題 ルイス酸存在下におけるN-ヘテロ環状カルベンを用いた環状ビニルポリマーの合成と拡張	
3.学会等名 第 6 7 回高分子学会年次大会	
4.発表年 2018年	
〔図書〕 計1件	
1 . 著者名	4.発行年
細井悠平,高須昭則	2018年
2 . 出版社	5.総ページ数
シーエムシー出版	9
3.書名 環状高分子の合成と機能発現	
(产类时产集)	

〔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
--	---------------------------	-----------------------	----