

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 14 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2023

課題番号：20H02786

研究課題名(和文) 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

研究課題名(英文) Synthesis of Cyclic Vinyl Polymers via Ring-Closure without 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) 13,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、N-ヘテロ環状カルベンを開始剤に用いたりピングアニオン重合と、その(末端基)の脱離基としての性質も活用して「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」を提案した。このアニオン重合では、開始末端基は、重合中是对カチオンとして成長アニオンに隣接し、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するため、高希釈条件を必要としない(ルイス酸の働きにより重合速度 >> 閉環(停止)反応速度の顕著な違いを達成できれば環のサイズを制御できる)。反応メカニズムに加え、モノマーの拡張や立体規則性の制御および得られる環状高分子の直接観察へと展開した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

末端のない環状高分子の制御合成は、絡み合いの効果を排除してダイレクトに高分子の一次構造と物性の相関に迫ることを可能にする。しかし、その合成法は、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り、20世紀最大の遺産である“リビング付加重合”を活用することができていない。線状高分子の閉環反応は、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。よって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。さらに線状高分子が混入した場合、その除去精製に多くの時間と労力を必要とする。これらの課題に対しては、これまでの慣用的な手法で対応するには限界があり、革新的な合成手法の開拓が必要である。

研究成果の概要(英文)：The relationship between the primary structures of polymers and their properties has long been recognized as an important research subject for polymer chemists. Advanced chemical procedures allowing precise control of the structure also enable us to examine the topological effects on polymer properties. Cyclic polymers possess unique characteristics due to the absence of polymer termini. To make progress in this research field, innovative synthetic procedures are essential. The synthetic strategy for cyclic polymers has two typical pathways: the ring closure of functional linear polymers and ring expansion polymerization using cyclic monomers, an initiator, or a catalyst. This report describes the recent synthetic evolution of cyclic polymers, focusing on our new strategy: ring closing without highly dilute conditions, including expansion of the range of the acceptable monomers, stereoregularity, and direct observation of the cyclic topology.

研究分野：高分子合成

キーワード：環状高分子 高希釈条件を必要としない閉環反応 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 マレイミド 直接観察 電子顕微鏡

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。

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

申請者は、ソルビン酸エステルを含む極性共役ジエンのアニオン重合に関する研究に従事してきた。¹⁻⁴⁾ 現在、合成化学の発展とともに進化してきた合成高分子に新たな魅力を付加するには、これまでにない革新的な分子設計が不可欠である。特に、末端のない環状高分子の制御合成は、絡み合いの効果を排除してダイレクトに高分子の一次構造と物性の相関に迫ることを可能にする。その合成法は、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

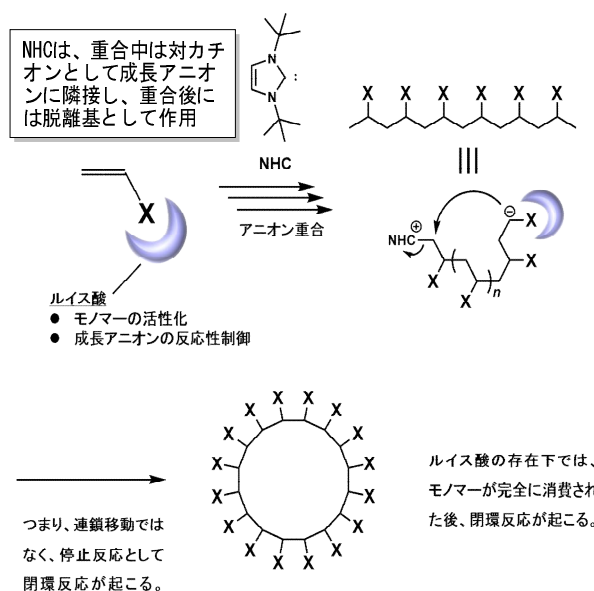


図1. 候補者が提案した重合速度と閉環反応の速度差を利用して希釈条件なしで環状ビニルポリマーを制御合成する原理

よる不飽和環状分子の環拡大重合が主流であり、20世紀最大の遺産である“リビング付加重合”が活用されていない。線状高分子の閉環反応は、分子間での反応を抑制するために高希釈条件を必要とする。よって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。さらに線状高分子が混入した場合、その除去精製に多くの時間と労力を必要とする。

2. 研究の目的

申請者は、N-ヘテロ環状カルベン(NHC)を開始剤に用いたりビングアニオン重合と、そのN-ヘテロ環状カルベニル基(末端基)の脱離基としての性質も活用して「高希釈条件を必要としない閉環反応による革新的環状高分子の合成法」を提案した(図1)。例えば、高いアルミニウムのLewis酸[メチルアルミニウムビス(2,6-di-tert-ブチルフェノキシド)(MAD)]存在下、ソルビン酸メチル(MS)のアニオン重合(初期モノマー濃度: 1M)を行うと、モノマーが完全に消費された後に閉環反応が起こり、分子量分布の狭い環状高分子が得られた(図2)。⁵⁾ これはLewis酸の働きにより、重合速度>>閉環(停止)速度が達成できたものと考えられる。この原理では、開始末

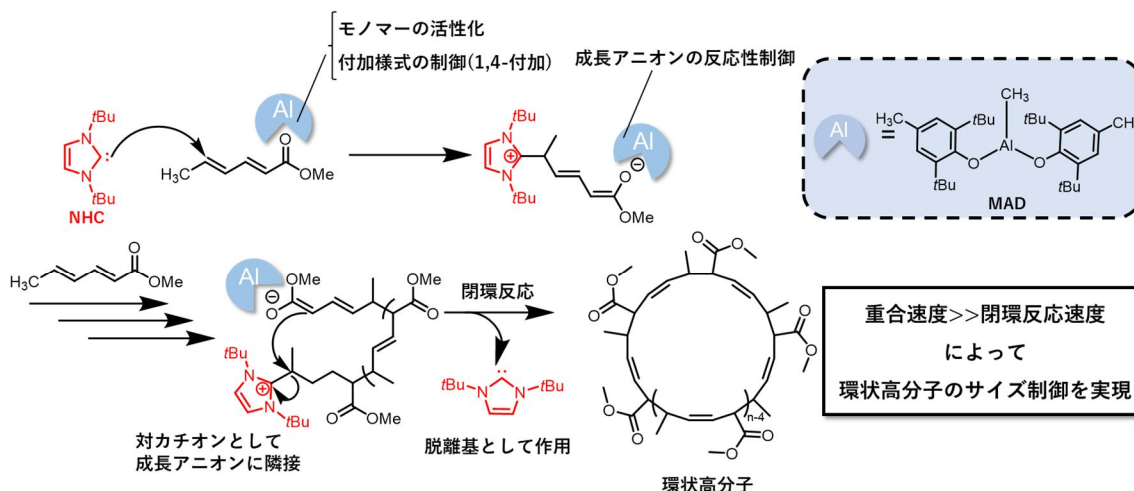


図2. 高希釈条件を必要とせず環状高分子を制御合成する例 (高須ら、JACS 2017)

端が重合中は対カチオンとして作用し(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閉環(停止)反応に選択的に関与するため高希釈条件を必要としないと考察した。

本研究は、科学分野においては、“高希釈条件を用いずに高分子の閉環反応を行う”という新しい研究分野確立に該当する。国内外における評価としては候補者が報告するまでは、世界中でも、このような研究例は一つもなかったため多くの科学者の注目を集め、現在ではその反応機構に関する議論が活発に行われるようになってきた。以下、申請書の計画に従って研究期間内に展開した3項目の内容を記す。

3. 研究の方法

研究計画に従って、まず種々のビニルモノマーのアニオン重合を検討すると同時に、反応機構の解明に迫った。予備実験として、メタクリル酸メチル(MMA)をMAD存在下でNHC開始剤を用いて重合を行っていた(高須ら、*Polymer* 2019)。また、NHCを開始剤に用いた重合例もあり(Chenら、*J. Am. Chem. Soc.* 2011)、それらの結果をもとに本課題に着手した。分子量の測定は、大学既存のサイズ排除クロマトグラフィー(SEC)を用いた。環状高分子の環構造の確認は、マトリックス支援レーザー脱離イオン化法-飛行時間形質量分析(MALDI-TOF-MS)測定に加えて、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた直接観察を行うことで補完した。最終年度には、塩基を開始触媒としたソルビン酸エステルのアニオン重合と低温重合による立体規則性の制御に挑戦した。

4. 研究成果

(1) 使用できるビニルモノマーの拡張⁶⁻⁹⁾

ソルビン酸エステルの重合結果を基に種々のビニルモノマーのアニオン重合を検討した。反応性の高い共役ビニルモノマーの代表であるメタクリル酸メチル(MMA)をMAD存在下でNHCを開始剤に用いて重合を行った。すでに、他の研究者による報告例があり、リビング的に重合が進んでいくがモノマーが消費されモノマーの濃度が下がるとプロトン移動が起こり、極性転換反応を経由して線状の高分子になると報告されていた(Chenら、*JACS* 2013)。MAD存在下ではそのプロトン移動を制御でき環状高分子が生成されると期待したが、モノマーの消費後に成長末端が開始末端隣接の炭素上の水素原子を引き抜き、本研究でも線状ポリマーが得られた。

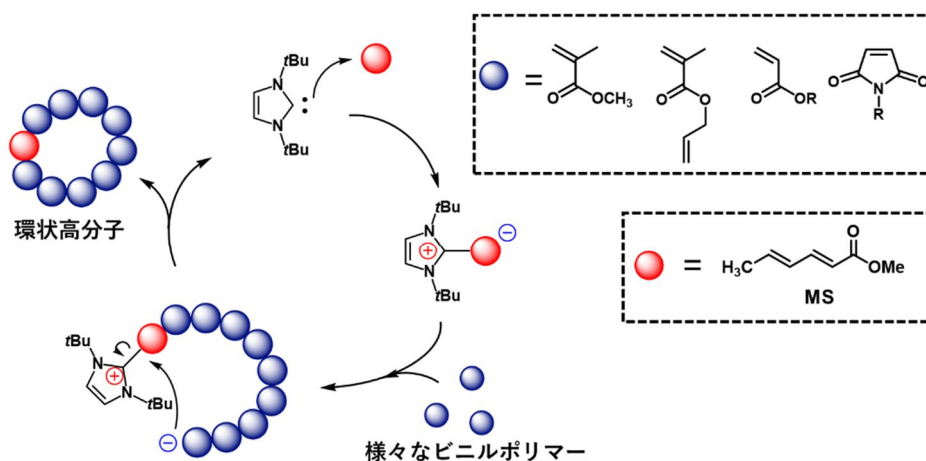


図3. 種々のモノマーを用いた高希釈条件を必要としない閉環反応

このように、NHCを用いて希釈条件を必要とせず環状ポリマーが得られた系は現在、ソルビン酸エステル類だけである。そこで、図3のように初めにNHCとMSを反応させた後、ビニルモノマーの重合を段階的に行うことで、様々なビニルモノマーから環状高分子が合成できると予想した。以下、MMAの重合について行った結果を説明する。NHCに対して1当量のMSをそれぞれ

NHC と反応させた後、20 から 100 当量の MMA を重合した。MAD 存在下で分子量(M_n) 7.2×10^3 - 29.1×10^3 の高分子が得られ、分子量分布(M_w/M_n)は、1.1₆ - 1.5₆ であった。その環構造を確認するために、マトリックス支援レーザー脱離イオン化法-飛行時間形質量分析(MALDI-TOF-MS)測定を行ったところ、どの重合系においても設計通り MS を一分子含む環状ポリ(MMA)の合成が示唆された。次に、環状主鎖中に一つ含まれている二重結合を選択的に切断し、その切断前後で環状と直鎖状のトポロジーの違いに由来する流体力学的半径の変化が確認できれば重合生成物は環状構造であることが証明できると考えた。酸化開裂(オゾン分解反応)後にサイズ排除クロマトグラフィー(SEC)測定を行った結果、オゾン分解反応後には分子量の増大が確認でき、重合生成物は環状体であることが示唆された。⁶⁾同様の手法により、これまでに環状のポリ(メタクリル酸アリル)⁷⁾、ポリ(*N*-置換マレイミド)⁸⁾、および各種ポリアクリレート⁹⁾が合成できるようになっている。

(2) 高希釈条件を必要としない閉環反応により合成した環状ビニルポリマーの直接観察^{10),11)}

モノマーの拡張と同時にその構造の直接観察がこの新規合成法の検証に不可欠であった。本研究では、当合成法で得られた環状ポリ(ソルビン酸メチル)の主鎖の二重結合部分にチオールエンクリック反応によりアルキル鎖をグラフトし側鎖を導入することで、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた直接観察を行った(図4)。分子量の異なる環状ポリ(ソルビン酸メチル)にそれぞれ長さの異なる片末端チオール(1-ドデカンチオール)を側鎖として導入した。その TEM 画像には、予想通り環構造が観察でき、線状高分子の存在は観測できなかった。また、エネルギー分散型 X 線(EDX)マッピングによる元素分析からも観察体が目的の環状高分子であることが示唆された(図4)。得られた TEM 画像より環状高分子の直径(34.9 nm)を画像処理ソフトにより算出した。この値は、SEC-多角度光散乱法(MALS)測定から求めた絶対分子量より算出した概算値(39.0 nm)と概ね一致した。

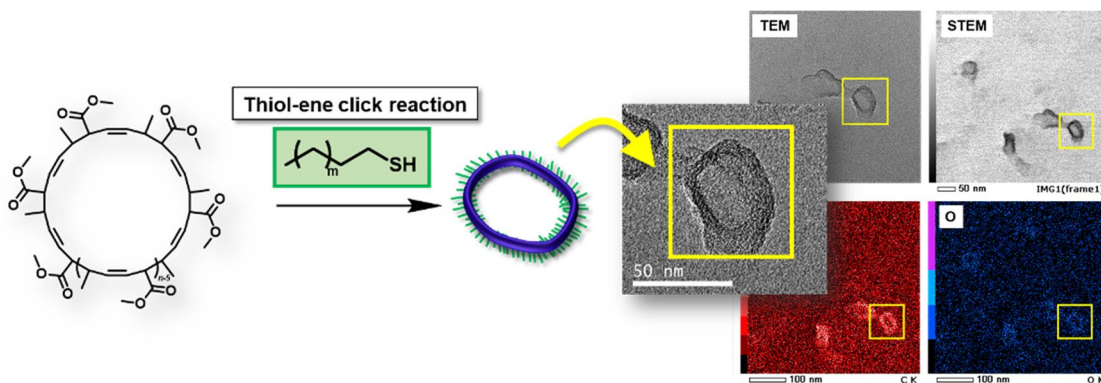
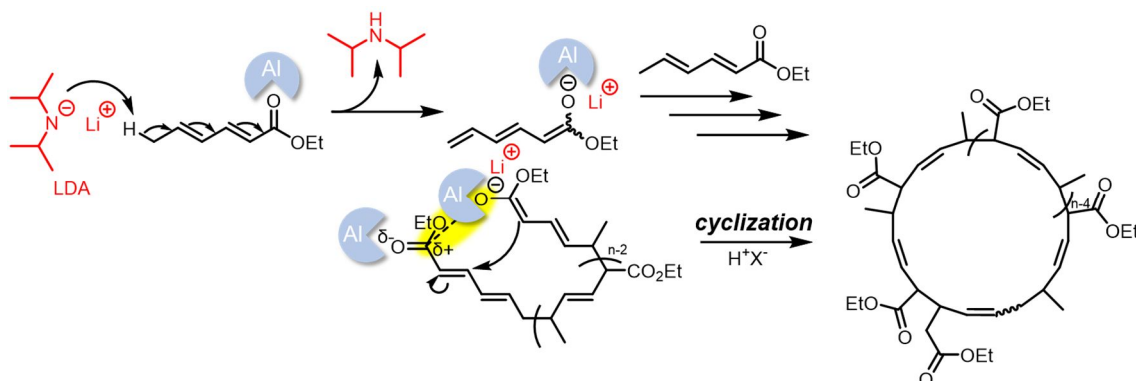


図4. チオール-エン反応を経由する環状構造の直接観察

(3) 塩基を開始触媒としたソルビン酸エステルのアニオン重合と立体規則性の制御¹²⁾

反応機構を再検証するために塩基を開始触媒としたソルビン酸エステルのアニオン重合を行った。最近になって Chen らが、NHC の塩基性を活用したソルビン酸エステルの開始反応を修正報告したことがきっかけとなった (Chen ら、*Angew. Chem. Int. Ed.* 2022)。それは、MAD 存在下で NHC が ϵ 位のメチル基のプロトンを引き抜いてアニオンが発生し重合が開始する機構である。我々も強塩基の代表であるリチウムジイソプロピルアミド(LDA)を触媒に用いたソルビン酸エチル(ES)のアニオン重合を検討した(図式1)。LDA はイソプロピル基の高高さのため求核性が低いことを特徴とするが、予想外に重合は進行し、分子量 25,000 の重合体を得られた ($M_w/M_n=1.32$)。その MALDI-TOF-MS スペクトルには、ES の繰り返しのみからなるシグナルパターンが得られ、環状構造が示唆された(図5、左)。続いてその TEM 観察を行ったところ、得られた

ポリ(ES)の環構造を観測することができ、線状高分子の存在は確認できなかった(図5、右)。これらの結果から高価な NHC の代わりに強塩基の開始剤を用いることによってソルビン酸エステルのアニオン重合と閉環反応が可能であることがわかる(図式 1)と同時に Chen らの反応機構を支持する結果になった。¹⁴⁾しかし、この重合では、重合温度を -80 度まで低下させることが可能になり、計画書に記載した通り、トレオ(98%)のジシンジオタクチック(91%)の立体規則性高分子が得られる結果になった。¹⁴⁾



図式 1. LDA を用いた塩基経路によるソルビン酸エチルのアニオン重合と高希釈条件を必要としない閉環反応メカニズム

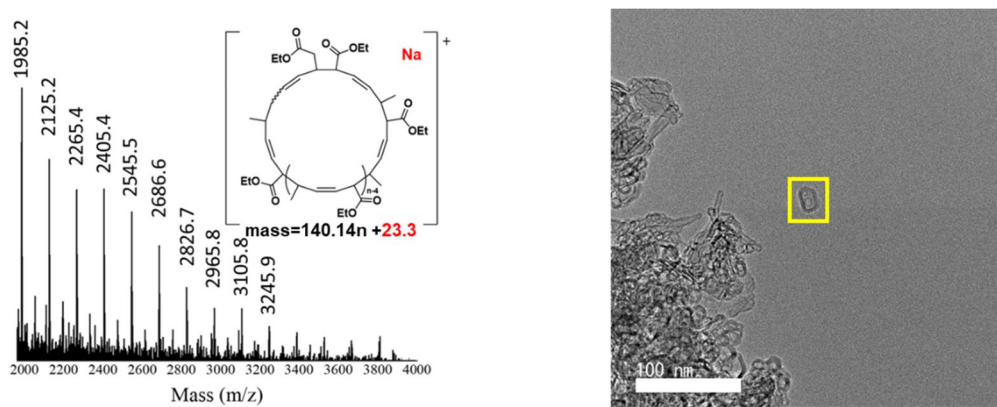


図 5. 得られた環状ポリ(ES)の MALDI-TOF-MS スペクトルと TEM イメージ

<引用文献>

- 1) T. Hirabayashi, H. Yamamoto, T. Kojima, A. Takasu, A. Y. Inai, *Macromolecules* 2000, 33, 4304-4306.
- 2) A. Takasu, H. Yamamoto, Y. Inai, T. Hirabayashi, K. Nagata, K. Takahashi, K., *Macromolecules* 2001, 34, 6235-6242.
- 3) A. Takasu, M. Ishi, Y. Inai, T. Hirabayashi, *Macromolecules* 2001, 34, 6548-6550.
- 4) A. Takasu, M. Ishi, Y. Inai, T. Hirabayashi, K. Inomata, *Macromolecules* 2003, 36, 7055-7064.
- 5) Y. Hosoi, A. Takasu, S. I. Matsuoka, M. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 15005-15012.
- 6) Y. Oga, Y. Hosoi, A. Takasu, *Polymer* 2020, 186, 122019.
- 7) K. Naruse, A. Takasu, M. Higuchi, *Macromol. Chem. Phys.* 2020, 221, 2000004.
- 8) Y. Muramatsu, Y. Oga, A. Takasu, M. Higuchi, *Polymer J.* 2020, 52, 1253-1261.
- 9) K. Oto, Y. Muramatsu, A. Takasu, M. Higuchi, *M. Polym. Chem.*, 2023, 14, 811-820.
- 10) Y. Muramatsu, A. Takasu, M. Higuchi, M. Hayashi, *J. Polym. Sci.* 2020, 58, 2936-2942.
- 11) Y. Muramatsu, A. Takasu, *Polymer J.* (Focus Review) 2022, 54, 121-132.
- 12) Y. Ide, A. Takasu, M. Higuchi, *J. Polym. Sci.* 2024, 62, 1187-1192.

謝辞

本研究の一部は、樋口真弘教授、大藤宏太、および伊藤大輝氏との共同研究で行った。

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 4件）

1. 著者名 Muramatsu, Y.; Takasu, A.	4. 巻 54
2. 論文標題 Synthetic innovations for cyclic polymers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 121-132
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-021-00560-5	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 Naruse, K. ; Takasu, A. ; Higuchi, M.	4. 巻 221
2. 論文標題 Direct Observation of a Cyclic Vinyl Polymer Prepared by Anionic Polymerization using N-Heterocyclic Carbene and Subsequent Ring-Closure without Highly Diluted Conditions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Macromolecular Chemistry and Physics	6. 最初と最後の頁 2000004
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/macp.202000004	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 Muramatsu, Y. ; Oga, Y. ; Takasu, A.; Higuchi, M.	4. 巻 52
2. 論文標題 Direct Observation of cyclic poly(N-substituted maleimide)s with broad size distributions synthesized by anionic polymerization using an N-heterocyclic carbene and successive ring closure without high dilutions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 1253-1261
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-020-0384-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 Muramatsu, Y. ; Takasu, A.*; Higuchi, M. ; Hayashi, M.	4. 巻 58
2. 論文標題 Direct Observation of the Formation of a Cyclic Poly(alkyl sorbate) via Chain-Growth Polymerization by an N-Heterocyclic Carbene Initiator and Ring-Closing Without Extreme Dilution	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Polymer Science	6. 最初と最後の頁 2936-2942
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pol.20200587	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 Oto, K.; Muramatsu, Y.; Takasu, A.*; Higuchi, M.	4. 巻 14
2. 論文標題 Use of an N-heterocyclic carbene (NHC)-based interacting Lewis pair for the synthesis of a cyclic poly(alkyl acrylate) via chain-growth polymerization and subsequent ring-closing without extreme dilution	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 811-820
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2PY01457B	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 Takeuchi, S.; Takasu, A.*	4. 巻 4
2. 論文標題 Synthesis and Biodegradability of Poly(ester-urethane)s via the Thiol-Michael Polyaddition of Dianhydro Sugar-Based Diacrylates	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Polymer Materials	6. 最初と最後の頁 4486-4494
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsapm.2c00466	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, H.; Oto, K.; Takasu, A.; Higuchi, M.	4. 巻 15
2. 論文標題 Facile Synthesis of Cyclic RAFT Agents and Ring Expansion Radical Polymerization of Vinyl Monomers Having Cyclic Topology	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 754-766
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D4PY00031E	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 Yato, H.; Oto, K.; Takasu, A.*; Higuchi, M.	4. 巻 13
2. 論文標題 Catenane formation of a cyclic poly(alkyl sorbate) via chain-growth polymerization induced by an N-heterocyclic carbene and ring-closing without extreme dilution	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 13616-13623
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3RA01614E	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 Tsurube, M.; Takasu, A.*	4. 巻 309
2. 論文標題 Preparation of Alginic Acid/Poly(2-Oxazoline) Hybrid Gels and Their Use in Cell Preservation	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Macromol Materials and Engineering	6. 最初と最後の頁 2300356
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/mame.202300356	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 Ide, Y. ; Ito, H.; Takasu, A.* ; Higuchi, M.	4. 巻 62
2. 論文標題 Base-assisted anionic polymerization of alkyl sorbates and subsequent ring-closure without extreme dilution for synthesis of cyclic stereoregular poly(alkyl sorbates)	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of Polymer Science	6. 最初と最後の頁 1187-1192
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pol.20230697	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 Imamura, R.; Oto, K.; Kataoka, K.; Takasu, A.*	4. 巻 8
2. 論文標題 Synthesis and Biodegradability of Tartaric Acid-Based Poly(ester-thioether)s via Thiol-Ene Click Polymerization	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 23358-23364
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.2c07627	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 Ito, H.; Takasu, A.*; Higuchi, M.	4. 巻 5
2. 論文標題 Anionic Polymerization of Polar Conjugated Diene Monomers with Phosphine as the Initiator and Subsequent Ring Closure without Highly Dilute Conditions	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Applied Polymer Materials	6. 最初と最後の頁 8369-8378
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsapm.3c01506	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 Yano, K.; Takasu, A.*.; Higuchi, M.	4. 巻 56
2. 論文標題 Biodegradability of unsaturated poly(ester-thioether)s synthesized by thiol-yne reactions	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 印刷中
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-024-00916-7	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36件(うち招待講演 3件/うち国際学会 9件)

1. 発表者名 村松優哉, 松岡真一, 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アルキルアクリレートのルイスペア制御重合
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 村松優哉, 大藤宏太, 伊藤大輝, 谷藤寛剛, 高須昭則
2. 発表標題 高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と新展開
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 村松優哉, 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アルキルアクリレートの制御重合
3. 学会等名 第52回中部化学関連学協会支部連合 秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yuki Muramatsu, Akinori Takasu
2. 発表標題 Direct observation of cyclic vinyl polymers prepared vby ring-closing without need of highly diluted condition
3. 学会等名 Pacfichem 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Akinori Takasu
2. 発表標題 Synthesis of cyclic vinyl polymers via ring-closure procedure without highly diluted condition and direct observation
3. 学会等名 Pacfichem 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 村松優哉, 高須昭則, 樋口真弘
2. 発表標題 無希釈条件下における環状ポリ(ソルビン酸メチル)の合成と直接観察
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 村松優哉, 高須昭則, 林 幹大, 樋口真弘
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直接観察
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 Takasu, A.
2. 発表標題 Progress in Synthesis of Cyclic Vinyl Polymers via Ring-Closure without Highly Diluted Condition
3. 学会等名 17th Pacific Polymer Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ito, H.; Takasu, A.
2. 発表標題 Anionic Polymerization of Polar Conjugated Diene Monomers with Phosphine as Initiator
3. 学会等名 17th Pacific Polymer Conference (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Oto, K.; Takasu, A.
2. 発表標題 Radical polymerization of vinyl monomers mediated by cyclic RAFT agents and the topology
3. 学会等名 17th Pacific Polymer Conference (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Oto, K.; Takasu, A.
2. 発表標題 Radical polymerization of acrylate monomer mediated by cyclic RAFT agent and the topology
3. 学会等名 5th G'Lowing Polymer Symposium in KANTO (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大藤宏太, 高須昭則
2. 発表標題 ビニルモノマーの環拡大 RAFT ラジカル重合とサイズの制御
3. 学会等名 第53回中部化学関連学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 伊藤大輝, 高須昭則
2. 発表標題 ホスフィンを開始剤として用いた極性共役ジエンモノマーのアニオン重合と閉環反応
3. 学会等名 第53回中部化学関連学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高須昭則
2. 発表標題 高希釈条件を必要としないビニルポリマーの閉環反応とその新展開
3. 学会等名 第71回高分子討論会(招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大藤宏太, 高須昭則
2. 発表標題 環状RAFT剤を用いたビニルモノマーのラジカル重合とそのトポロジー
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大藤宏太, 高須昭則
2. 発表標題 新規環状RAFT剤を用いたビニルモノマーのラジカル重合
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 矢野雄久, 高須昭則
2. 発表標題 ジアステレオ選択的チオール イン反応を用いた不飽和ポリエステル <small>の</small> 創製とその生分解性
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 片岡佳穂, 高須昭則
2. 発表標題 酒石酸ユニットを含むポリ(エステル-チオエーテル)の合成と生分解
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 竹内涼風, 高須昭則
2. 発表標題 ジアンヒドロ糖を原料としたジアクリレート <small>の</small> チオールマイケル重付加によるポリ(ウレタン - チオエーテル)の合成と生分解性
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 谷藤寛剛, 高須昭則
2. 発表標題 高希釈条件を必要としない閉環反応によるカテナン構造の設計
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 伊藤大輝, 高須昭則
2. 発表標題 ホスフィンを開始剤として用いた極性共役ジエンモノマーのアニオン重合
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 井手 悠人、伊藤 大輝、高須 昭則、樋口 真弘
2. 発表標題 塩基触媒を用いた立体規則性環状ポリ(ソルビン酸エステル)の合成
3. 学会等名 第54回中部化学関連学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 内田遼太、高須 昭則、樋口 真弘
2. 発表標題 N-ヘテロ環状カルベンを用いたイソシアネートのルイスペア重合
3. 学会等名 第72回高分子討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山田修二、高須 昭則
2. 発表標題 青色LEDによる " RAFTゲル " 内でのビニルモノマーの重合
3. 学会等名 第72回高分子討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 釣部真琴、高須 昭則
2. 発表標題 アルギン酸/ポリオキサソリン複合ゲルの調製と細胞の室温保存
3. 学会等名 第72回高分子討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 矢野雄久、高須 昭則
2. 発表標題 チオール-イン反応によるジアンヒドロ糖ユニットを含む不飽和ポリエステル合成と生分解性
3. 学会等名 第72回高分子討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 今村稔大、高須昭則
2. 発表標題 キラルな天然物化合物ユニットを含むポリ(エステルチオエーテル)の合成と生分解性
3. 学会等名 第72回高分子討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 伊藤 大輝、高須 昭則、樋口 真弘
2. 発表標題 ホスフィ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トポロジー制御
3. 学会等名 第72回高分子討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yuto Ide, Akinori Takasu
2. 発表標題 Synthesis of Stereoregular Cyclic Poly(alkyl sorbate) Initiated by Strong Base
3. 学会等名 ACS Meeting Fall 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Ryota Imamura, Akinori Takasu
2. 発表標題 Synthesis of Biodegradable Poly(ester-thiether) Using Click Polymerization of Tartarates and Dianhydrosugar-Based Dithiol
3. 学会等名 ACS Meeting Fall 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Hirotake Yato, Akinori Takasu
2. 発表標題 Catenane Formation of a Cyclic Poly(alkyl sorbate) via Lewis pair polymerization induced by an N-Heterocyclic Carbene and Ring-Closing without Extreme Dilution
3. 学会等名 ACS Meeting Fall 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 高須昭則
2. 発表標題 有機触媒を用いたビニルモノマーの制御重合と環状トポロジーの直接観察
3. 学会等名 第100回高分子若手研究会[関西] (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 伊藤 大輝、高須 昭則、樋口 真弘
2. 発表標題 ホスフィンを開始剤として用いたソルビン酸エステルのアニオン重合と高希釈条件を必要としない閉環反応
3. 学会等名 第72回高分子学会年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 井手悠人、伊藤大輝、高須昭則、樋口真弘
2. 発表標題 強塩基を用いたソルビン酸エステルのルイスペア重合と立体規則性
3. 学会等名 第72回高分子学会年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 今村稔大、高須昭則
2. 発表標題 酒石酸とジアンヒドロ糖のクリック反応による ポリ(エステル-チオエーテル)の合成と生分解性
3. 学会等名 第72回高分子学会年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 高須昭則
2. 発表標題 アクリレートのインターラクティングルイスペア重合
3. 学会等名 第72回高分子学会年次大会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 Yasuyuki Tezuka, Akinori Takasu et al.	4. 発行年 2022年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 447
3. 書名 Topological Polymer Chemistry: concepts and practices	

1. 著者名 深谷洸貴, 高須昭則	4. 発行年 2021年
2. 出版社 株式会社 技術情報協会	5. 総ページ数 10
3. 書名 重合開始剤, 硬化剤, 架橋剤の選び方, 使い方とその事例 第1章 重合開始剤の種類、特徴と選び方、使い方 第9節 N-ヘテロ環状カルベンを開始剤とする高分子合成	

〔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
研究分担者	樋口 真弘 (Higuchi Masahiro) (50357836)	名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授 (13903)	

6. 研究組織（つづき）

	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 分 担 者	林 幹大 (Hayashi Mikihiro) (70792654)	名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・助教 (13903)	

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