

令和 6 年 6 月 5 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01988

研究課題名(和文) ジアゾ酢酸エステルのC1重合による構造の明確なポリ(置換メチレン)の自在合成

研究課題名(英文) Tailor-made synthesis of well-defined poly(substituted methylene)s via C1 polymerization of diazoacetates

研究代表者

井原 栄治 (Ihara, Eiji)

愛媛大学・理工学研究科(工学系)・教授

研究者番号：90243592

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)：C1重合とは主鎖が炭素-炭素結合からなるポリマーの主鎖骨格を1炭素ユニットから合成する手法であり、これまでにない構造を有する高分子の合成法として注目されている。研究代表者らは、ジアゾ酢酸エステルがPd錯体を開始剤としてC1重合して主鎖のすべての炭素にエステルが結合したポリマーが得られることを世界に先駆けて見出し、さらにこの重合に有効なPd錯体開始剤系を開発し、それを用いた新しい高分子の合成を行ってきた。

本研究では、分子量や立体構造の制御を可能とする新たなPd錯体開始剤系を開発し、それを用いて末端構造や高次構造が精密に制御された高分子を自在に合成する手法を確立することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

主鎖のすべての炭素にエステルが結合した構造を有するポリマーの合成を可能とするジアゾ酢酸エステルのC1重合は、ビニル重合では合成できない炭素-炭素結合を主鎖とするポリマーの合成法として注目されている。この重合法によって、分子量や立体構造が高度に制御されたポリマーの合成が可能となれば、高分子合成化学の基礎研究として極めて大きな意義を持つ成果となる。その手法を用いて、これまでにない物性や機能性を有する新たな合成高分子材料として有用なポリマーの合成が実現し、現代社会の発展に寄与することも期待できる。

研究成果の概要(英文)：C1 polymerization is a method for polymer synthesis, which can afford carbon-carbon main chain polymers with an unprecedented chemical structure from one carbon unit and has attracted much attention. Our group found that diazoacetate can be an effective monomer for the C1 polymerization for the first time and developed some effective initiating systems based on Pd complexes that can yield new polymers.

In this research project, new Pd-based initiating systems with further improved activity with respect to molecular weight and tacticity of the resulting polymers were developed and with these new initiating systems C1 polymers bearing a functional group at their chain end and a controlled higher order structure were prepared.

研究分野：高分子合成化学

キーワード：ジアゾ酢酸エステル C1重合 リビング重合 立体特異性重合 パラジウム錯体 機能性高分子

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

炭素-炭素結合(C-C)を主鎖とするポリマー(以下、C-C ポリマー)は、学術的および工業的に極めて重要なポリマーの一つである。その最も一般的な合成法であるビニル重合に対して、C-C から成る主鎖骨格を1炭素ユニットから構築する C1 重合と呼ばれる合成法が注目されている。その代表的なモノマーであるジアゾ酢酸エステルの重合では、主鎖のすべての炭素にアルコキシカルボニル基(エステル)が結合したポリマー[ポリ(アルコキシカルボニルメチレン)：以下、PACM と略称で記す]が得られる(図1)。

研究代表者は2000年4月の愛媛大学着任時に、新しいテーマとして当時はまったくその重合に関する報告のなかったジアゾ酢酸エステルの C1 重合の開発研究を開始した。そして、Pd 錯体がこの重合開始剤として有効であることを見出し、PdCl₂(2003年)、(NHC)Pd(NQ)/ボラート系(2009年)、 π -allylPdCl 系(2012年)、(NQ)₂Pd 1/ボラート系と(cod)PdCl(Cl-NQ) 2/ボラート系(2019年)と、開始剤系の反応性を改善し、数平均分子量(M_n)5万以上のポリマーの合成、立体的に嵩高いモノマーのリビング重合等を達成してきた。またこの開始剤系の開発に並行して、モノマーのエステル置換基として、水酸基、PEO鎖、ホスファゼン、デンドロン、ピレン、フッ素含有基等を用いて、それら官能基の集積効果による特徴的な機能や物性の発現を確認してきた。

本研究計画の立案時、このジアゾ酢酸エステルの C1 重合の研究における最も重要な未解決課題が分子量や tacticity の精密制御が可能な開始剤系の開発であったが、これに関して2019年に発表した(NQ)₂Pd 1/ボラート系、(cod)PdCl(Cl-NQ) 2/ボラート系が、その制御重合を実現できる可能性がこれまでで最も高い系であると考えた。

そこで、この1/ボラート系、2/ボラート系の重合制御能をさらに高め、同時にポリマーの末端への官能基導入や高分子反応、さらには主鎖の分解反応等についても検討することにより、ジアゾ酢酸エステルの C1 重合の C-C 主鎖ポリマー合成手法としての有用性を大きく高めることができると考えて、本研究計画の着想に至った。

2. 研究の目的

研究代表者は Pd 錯体開始剤系による重合に関する約20年間の研究成果として、1)数平均分子量(M_n)5万を超える高分子量体の高収率合成、2)重合の開始、停止、連鎖移動機構の解明、3)嵩高いエステル置換基を有するモノマーの分子量制御重合(リビング重合)、4)剛直な主鎖骨格とエステル置換基の集積効果に基づく機能発現、等を達成してきた。そして現在の主な未解決課題として、(a)一般性の高いリビング重合の実現、(b)開始、停止末端への定量的な官能基導入とその官能基の反応による高分子アーキテクチャー(複雑な構造が明確に制御された高分子構造体)の合成、(c)NMR による主鎖の立体構造(tacticity)の解析手法の確立、(d)立体特異性重合の実現、(e)PACM 特有の高分子反応の開発、等が挙げられ、これらの課題の達成によって、ジアゾ酢酸エステルの C1 重合の C-C 主鎖ポリマーの合成法としての有用性を大きく高めることができる。研究代表者らが開発してきた Pd 錯体開始剤系を駆使して上記の未解決課題を達成し、既にビニル重合で達成されているレベルに匹敵する“構造の明確さ”を有する PACM の合成を、ジアゾ酢酸エステルの C1 重合で実現することが本研究の目的である。

3. 研究の方法

必要となるモノマーである各種のエステル置換基を有するジアゾ酢酸エステルと、開始剤系の発現に用いる Pd 錯体を合成し、これらを各種の条件下で反応させ重合を行った。得られたポリマーの構造(繰り返し単位の化学構造、tacticity、末端構造)分子量、分子量分布を NMR、MALDI-TOF-MS、SEC(MALS)により解析した。キラルらせんポリマーの構造については、CD スペクトル測定により解析した。ポリマーの熱物性は、TGA と DSC 測定により解析した。

4. 研究成果

(1)リビング重合と立体特異性重合の実現、ポリマー末端構造の精密制御【未解決課題(a)、(b)、(d)】

ナフトキノン(NQ)を配位子とする Pd 錯体を用いた開始剤系によるジアゾ酢酸エステルの重合

研究代表者らが開発した、高度にシンジオタクチックなポリマーを与える (cod)PdCl(Cl-NQ) 2/ボラート系の cod 配位子を各種のジホスフィンとジアミンに置換した錯体を合成し、その錯体

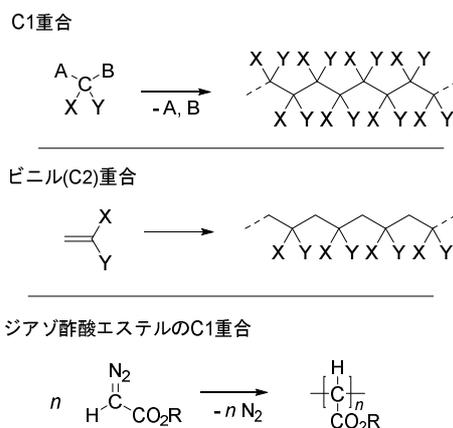


図1. C1重合とC2重合、ジアゾ酢酸エステルのC1重合

構造の違いが重合開始能に与える影響を検討した。その結果、ジホスフィンを用いた錯体ではやはりシンジオタクチックに富む構造の PACM が得られたが、ポリマー収率に関して cod を配位子とする 2 を用いる系を上回る結果は得られなかった。

一方で、ジアミンを配位子として用いた場合には、cod やジホスフィンを用いた場合とは異なり、ジクロン(2,3-ジクロロナフトキノン)の Cl-C の Pd(0) への酸化的付加が起こらず、無置換の NQ と同様に η^2 型配位した錯体を得られた(図 2)。これらの Pd(0) 錯体 3, 4 はポラートの存在下、(NQ)₂Pd 1 と同様の高重合開始能を示し、良好な収率でポリマーを与えた。興味深いことに、これらの錯体は 1 よりもシンジオタクチックに富むポリマーを与えることが判明した。これは、配位子のジアミンの立体効果によるものであると考えられる。

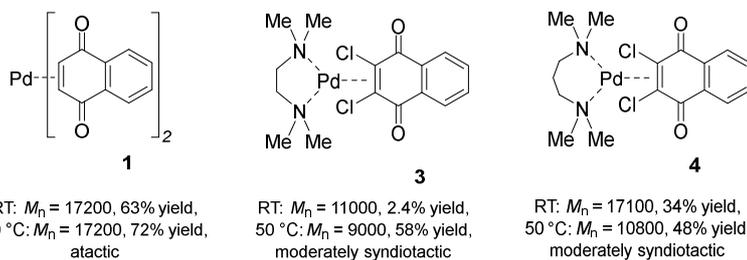


図 2. 1 とジアミンを配位子とする錯体 3, 4 の重合開始能 (ポレート存在下)

N-フェニルマレイミド(PhMI)を配位子とする Pd 錯体を用いた開始剤系によるジアゾ酢酸エステルの重合

高活性な重合開始剤系である (NQ)₂Pd 1/ポレート系の NQ を、NQ と同様の電子不足 C=C を有する PhMI で置換した錯体 5 を用いることを検討した(図 3)。PhMI を配位子とする Pd(0) 錯体を新たに合成して、X 線結晶構造解析によりその構造を同定した。この (PhMI)₂Pd 5/ポレート系はジアゾ酢酸エステルに対して高活性を示し、高収率でポリマーを与えた。

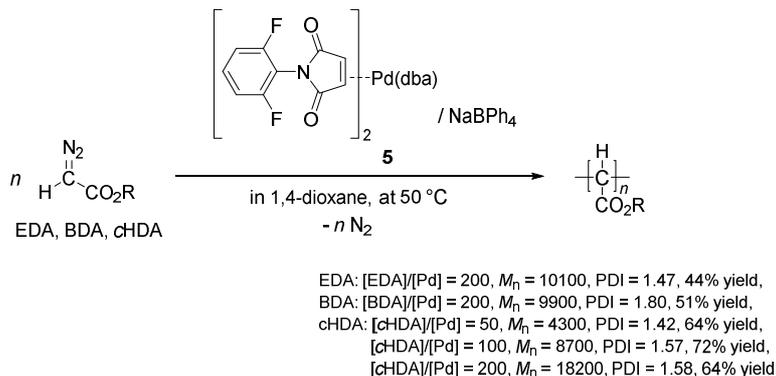


図 3. PhMI 錯体 5 のジアゾ酢酸エステルに対する重合開始能

興味深いことに、得られたポリマーの MALDI-TOF-MS による解析により、その開始末端に 1 分子の PhMI が結合していることが判明した。この点に関するさらなる検討結果から、この重合の開始種となる Ph-Pd 種に対して、まず配位子として Pd に結合した 1 分子の PhMI が挿入し、その後には重合が進行していることが明らかとなった。保護した水酸基、カルボキシル基、アミノ基を有する PhMI を配位子とする錯体を用いることにより、ポリマーの開始末端に定量的にこれらの官能基を導入することが可能となった。

サリシルアルジミンナート(SalAld)を配位子とする Pd 錯体の重合開始能

これまでは構造の明確な Pd 錯体にポレート (NaBPh₄) を組み合わせることにより、高活性な重合開始剤系の開発を行ってきた。これらの開始剤系では、構造の明確な Pd 錯体を合成、単離し、厳密な窒素雰囲気下、低温でポレートと反応させる必要がある。そこで、もっと簡便に、市販の Pd 錯体からポレートを使わずに開始種を発生できるような重合開始剤系の開発に取り組んだ。

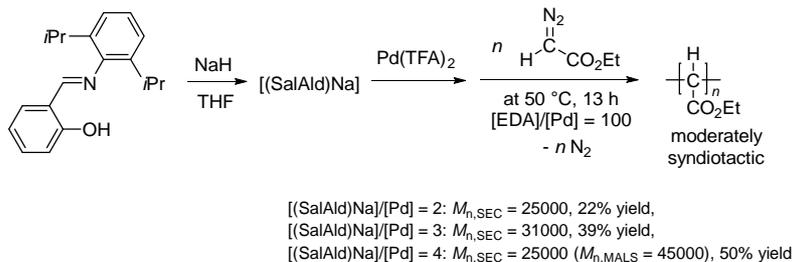


図 4. (SalAld)Na/Pd(tfa)₂ のジアゾ酢酸エステルに対する重合開始能

その結果、市販の Pd(TFA)₂ (TFA = トリフルオロアセテート) と、サリシルアルジミンと NaH の反応により発生させた SalAld(Na 塩) の反応により、分子量数万のポリマーを最高 50% の収率で与える開始剤系を発生させることに成功した(図 4)。

この系では、簡便な操作で開始剤を発生させることができ、さらに得られるポリマーは比較的シンジオタクチックに富んだ構造をしているものとなることが特徴である。

各種のアリール基を有するポレートをを用いる開始末端へのアリール基の導入法の開発

Pd 錯体とポレートとの組み合わせからなる開始剤系では、ポレートからの Pd へ

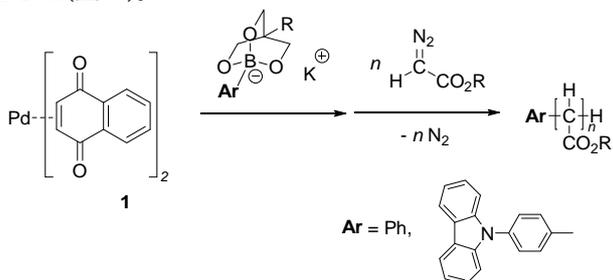


図 5. ポレート由来のアリール基の開始末端への定量的な導入

のトランスメタリ化により生成する Ph-Pd 種が開始剤となり、得られるポリマーの開始末端には定量的に Ph 基が導入される。この反応を開始末端への各種のアリール基の導入に利用するために、図 5 に示す各種のアリール基を有するポラートを合成し、(N₂)₂Pd 1 と組み合わせて重合を行った。その結果、期待通りに開始末端に Ph 基以外の置換基でも定量的に導入される場合があることを明らかにした。この系に関しては、各種のアリール基が適用できる一般的な反応条件の探索を行っている。

連鎖移動反応を利用した開始末端へのアジド基(N₃-)の導入

研究代表者らは Pd 錯体を開始剤とするジアゾ酢酸エステルの重合において、各種のアルコールが連鎖移動剤(CTA)として有効に機能することを明らかにしてきた。そこで CTA として 2-ブロモエタノールを用いて、開始末端に BrCH₂-を定量的に導入し、その Br をアジド基に置換することにより、ポリマーの開始末端に定量的にアジド基を有するポリマーの合成法を確立することに成功した(図 6)。

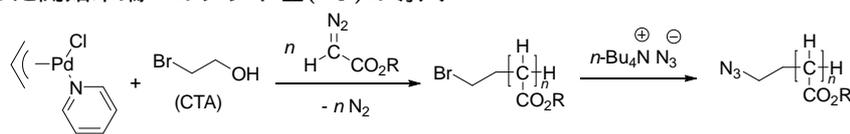


図 6. 連鎖移動反応を利用したアジド末端ポリマーの合成

ここで得られたポリマーのアジド基に対する各種アルキン類とのクリック反応による高分子構造体の合成への応用を現在検討中である。

(2) NMR による主鎖の立体構造(tacticity)の解析手法の確立【未解決課題(c)】

PACM の tacticity を、NMR により同定する手法は未だに確立されていない。研究代表者らは、重合度と立体構造の明確なオリゴマーを合成、単離し、その NMR とポリマーの NMR の比較による tacticity 解析手法の確立に取り組んでいる。

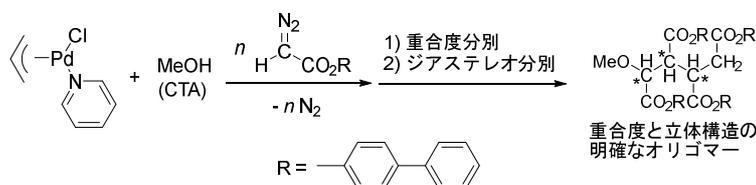


図 7. ビフェニル基を有する構造の明確なPACMオリゴマーの合成

これまで各種のエステル置換基を有する構造の明確なオリゴマーの合成に成功しているが、それらの立体構造を結晶構造解析で明らかにするための結晶の生成には至っておらず、置換基の工夫によるオリゴマーの結晶性の向上が大きな課題となっている。

その置換基として今回、ビフェニル基を用いてみたところ、その 4 量体ジアステレオマーの結晶性が向上したことを確認した(図 7)。現在、結晶構造解析に用いることが可能な結晶の作成に取り組んでいる。

(3) ポリ(置換メチレン)特有の高分子反応の開発【未解決課題(e)】

研究代表者らは、PACM に Me₃SiCl と LDA(リチウムジイソプロピルアミド)の混合物

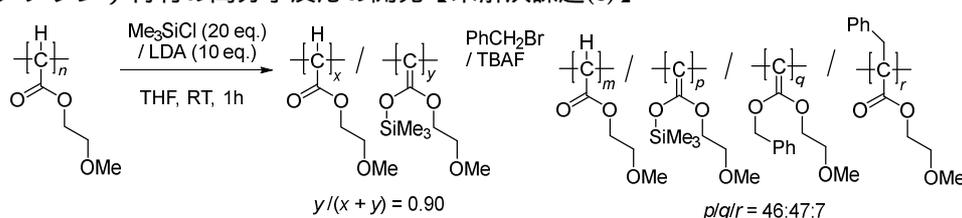


図 8. オキシエチレン鎖含有PACMのケテンシリルアセタール化、ベンジル化

を反応させることによって、PACM の繰り返し単位が部分的にケテンシリルアセタール骨格に変換され、さらにそこに TBAF(テトラブチルアンモニウムフルオリド)とヨウ化メチルのような求電子剤を反応させることにより、主鎖の CH の一部をアルキル化できることを報告している。ここでは、エステル置換基として、オキシエチレン鎖を導入することにより、ケテンシリルアセタール部位の導入率が格段に上昇し約 90%程度となることを見出した。これらのケテンシリルアセタール含量の高いポリマーのベンジルプロミドによるベンジル化を試みたところ、その内の約 60%がベンジル化された。ただし、ケテンシリルアセタールの OSiMe₃ 部が OCH₂Ph に変換されるベンジル化が主に進行していた(図 8)。

(4) ジアゾ酢酸エステル、ジアゾアセトアミド部位を有する 2 官能性モノマーの環化重合

現時点で、重合可能なジアゾカルボニル化合物はジアゾ酢酸エステルに限定されており、その適応可能モノマーの拡張が重要な課題となっている。ジアゾアセトアミドは単独重合が難しいが、ジアゾ酢酸エステルとの交互共重合であれば進行すると期待し、1 分子内にジアゾ酢酸エステルとジアゾアセトアミドの

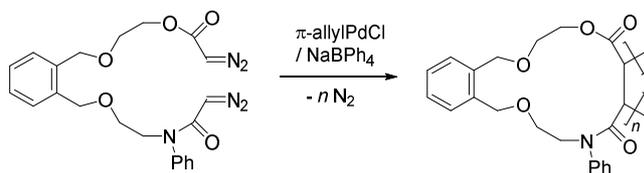


図 9. ヘテロ2官能性モノマーの環化重合

両官能基を含んだ 2 官能性モノマーを設計、合成し、その重合を試みた(図 9)。その結果、期待した交互共重合の進行による環化重合体を得られた。生成物の分子量は最高で 3000 程度と低いが、モノマーの構造や重合条件の検討による高分子量体の合成を目指した検討を行っている。

(5)片方巻きらせん構造を有するキラルらせんポリマーの合成

一般的に、主鎖のすべての炭素に置換基が結合したシンジオタクチックなポリマーは、溶液中でも安定ならせん構造をとることが知られている。シンジオタクチックなPACMも溶液中で安定ならせんを形成すると考えられるが、キラルな一方

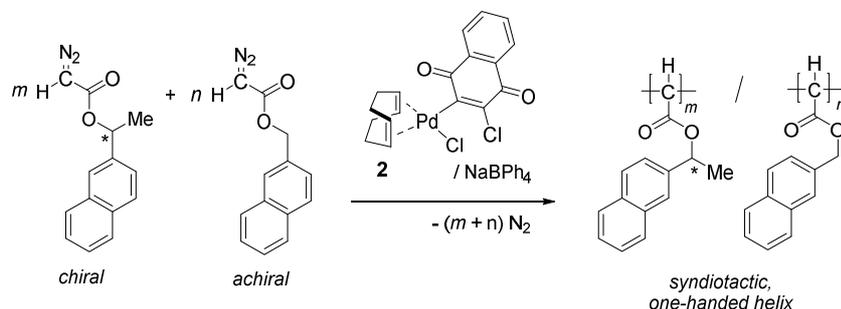


図10. キラル、アキラルモノマーの共重合によるキラルらせんポリマーの合成

巻きのをらせん構造からなるポリマーの合成を明確に示した報告は未だにない。

そこで、キラルモノマーとして1-(2-ナフチル)エチル基、アキラルモノマーとして2-ナフチルメチル基を有するジアゾ酢酸エステルをそれぞれ合成し、それらの仕込み比を変化させた共重合を行った(図10)。その結果、キラル/アキラル = 1:7の組成比のコポリマーでもCDスペクトルにおいて大きなコットン効果を示し、コポリマー中のキラルモノマーの割合が増えるにしたがって、コットン効果の強度は増大した。これらの結果は、少量のアキラルモノマーによって片方巻きのをらせん構造が誘起されていることを示唆している。

(6)アミド結合を有する直鎖アルキル基を置換基とするジアゾ酢酸エステルの重合による高融点ポリマーの合成

PACMの構造的な最大の特徴は、側鎖置換基が主鎖周囲に高密度に集積することであり、その密度は同じ置換基を有するビニルモノマー(ポリアルキルアクリレート)と比較しておよそ2倍となる。この特徴を利用して、側鎖に鎖長の異なる数種の直鎖アルキル基を用いた場合のポリマーの融点に与える影響を検討したが、融点の上昇効果は確認できたものの、比較的小さいものであった。

そこで、直鎖アルキル基の途中にアミド結合を導入し、そのアミド結合間の水素結合と、主鎖の集積効果の相乗効果による高融点ポリマーの合成を試みた。その結果、アルキル側鎖中のアミド基の位置がポリマーの融点に大きな影響を与えることが判明し、側鎖構造の適切な選択により、融点が130に達するポリマーの合成を達成した(図11)。

さらに、同じアミド含有側鎖を有するポリアルキルアクリレートとの比較においては、PACMの方がかなり高融点となることも判明した。

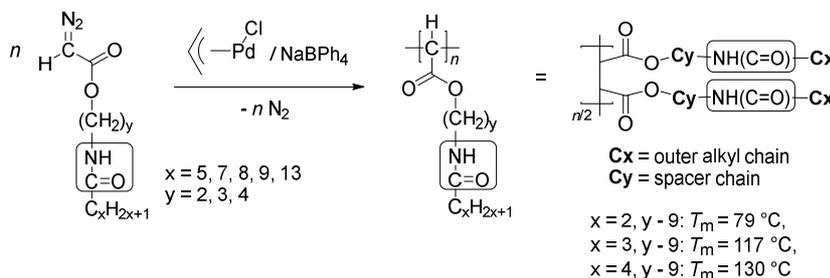


図11. アミド結合含有側鎖を有する高融点ポリマーの合成

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Hiroaki Shimomoto, Itsuki Katashima, Hirokazu Murakami, Tomomichi Itoh, and Eiji Ihara	4. 巻 56
2. 論文標題 Effect of the Alkyl Side-Chain Structure on Melting Point of Atactic Poly(alkoxycarbonylmethylene)s: Incorporation of Amide-Linkage Leading to Polymers with High Melting Point	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 4639 ~ 4648
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.3c00635	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 Hiroaki Shimomoto, Shota Inouchi, Tomomichi Itoh, Eiji Ihara	4. 巻 56
2. 論文標題 Postpolymerization modification of poly(2-alkoxyethoxycarbonylmethylene)s: Efficient formation and reactivity of the ketene silyl acetal repeating units in the polymer main chain	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 569 ~ 576
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-024-00891-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 Hiroaki Shimomoto, Takaya Izumoto, Kazuki Yamashita, Tomomichi Itoh, Eiji Ihara	4. 巻 15
2. 論文標題 A salicylaldehyde/Pd(trifluoroacetate) ₂ [SalAlD/Pd(tfa) ₂] initiating system for C1 polymerization of diazoacetate: generation of an active initiator from ordinary reagents with facile procedures	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 1077 ~ 1084
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d3py01426f	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 Shimomoto Hiroaki, Hayashi Hinano, Aramasu Kyoka, Itoh Tomomichi, Ihara Eiji	4. 巻 55
2. 論文標題 Polymerization of Diazoacetates Initiated by the Pd(<i>N</i> -arylmaleimide)/NaBPh ₄ System: Maleimide Insertion into a Pd-C Bond Preceding to Initiation Leading to Efficient Chain-End Functionalization of Poly(alkoxycarbonylmethylene)s	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 5985 ~ 5996
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.2c00508	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 Wang Yun-Chi, Shao Yu-Jen, Liou Guey-Sheng, Nagao Sota, Makino Yusuke, Akiyama Eita, Kato Masaaki, Shimomoto Hiroaki, Ihara Eiji	4. 巻 13
2. 論文標題 Synthesis and electrochromic properties of polyamines containing a 4,4'-diaminotriphenylamine- <i>N,N'</i> -diyl unit in the polymer backbone: Ru-catalyzed N-H insertion polycondensation of 1,4-phenylenebis(diazoacetate) with 4,4'-diaminotriphenylamine derivatives	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 6369 ~ 6376
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2PY01118B	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 Shimomoto Hiroaki, Miyano Yuto, Kinoshita Kaito, Itoh Tomomichi, Ihara Eiji	4. 巻 14
2. 論文標題 Initiating abilities of diphosphine- and diamine-ligated Pd complexes/NaBPh ₄ systems for C1 polymerization of diazoacetates	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 1007 ~ 1018
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2PY01548J	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20件 (うち招待講演 6件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 井原栄治
2. 発表標題 ジアゾカルボニル化合物をモノマーとする高分子合成手法の開発
3. 学会等名 第72回高分子学会年次大会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 葛川 裕介・下元 浩晃・伊藤 大道・井原 栄治
2. 発表標題 鎖末端にアジド基を有するポリ(アルコキシカルボニルメチレン)の合成とクリック反応による末端基修飾
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 井内 渉太・下元 浩晃・伊藤 大道・井原 栄治
2. 発表標題 水中でLCST型相転移を示すポリ(2-メトキシエトキシカルボニルメチレン)の重合後修飾
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 下元 浩晃・長尾 颯大・伊藤 大道・井原 栄治
2. 発表標題 ジアゾカルボニル化合物のN-HおよびO-H挿入反応を素反応とする高分子合成の新展開
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 出本 鷹也・下元 浩晃・伊藤 大道・井原 栄治
2. 発表標題 ジアゾ酢酸エステル _n のC1重合：高分子量ポリマーを高収率で生成可能な新規Pd開始剤系の開発の試み
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 市原 晴輝・下元 浩晃・伊藤 大道・井原 栄治
2. 発表標題 ジアゾエステルとジアゾアミドユニットを有する化合物の環化重合
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 矢野 凧沙・下元 浩晃・井原 栄治・伊藤 大道
2. 発表標題 尿素結合含有ジアゾ酢酸エステルの重合
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 Hiroaki Shimomoto, Yusuke Kuzukawa, Kyoka Aramasu, Ayumi Miyamoto, Tomomichi Itoh, Eiji Ihara
2. 発表標題 Synthesis of end-functionalized poly(alkoxycarbonylmethylene) by Pd-initiated C1 polymerization of diazoacetate
3. 学会等名 The 13th SPSJ International Polymer Conference (IPC 2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Eiji Ihara and Hiroaki Shimomoto
2. 発表標題 Polymerization of Diazoacetates Initiated by Pd(N-arylmaleimide)/NaBPh ₄ System
3. 学会等名 The 15th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-15) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Eiji Ihara
2. 発表標題 Chain-end Functionalization of Poly(alkoxycarbonylmethylene)s
3. 学会等名 2023 Taiwan-Japan Bilateral Polymer Symposium (TJBPS 2023) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 片島 樹, 矢野 凧沙, 下元 浩晃, 伊藤 大道, 井原 栄治
2. 発表標題 アミド結合を側鎖に有するポリ(アルコキシカルボニルメチレン)の合成および熱特性調査
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 宮野 雄斗, 下元 浩晃, 伊藤 大道, 井原 栄治
2. 発表標題 種々のホスフィン系およびアミン系配位子を有するPd錯体を用いたジアゾ酢酸エステルとの重合
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 井原 栄治
2. 発表標題 Pd錯体を開始剤とするジアゾ酢酸エステルのC1重合
3. 学会等名 第56回 有機反応若手の会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 下元 浩晃, 宮野 雄斗, 木下 開渡, 伊藤 大道, 井原 栄治
2. 発表標題 Pd開始剤系によるジアゾ酢酸エステルの立体特異性重合の試み: ホスフィン系およびアミン系配位子を有する新規Pd錯体の合成およびその重合特性調査
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 下元 浩晃, 荒益 杏佳, 伊藤 大道, 井原 栄治
2. 発表標題 末端官能性ポリ(置換メチレン): N-置換マレイミドを配位子とするPd錯体を用いたジアゾ酢酸エステルの重合および生成ポリマーの精密末端構造解析
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 井原栄治
2. 発表標題 Pd錯体を開始剤とするジアゾ酢酸エステルのC1重合
3. 学会等名 第128回触媒討論会(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 井原栄治
2. 発表標題 ジアゾ酢酸エステルのC1重合による含フッ素置換基が集積した高分子の合成
3. 学会等名 第15回フッ素化学セミナー(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Eiji Ihara
2. 発表標題 Development of Pd-based New Initiating Systems For C1 Polymerization of Diazoacetates
3. 学会等名 The Japan-Taiwan Bilateral Polymer Symposium 2022 (JTBPS2022) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 下元浩晃、井原栄治
2. 発表標題 ジアゾ酢酸エステルの精密C1重合系開発の試み
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 下元浩晃、林緋菜乃、荒益杏佳、伊藤大道、井原 栄治
2. 発表標題 末端官能性ポリ(置換メチレン)の合成：N-置換マレイミドを配位子とするPd錯体を用いたジアゾ酢酸エステルのC1重合
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Eiji Ihara, Hiroaki Shimomoto (Jianbo Wang, Chi-Ming Che, Michael P. Doyle Ed.)	4. 発行年 2022年
2. 出版社 Wiley-VCH	5. 総ページ数 25
3. 書名 Transition Metal-catalyzed Carbene Transformations (第8章[Transition-Metal-Catalyzed Carbene Transformations for Polymer Syntheses]を担当)	

〔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
---------	---------