

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 5 月 11 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H03917

研究課題名(和文) ビニルモノマーの反復的1分子付加と高効率連結反応による周期配列高分子の構築

研究課題名(英文) Periodically Sequenced Polymers via Iterative Vinyl Monomer Additions and Subsequent Efficient Polymerizations

研究代表者

上垣外 正己 (Kamigaito, Masami)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：00273475

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 34,100,000円

研究成果の概要(和文)：合成高分子におけるモノマー配列制御、とくに連鎖的な重合機構で重合されるビニルモノマーの高度な配列制御は、高分子化学における究極の課題である。本研究では、まず原子移動ラジカル付加反応などによりビニルモノマーを1分子ずつ付加させ、定序配列オリゴマーを合成した。両末端にビニル基などの反応性部位を導入した後に、オレフィンメタセシス重合、チオール・エン重合、ラジカル異性化重合などにより高効率に連結することで、ポリマー主鎖にビニルモノマー配列が1分子単位で組み込まれた周期配列高分子の合成に成功した。さらに、立体構造や分子量の制御に加え、官能基を導入し、モノマー配列がポリマー物性に及ぼす影響を明らかとした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ビニルモノマー配列が1分子単位で精密に制御された周期配列高分子の合成が初めて可能となり、高分子化学における究極の課題の解決策を示したことは学術的に意義深い。さらに周期配列高分子に対して分子量と立体構造の制御も可能となり、究極のビニルポリマーにさらに近づいたとして高く評価される。また、1分子単位でのビニルモノマー配列がポリマー物性に及ぼす影響がわかりつつあり、高分子構造と物性の研究にも波及効果が期待される。このような超精密制御ビニルポリマーの合成が可能となることで、高性能・高機能な次世代ビニルポリマーの発展につながり、工業的および社会的意義も大きいと考えられる。

研究成果の概要(英文)：Monomer sequence control in synthetic polymers is one of the most challenging topics in polymer chemistry, in particular, for vinyl polymers, which are usually prepared by chain-growth addition polymerizations. In this research, sequence-regulated oligomers were first prepared by iterative atom-transfer radical additions of vinyl monomers. After introduction of reactive groups such as vinyl groups at the chain ends, the end-functionalized sequence-regulated oligomers were linked by precision polymerizations, such as olefin metathesis polymerization, thiol-ene polymerization, and radical isomerization polymerization, to produce sequence-regulated polymers with periodic vinyl monomer sequences in the main chain. Furthermore, simultaneous control of stereostructures and molecular weights as well as introduction of polar functional groups was achieved. Finally, effects of monomer sequences on polymer properties were evaluated.

研究分野：高分子化学

キーワード：ビニルモノマー モノマー配列 シークエンス ラジカル付加 一分子付加 メタセシス チオール・エン 異性化重合

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、研究者個人に帰属します。

### 1. 研究開始当初の背景

タンパク質などの天然高分子は、それを構成するモノマーが1分子単位で配列制御されてつなわれ、精密な一次構造により高次構造が制御され高度な機能や性能を発現している。このため、合成高分子における高度なモノマー配列制御は、性能や機能に優れた高分子の開発につながると期待され、高分子化学における究極の課題の一つである。とくに、ビニルポリマーは、合成高分子の中でも最も多様性と汎用性に富むが、連鎖的な付加重合によって合成されるため、1分子単位での高度なモノマー配列制御は原理上不可能である。

研究開始当初において、ビニルポリマーにおける広い意味での配列制御に関しては、長さ分布のあるモノマー連鎖が、順番につながったマルチブロックポリマーがリビングラジカル重合などによって合成されるようになり、その後も多くの研究者によってこの方法に基づく研究が進められている。

一方、ビニルポリマーにおける1分子単位でのモノマー配列制御は、ビニルモノマーを1分子ずつ順番につなぐ方法により数量体程度の短いオリゴマー分子では達成されていたが、分子量が1000を超えるようなものは稀であり、さらに、分子量が10000以上のものは報告例が全くなかった。我々は、原子移動ラジカル付加反応を用いて、ビニルモノマーを1分子ずつつなぎ、配列の制御されたオリゴマーを合成し、これをラジカル逐次重合により連結させることで、周期配列を有するビニルポリマーの合成に初めて成功していた。しかし、ラジカル逐次重合による方法では、ポリマーの数平均分子量は最大でも5000程度であり、高分子量の周期配列高分子の合成は困難であった。さらに、分子量や立体構造まで制御された周期配列ビニルポリマーは皆無であった。

### 2. 研究の目的

そこで本研究では、多様なビニルモノマーの1分子付加反応を反復的に繰り返して定序配列オリゴマーを合成し、その末端に反応性の官能基を導入した後に、高効率な種々の連結反応に基づく制御重合を開発して高分子化することで、合成高分子におけるビニルモノマーの高度な配列制御を可能とする方法論を確立することを目的とした。

ビニルモノマーは、連鎖重合により高分子化することが一般的であるが、共重合はモノマー反応性比に基づく統計に従って進行するため、1分子単位でのモノマー配列制御は原理的に不可能である。このため、従来の連鎖機構に基づく共重合ではなく、別の方法論に基づく配列制御ビニルポリマーの合成法を確立する必要がある。

### 3. 研究の方法

本研究においては、まず、(1)ビニルモノマーの1分子付加反応として原子移動ラジカル付加反応に加え、カチオン付加反応も使い、これらの付加反応の繰り返すことで、さまざまなビニルモノマーユニットが1分子単位で配列が制御されてつなわれた定序配列オリゴマーを合成する手法を確立し、定序配列オリゴマーライブラリーを構築する(図1)。次いで、定序配列オリゴマーの末端に、ビニル基などの反応性部位を導入することで、末端反応性定序配列オリゴマーを合成する。これらのオリゴマー末端の反応性部位の特徴を活かした高効率な連結法として、(2)オレフィンメタセシス重合、(3)チオール・エン重合、(4)ラジカル異性化重合について検討する。このように、末端反応性定序配列オリゴマーの設計から高効率連結反応の開発まで通して行うことで、ビニルモノマー配列が1分子単位で制御されてつなわれた周期配列高分子の合成法を確立する。さらに、各方法における分子の設計と重合の特徴を活かして、官能基の導入と立体構造および分子量制御へと発展させ、配列制御ビニルポリマー骨格に基づくポリマー物性に関する研究へと展開する。

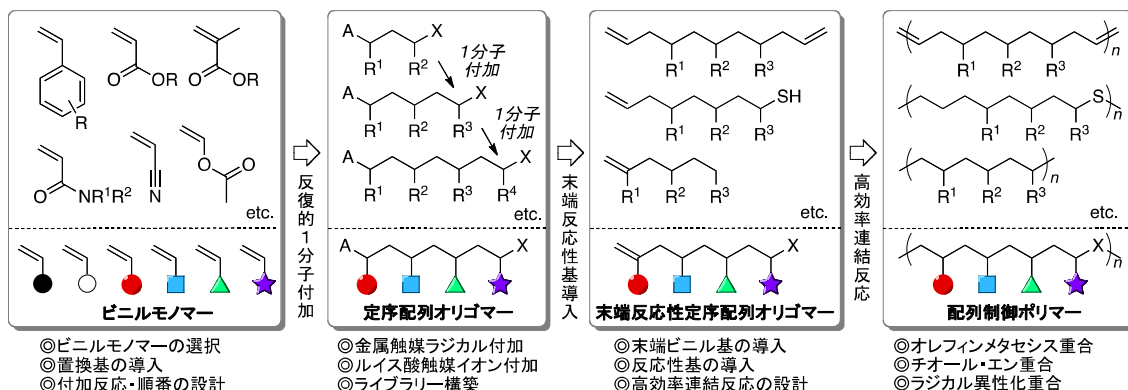


図1. ビニルモノマーの反復的1分子付加と高効率連結反応による周期配列高分子の構築

#### 4. 研究成果

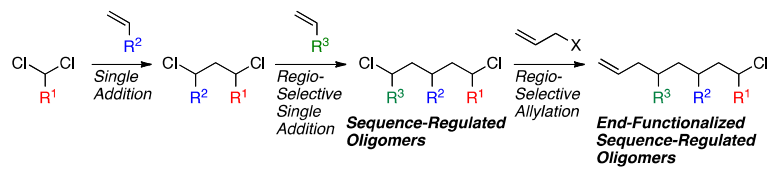
##### (1) 1分子付加反応の繰り返しによるモノマー配列の構築

炭素-ハロゲン結合を有する化合物に対して、遷移金属触媒を作用させ、スチレン誘導体、アクリル酸エステル、アクリロニトリルなどのビニルモノマーを1分子付加させ、生成物を単離精製することを繰り返すことにより、さまざまなビニルモノマー配列が1分子単位で組み込まれた一連の定序配列オリゴマーライブラリーを構築した(図2)。

とくに全て異なるモノマーユニットから成る配列制御オリゴマーの合成には、ルイス酸触媒を用いたカチオン付加反応も併用することで、選択的な合成が可能となった。また、炭素-塩素結合に隣接する末端のアクリル酸エステルユニットは、アミンを作用させることで選択的にアミド化され、置換基の異なるさまざまなアクリルアミドユニットの導入が可能となった。

このように開発した種々の定序配列オリゴマー合成法を、以下の高効率連結法に組み合わせた。

##### Iterative Single Unit Monomer Addition



##### End-Functionalized Sequence-Regulated Oligomers

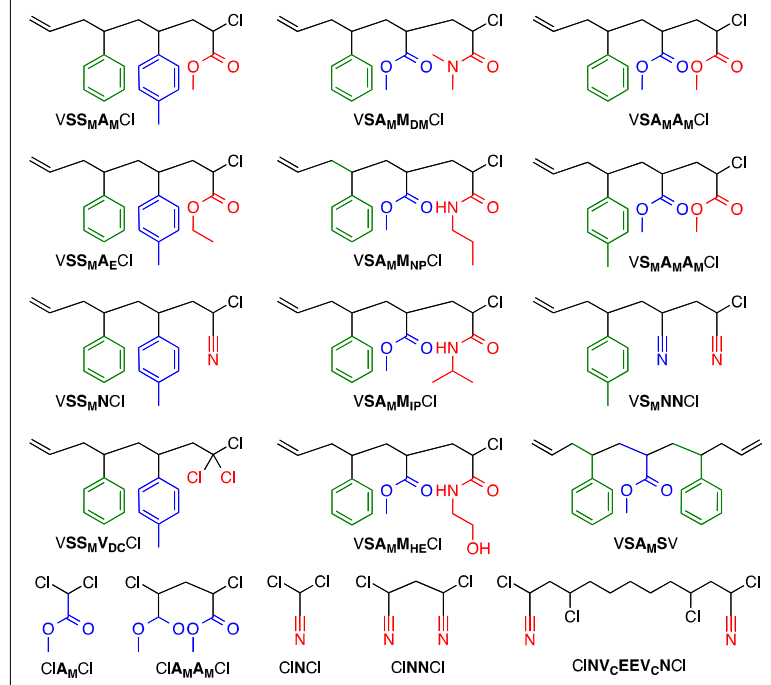


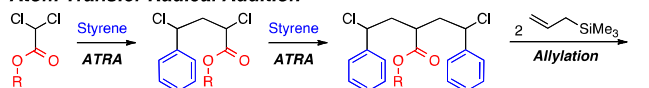
図2. ビニルモノマーの反復的1分子付加による定序配列オリゴマーライブラリーの構築

##### (2) オレフィンメタセシス重合に基づく連結法の開発

原子移動ラジカル付加反応を用いて、スチレン-アクリル酸エステル-スチレンの配列から成る定序配列オリゴマーを合成した後、両末端をアリル化することで対称型のテレケリック定序配列オリゴマーを合成した(図3)。

このテレケリックオレフィンに対して、第二世代 Grubbs 触媒 (G2) を用いて非環状ジエンメタセシス (ADMET) 重合を行うことで、数平均分子量数千程度のポリマーが得られた。さらに、メタセシス重合で生成した主鎖のオレフィンを水素化することで、メチレン-スチレン-アクリル酸エステル-スチレン-エチレンの繰り返し単位からなる周期配列高分子の合成が可能となった。生成ポリマーの全ての分子は、モノマー組成および配列において分布のない均一なポリマーであることが確認された。なお、このようなビニルポリマーは、通常の連鎖重合では合成できないポリマーである。ポリマーのガラス転移温度は、スチレン、アクリル酸エステル、エチレンから成る仮想的なランダム共重合体に比べて、20 °C ほど高いことが示された。

##### Atom Transfer Radical Addition



##### Olefin Metathesis Polymerization

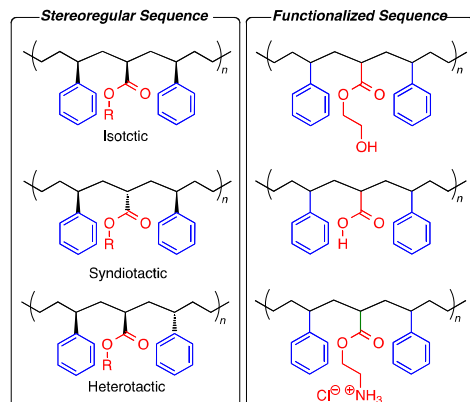
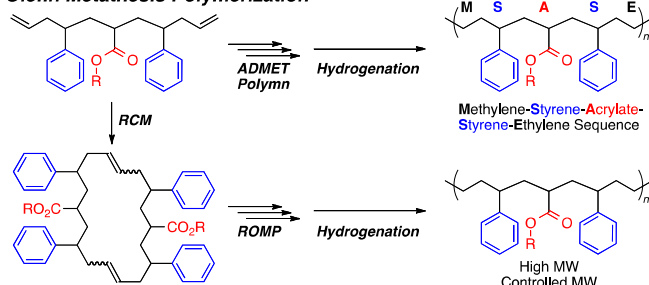


図3. オレフィンメタセシス重合と組み合わせた周期配列高分子の合成

さらに、テレケリックオレフィン定序配列オリゴマーを高希釈下で、G2 を作用させると、二量化に続く閉環メタセシス (RCM) により、18 員環の環状二量体が選択的に得られることを見出した。この環状定序配列オリゴマーは、G2 によりエントロピー駆動型の閉環メタセシス重合 (ROMP) により重合可能で、数平均分子量 1 万を超えるポリマーを与え、さらに重合はリビング的に進行し分子量の制御が可能であった。

また、環状定序配列オリゴマーは、再結晶とカラムにより、立体構造の異なるイソタクチック、シンジオタクチック、ヘテロタクチックの立体規則性オリゴマーに分離可能なことを見出した。これらをそれぞれ重合することで、モノマー配列に加え分子量と立体構造が同時に制御されたビニルポリマー等価体の合成が可能となった。

アクリル酸エステル部位に、水酸基、カルボン酸基、アミノ塩酸塩基などが導入された官能基周期配列高分子の合成も可能であった。これらのポリマーは、極性官能基間での水素結合やイオン間相互作用などにより、高いガラス転移温度を示すと共に、極性溶媒への溶解性が向上することが明らかとなった。

### (3)チオール・エン重合に基づく連結法の開発

同様にビニルモノマーの原子移動ラジカル付加反応により定序配列オリゴマーを合成した後に、末端にアリル基とチオエステル基を導入し、スチレン、アクリル酸エステル、アクリルアミドなどのビニルモノマーユニットを有する一連の末端反応性定序配列オリゴマーを得た (図 4)。

この末端反応性定序配列オリゴマーにブチルアミンを作用させることで、チオエステルからチオールへと定量的に変換し、そのまま系中で UV 照射を行うとチオール・エン重合が進行し、さまざまなビニルモノマー配列を有する周期配列高分子が得られることを見出した。さらに、このチオール・エン重合は、1 分子内にオレフィンをもつ aa 型のモノマーと、1 分子内にチオエステルをもつ bb 型のモノマーの組み合わせでも同様に進行し、異なるモノマー配列を有するポリマーの合成も可能となった。

そこで、原子移動ラジカル付加反応とチオール・エン重合を駆使することで、モノマー組成は同じでも、配列の順序が異なる周期配列高分子の合成を行った。例えば、周期配列中にスチレンを 2 単位、アクリル酸メチルを 4 単位有する 3 種類の周期配列高分子では、アクリル酸メチルの連鎖が短くなるにつれ、ポリマーのガラス転移温度が 20 °C ほど上昇するとともに、非極性溶媒のヘキサンと THF の混合溶媒への溶解における温度応答性がシャープになることが示された。このように、モノマー組成が同じであっても、1 分子単位でのモノマー配列が異なると、ポリマーの物性に影響を及ぼすことが明らかとなった。

さらに、カテコールやアミノ塩酸塩基を有する周期配列高分子の合成にも成功し、両者の官能基が隣り合う配列を有するポリマーの方が高いガラス転移温度を示すことも明らかとした。

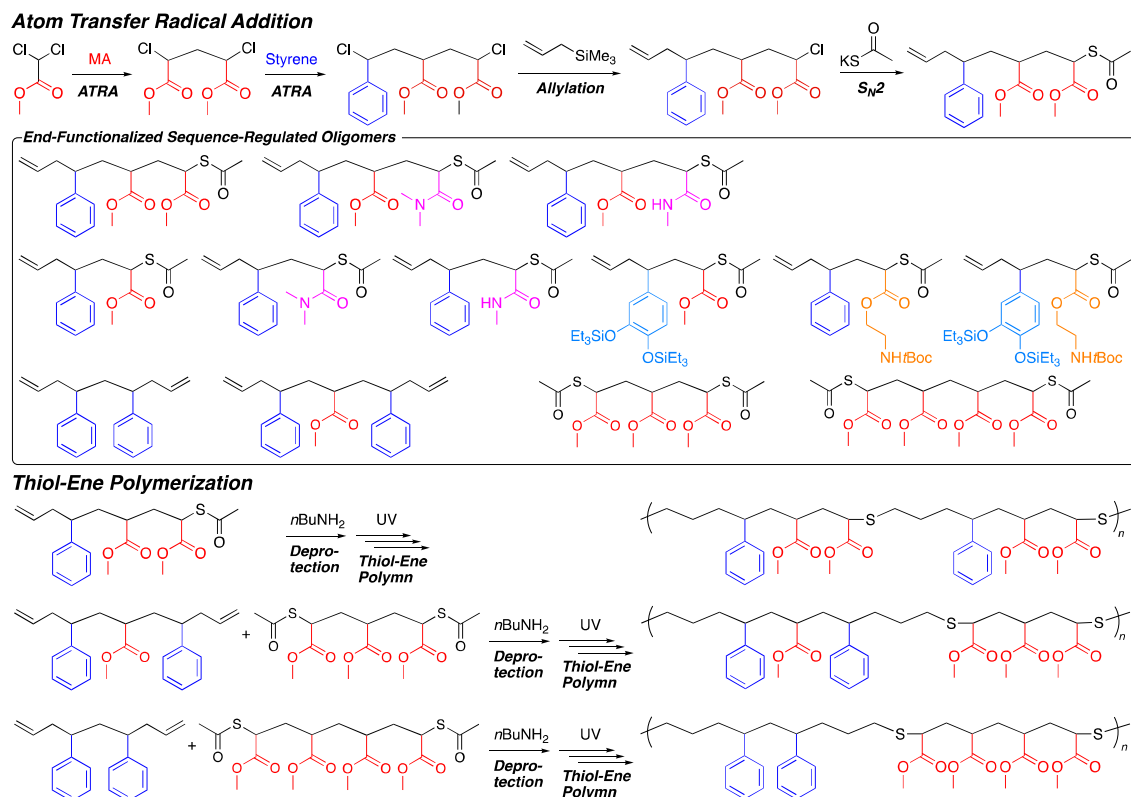


図 4 . チオール・エン重合と組み合わせた周期配列高分子の合成

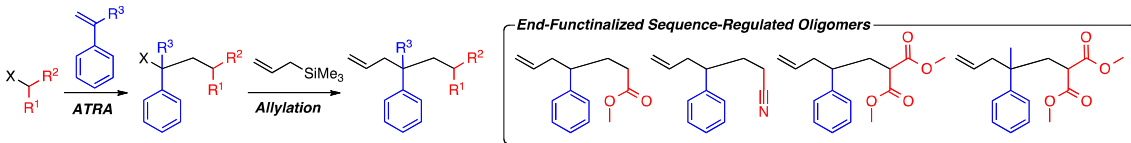
#### (4)ラジカル異性化重合に基づく連結法の開発

末端反応性定序配列オリゴマーとして、ビニル基とラジカルによって引き抜き可能な水素原子を有する一連の化合物を、炭素-塩素結合を有する化合物とスチレン誘導体との原子移動ラジカル付加反応に続くアリル化によって合成した(図5)。

これらの化合物をラジカル重合すると、ビニル基にラジカルが付加した後に、分子内で6員環の遷移状態を経て5位にある水素が引き抜かれてラジカルの異性化が起これば、1,5-水素移動ラジカル重合により主鎖にビニルモノマー配列が組み込まれた周期配列高分子の合成が可能になると期待される。

実際に AIBN を用いてラジカル重合を行ったところ、スチレンとアクリル酸メチル単位を有する化合物では、最大で 60% 程度の異性化重合が進行した。スチレン部位を $\alpha$ -メチルスチレンに変え、末端をマロン酸エステルの構造に変えた化合物を用いると、ほぼ定量的に 1,5-水素移動ラジカル重合が進行し、周期配列高分子の合成が可能となった。さらに、この定序配列オリゴマーは、キラルカラムによる光学分割により各エナンチオマーに分離することができ、これらをそれぞれラジカル重合することで、主鎖の不斉点に基づく光学活性配列制御ビニルポリマーの合成に初めて成功した。

##### Atom Transfer Radical Addition



##### 1,5-Hydrogen Shift Radical Polymerization

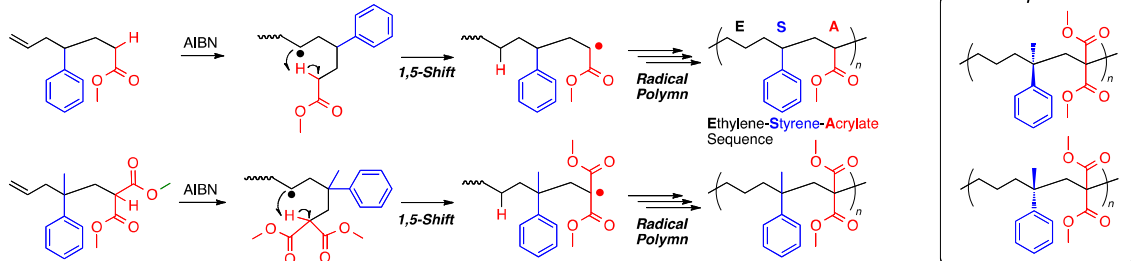


図5 . ラジカル異性化重合と組み合わせた周期配列高分子の合成

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計14件（うち査読付論文 14件 / うち国際共著 2件 / うちオープンアクセス 6件）

1. 著者名 Miyajima Masato, Satoh Kotaro, Kamigaito Masami	4. 巻 223
2. 論文標題 Periodically Functionalized Sequence Regulated Vinyl Polymers via Iterative Atom Transfer Radical Additions and Acyclic Diene Metathesis Polymerization	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Macromolecular Chemistry and Physics	6. 最初と最後の頁 2100426 ~ 2100426
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/macp.202100426	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 Uchiyama Mineto, Satoh Kotaro, Kamigaito Masami	4. 巻 124
2. 論文標題 Cationic RAFT and DT polymerization	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Progress in Polymer Science	6. 最初と最後の頁 101485 ~ 101485
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.progpolymsci.2021.101485	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 Miyajima Masato, Satoh Kotaro, Kamigaito Masami	4. 巻 12
2. 論文標題 Sequence-regulated vinyl polymers <i>via</i> iterative atom transfer radical additions and acyclic diene metathesis polymerization	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 423 ~ 431
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0PY01564D	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 Kamigaito Masami, Sawamoto Mitsuo	4. 巻 53
2. 論文標題 Synergistic Advances in Living Cationic and Radical Polymerizations	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 6749 ~ 6753
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.0c01392	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 Nothling Mitchell D., Fu Qiang, Reyhani Amin, Allison Logan Stephanie, Jung Kenward, Zhu Jian, Kamigaito Masami, Boyer Cyrille, Qiao Greg G.	4. 巻 7
2. 論文標題 Progress and Perspectives Beyond Traditional RAFT Polymerization	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Advanced Science	6. 最初と最後の頁 2001656 ~ 2001656
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/advs.202001656	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 該当する

1. 著者名 Uchiyama Mineto, Satoh Kotaro, Kamigaito Masami	4. 巻 55
2. 論文標題 Cooperative reduction of various RAFT polymer terminals using hydrosilane and thiol via polarity reversal catalysis	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 5327 ~ 5330
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9cc00900k	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 Konya Masato, Uchiyama Mineto, Satoh Kotaro, Kamigaito Masami	4. 巻 3
2. 論文標題 Cationic Polymerization via Activation of Alkoxyamines Using Photoredox Catalysts	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ChemPhotoChem	6. 最初と最後の頁 1100 ~ 1108
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cptc.201900148	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 Terao Yuya, Sugihara Shizuka, Satoh Kotaro, Kamigaito Masami	4. 巻 120
2. 論文標題 1:3 ABAA sequence-regulated substituted polymethylenes via alternating radical copolymerization of methyl cinnamate and maleic anhydride followed by post-polymerization reactions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 European Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 109225 ~ 109225
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.eurpolymj.2019.109225	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 Miyajima Masato, Satoh Kotaro, Horibe Takahiro, Ishihara Kazuaki, Kamigaito Masami	4. 巻 142
2. 論文標題 Multifactor Control of Vinyl Monomer Sequence, Molecular Weight, and Tacticity via Iterative Radical Additions and Olefin Metathesis Reactions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 18955 ~ 18962
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c09289	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 Huang Zixuan, Noble Benjamin B., Corrigan Nathaniel, Chu Yingying, Satoh Kotaro, Thomas Donald S., Hawker Craig J., Moad Graeme, Kamigaito Masami, Cote Michelle L., Boyer Cyrille, Xu Jiangtao	4. 巻 140
2. 論文標題 Discrete and Stereospecific Oligomers Prepared by Sequential and Alternating Single Unit Monomer Insertion	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 13392 ~ 13406
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.8b08386	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 該当する

1. 著者名 Terao Yuya, Satoh Kotaro, Kamigaito Masami	4. 巻 20
2. 論文標題 Controlled Radical Copolymerization of Cinnamic Derivatives as Renewable Vinyl Monomers with Both Acrylic and Styrenic Substituents: Reactivity, Regioselectivity, Properties, and Functions	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Biomacromolecules	6. 最初と最後の頁 192 ~ 203
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.biomac.8b01298	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 Hashimoto Hiroaki, Takeshima Hisaaki, Nagai Tomonari, Uchiyama Mineto, Satoh Kotaro, Kamigaito Masami	4. 巻 161
2. 論文標題 Valencene as a naturally occurring sesquiterpene monomer for radical copolymerization with maleimide to induce concurrent 1:1 and 1:2 propagation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymer Degradation and Stability	6. 最初と最後の頁 183 ~ 190
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymdegradstab.2019.01.025	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 Kamigaito Masami, Satoh Kotaro, Uchiyama Mineto	4. 巻 57
2. 論文標題 Degenerative chain transfer process: Controlling all chain growth polymerizations and enabling novel monomer sequences	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 243 ~ 254
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pola.29257	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 Satoh Kotaro, Ishizuka Kenta, Hamada Tsuyoshi, Handa Masato, Abe Tomohiro, Ozawa Satoshi, Miyajima Masato, Kamigaito Masami	4. 巻 52
2. 論文標題 Construction of Sequence-Regulated Vinyl Copolymers via Iterative Single Vinyl Monomer Additions and Subsequent Metal-Catalyzed Step-Growth Radical Polymerization	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 3327 ~ 3341
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.9b00676	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56件 (うち招待講演 17件 / うち国際学会 18件)

1. 発表者名 M. Kamigaito
2. 発表標題 Synergistic Developments in Living Cationic and Radical Polymerizations for Sustainability
3. 学会等名 ACS Spring 2022 Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 M. Kamigaito
2. 発表標題 Multiple Controls of Vinyl Monomer Sequence, Molecular Weight, and Stereoregularity via Iterative Single Unit Monomer Additions and Controlled Polymerizations
3. 学会等名 The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 M. Kamigaito
2. 発表標題 Synergistic Advances in Living Cationic and Radical Polymerizations and Sustainable Developments
3. 学会等名 IUPAC-MACRO2020+ (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 M. Kamigaito
2. 発表標題 Sequence-Regulated Vinyl Polymers by Controlled Radical Additions and Precision Polymerizations
3. 学会等名 IUPAC-MACRO2020+ (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 上垣外正己
2. 発表標題 ラジカル反応に基づく配列制御ビニルポリマーの合成
3. 学会等名 第56回北海道支部研究発表会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 上垣外正己
2. 発表標題 ラジカル重合における多重制御重合系の開発
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 上垣外正己
2. 発表標題 ラジカル重合における多重制御重合系の開発
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 YOO Dasom, 宮島雅斗, 内山峰人, 佐藤浩太郎, 上垣外正己, AMEDURI Bruno
2. 発表標題 -トリフルオロメチルアクリル酸エステルとビニルエーテルのラジカル共重合におけるモノマー連鎖制御と分子量制御
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山田勇介, 宮島雅斗, 内山峰人, 上垣外正己
2. 発表標題 1 分子ラジカル付加とチオール-エン重付加によるカテコールやアミノ基を有する配列制御高分子の合成
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 YOO Dasom, 宮島雅斗, 内山峰人, 佐藤浩太郎, 上垣外正己, AMEDURI Bruno
2. 発表標題 -トリフルオロメチルアクリル酸エステルとビニルエーテルの2:1交互ラジカル共重合とフッ素含有機能性ポリマーの合成
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 山田勇介, 宮島雅斗, 内山峰人, 上垣外正己
2. 発表標題 1 分子ラジカル付加とチオール-エン重付加による官能基が組み込まれた配列制御高分子の合成
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 宮島雅斗, 内山峰人, 佐藤浩太郎, 堀部貴大, 石原一彰, 上垣外正己
2. 発表標題 一分子ラジカル付加とオレフィンメタセシスを駆使した立体規則性配列制御ビニルポリマーの合成
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 山田勇介, 宮島雅斗, 内山峰人, 上垣外正己
2. 発表標題 1 分子ラジカル付加とチオール-エン重付加による官能基が組み込まれた配列制御高分子の合成
3. 学会等名 2020年度東海高分子研究会学生発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 YOO Dasom, 宮島雅斗, 内山峰人, 佐藤浩太郎, 上垣外正己, AMEDURI Bruno
2. 発表標題 -トリフルオロメチルアクリル酸エステルとビニルエーテルの2:1交互ラジカル共重合
3. 学会等名 2020年度東海高分子研究会学生発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 相馬健太, 内山峰人, 原光生, 関隆広, 増淵雄一, 上垣外正己
2. 発表標題 定序配列オリゴマーのオレフィンメタセシス重合による配列制御エチレン-スチレン共重合体の合成と解析
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 平野桂人, 大平奈津美, 相馬健太, 内山峰人, 上垣外正己
2. 発表標題 リビングラジカル重合と分取精製を駆使した単分散温度応答性高分子の合成と評価
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 相馬健太, 藤原直生, 山田勇介, 宮島雅斗, 内山峰人, 上垣外正己
2. 発表標題 1分子ラジカル付加とメタセシス反応によるスチレン系配列制御高分子の合成
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 森川元喜, 谷元貴幸, YOO Dasom, 宮島雅斗, 内山峰人, 上垣外正己
2. 発表標題 リビングラジカル重合とチオール・エン反応によるマルチブロック共重合体の合成
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 相馬健太, 内山峰人, 上垣外正己
2. 発表標題 1 分子ラジカル付加とメタセシス反応による配列制御スチレン エチレン共重合体の合成
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 相馬健太, 内山峰人, 上垣外正己
2. 発表標題 1 分子ラジカル付加とメタセシス反応を駆使した配列制御スチレン エチレン共重合体の合成
3. 学会等名 2021年度東海高分子研究会学生発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 M. Kamigaito
2. 発表標題 Vinyl Monomer Sequence Control via Precision Polymerization
3. 学会等名 2019 Japan-USA Symposium on Polymer Chemistry: Macromolecules: - Challenges and Opportunities for the 21st Century - (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Kamigaito
2. 発表標題 Vinyl Monomer Sequence Control via Precision Polymerization
3. 学会等名 Precision Synthesis and Thin Film Self-Assembly of Polymers (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1 . 発表者名 M. Kamigaito
2 . 発表標題 Vinyl Monomer Sequence Control via Precision Polymerization
3 . 学会等名 The 16th Pacific Polymer Conference (PPC16) (招待講演) (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 M. Goto, M. Miyajima, M. Uchiyama, K. Satoh, M. Kamigaito
2 . 発表標題 Synthesis of Sequence-Regulated Vinyl Polymer by 1,5-Shift Radical Polymerization
3 . 学会等名 13th IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization (IP ' 19) (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 M. Miyajima, K. Satoh, M. Kamigaito
2 . 発表標題 Synthesis of Sequence-Regulated Vinyl Polymers by Entropy-Driven Ring-Opening Metathesis Polymerization
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 M. Goto, M. Miyajima, M. Uchiyama, K. Satoh, M. Kamigaito
2 . 発表標題 Synthesis of Sequence-Regulated Vinyl Polymer by 1,5-Shift Radical Polymerization
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 上垣外正己
2. 発表標題 精密重合における最近の進展
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 上垣外正己
2. 発表標題 遷移金属触媒によるラジカル付加反応を用いた精密重合
3. 学会等名 19-2高分子学会講演会「高分子合成～意のままに合成する技術と秘訣～」（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 後藤美咲, 宮島雅斗, 内山峰人, 佐藤浩太郎, 上垣外正己
2. 発表標題 1,5-シフトを伴う種々の定序配列ビニルモノマーのラジカル重合
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宮島雅斗, 佐藤浩太郎, 上垣外正己
2. 発表標題 18員環定序配列ビニルオリゴマーのエントロピー駆動型開環メタセシス重合および共重合
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 後藤美咲, 宮島雅斗, 内山峰人, 佐藤浩太郎, 上垣外正己
2. 発表標題 1,5-シフトを伴うラジカル異性化重合による配列制御ビニルポリマーの合成
3. 学会等名 第169回東海高分子研究会講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 後藤美咲, 宮島雅斗, 内山峰人, 佐藤浩太郎, 上垣外正己
2. 発表標題 1,5-シフトを伴うラジカル異性化重合による配列制御ビニルポリマーの合成
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 山田勇介, 宮島雅斗, 内山峰人, 上垣外正己
2. 発表標題 1 分子ラジカル付加とチオール-エン重付加による種々の官能基を有する配列制御高分子の合成
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 宮島雅斗, 佐藤浩太郎, 上垣外正己
2. 発表標題 エントロピー駆動型開環メタセシス重合による配列制御ビニルポリマーの合成
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 山田勇介, 宮島雅斗, 内山峰人, 上垣外正己
2. 発表標題 1 分子ラジカル付加とチオール-エン重付加による種々の官能基を有する配列制御高分子
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 後藤美咲, 宮島雅斗, 内山峰人, 佐藤浩太郎, 上垣外正己
2. 発表標題 1,5-シフトを伴うラジカル異性化重合による配列制御ビニルポリマーの合成
3. 学会等名 第50回中部化学関係協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 後藤美咲, 宮島雅斗, 内山峰人, 佐藤浩太郎, 上垣外正己
2. 発表標題 1,5-シフトを伴う種々の定序配列ビニルモノマーのラジカル重合
3. 学会等名 第28回ポリマー材料フォーラム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Kamigaito, K. Satoh, T. Soejima, M. Miyajima, Y. Tanaka
2. 発表標題 Sequence-Regulated Polymers via Iterative Single Monomer Addition and Controlled Polymerization
3. 学会等名 Bordeaux Polymer Conference 2018 (BPC2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 M. Kamigaito, K. Satoh,
2. 発表標題 Vinyl Monomer Sequence Regulation via Controlled Addition and Polymerization
3. 学会等名 The IUPAC World Polymer Congress (MACRO2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 M. Kamigaito
2. 発表標題 Monomer Sequence Regulation via Controlled Additions and Polymerizations
3. 学会等名 Japan-Korea Joint Symposium on Polymer Science 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 M. Kamigaito, K. Satoh
2. 発表標題 Monomer Sequence Regulation via Controlled Additions and Polymerizations
3. 学会等名 2nd International Conference of Molecular Engineering of Polymers (MEP-2018, MEP-2) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 M. Miyajima, K. Satoh, M. Kamigaito
2. 発表標題 Synthesis of Sequence-Regulated Vinyl Polymers via Combination of Atom Transfer Radical Additions and Olefin Metathesis Reactions
3. 学会等名 Japan-Korea Joint Symposium on Polymer Science 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 M. Goto, M. Uchiyama, K. Satoh, M. Kamigaito
2. 発表標題 1,5-Hydrogen Transfer Radical Polymerization for Synthesis of Sequence-Regulated Vinyl Polymers
3. 学会等名 The 12th SPSJ International Polymer Conference (IPC2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 M. Miyajima, K. Satoh, M. Kamigaito
2. 発表標題 Entropy-Driven Ring-Opening Metathesis Polymerization of Sequence-Regulated Cyclic Vinyl Oligomers
3. 学会等名 The 12th SPSJ International Polymer Conference (IPC2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Y. Tanaka, M. Uchiyama, K. Satoh, M. Kamigaito
2. 発表標題 Synthesis of Sequence-Regulated Polymers via Atom Transfer Radical Addition and Thiol-Ene Polymerization
3. 学会等名 International Conference on Advanced and Applied Petroleum, Petrochemicals, and, Polymers (ICAPP2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 上垣外正己
2. 発表標題 ビニルポリマーでモノマーが並ぶ反応開発
3. 学会等名 第8回CSJ化学フェスタ2018 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田中良樹, 内山峰人, 佐藤浩太郎, 上垣外正己
2. 発表標題 一分子ラジカル付加とチオール エン重付加による定序配列ポリマーの合成: ビニルモノマー配列の効果
3. 学会等名 第67回高分子学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 後藤美咲, 宮島雅斗, 田中良樹, 内山峰人, 佐藤浩太郎, 上垣外正己
2. 発表標題 水素移動を伴うラジカル異性化重合による配列制御ビニルポリマーの合成
3. 学会等名 第67回高分子学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 宮島雅斗, 佐藤浩太郎, 上垣外正己
2. 発表標題 ビニルモノマーの一分子ラジカル付加により合成した環状定序配列オリゴマーの開環メタセシス重合
3. 学会等名 第67回高分子学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 宮島雅斗, 佐藤浩太郎, 上垣外正己
2. 発表標題 ビニルモノマーの一分子ラジカル付加とメタセシス反応を駆使した配列制御ポリマーの合成
3. 学会等名 第165回東海高分子研究会講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田中良樹, 内山峰人, 佐藤浩太郎, 上垣外正己
2. 発表標題 1分子ラジカル付加とチオール エン重合を組み合わせた新規配列制御高分子の合成
3. 学会等名 第165回東海高分子研究会講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 宮島雅斗, 佐藤浩太郎, 上垣外正己
2. 発表標題 大環状配列制御ビニルオリゴマーのエントロピー駆動型開環メタセシス重合
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 後藤美咲, 宮島雅斗, 内山峰人, 佐藤浩太郎, 上垣外正己
2. 発表標題 配列制御ビニルポリマーに向けた1,5 水素移動を伴うラジカル異性化重合
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 後藤美咲, 宮島雅斗, 内山峰人, 佐藤浩太郎, 上垣外正己
2. 発表標題 配列制御ビニルポリマーに向けた1,5 水素移動を伴うラジカル異性化重合
3. 学会等名 第8回CSJ化学フェスタ2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田中良樹, 内山峰人, 佐藤浩太郎, 上垣外正己
2. 発表標題 1 分子ラジカル付加とチオール エン重合を組み合わせた新規配列制御高分子の合成
3. 学会等名 第49回中部化学関係協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 宮島雅斗, 佐藤浩太郎, 上垣外正己
2. 発表標題 Synthesis of Sequence-Regulated Vinyl Polymers by Combining Atom Transfer Radical Addition and Metathesis Polymerization
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
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
研究協力者	佐藤 浩太郎  (Sato Kotaro)		
研究協力者	内山 峰人  (Uchiyama Mineto)		

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			
オーストラリア	University of New South Wales			
フランス	University of Montpellier			