

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 29 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26620105

研究課題名(和文)アトロ-pos重合：自発的停止反応制御による精密重合

研究課題名(英文)Atropos Polymerization: Controlled Polymerization by Programmed Termination

研究代表者

北山 辰樹 (Kitayama, Tatsuki)

大阪大学・基礎工学研究科・教授

研究者番号：60135671

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：重合化学の発展により、分子量や末端基を制御した高分子合成が実現しているが、従来の制御重合(リビング重合)では、モノマー消費後に停止剤を加える必要があった。本研究では重合開始時に停止剤を含めたすべての試薬を混合する、新しい重合(アトロ-pos重合)を開発した。すなわち、(メタ)アクリレートのアニオン重合において、モノマーに比べて極端に反応性の低い停止剤を用いることにより、停止剤存在下でも選択的にモノマーが反応した後に、停止剤が成長アニオンと反応して末端機能化ポリマーが生成する新規な制御重合系を確立した。さらに、ブロック共重合体やグラフト共重合体の自動合成にも展開し、簡便な操作での精密重合を達成した。

研究成果の概要(英文)：Modern polymer chemistry provides powerful means for precise synthesis of polymers with controlled molar masses and end-functionality. Among them, 'living polymerization' has been the key concept leading this field of precision polymerizations. For end-functionalization, however, it requires stepwise addition of terminating agent ('T') after the complete monomer consumption. In this work, in sharp contrast, we have developed a new concept of controlled polymerization involving programmed termination, named 'Atropos polymerization', in which all reagents including 'T' are mixed and the initiation takes place in the presence of 'T'. Typically, a mixture of (meth)acrylate monomers and 'T' with much lower reactivity was added to the initiator. The polymerization proceeded in a living manner until the complete monomer consumption, and then the termination followed to yield the respective end-functional polymer. The Atropos system was extended to the syntheses of block and graft copolymers.

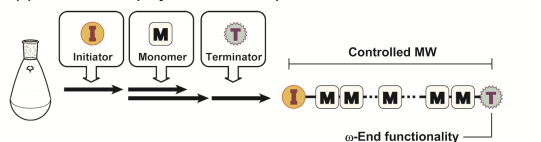
研究分野：高分子化学

キーワード：精密制御重合 リビングアニオン重合 機能性停止剤 多成分連結反応 反応のプログラム化 アクリルモノマー メタクリル酸メチル グラフトポリマー

1. 研究開始当初の背景

精密重合化学の発展に伴い、今日では分子量とその分布の制御はもとより、停止剤による末端官能基の導入も可能になっている。例えば、リビング重合を適切な停止剤で停止すると、末端官能性ポリマーが得られる [停止剤法, 図 1(a)]。しかしながら、停止剤を成長反応の完結後に加える必要があるため、重合速度や活性種の寿命を考慮した添加時期の判断が求められるほか、反応混合物の粘性が高い場合、停止剤の混合が技術的に困難になるといった課題が存在する。

(a) Conventional polymerization: Stepwise addition



(b) Atropos polymerization: One-shot addition

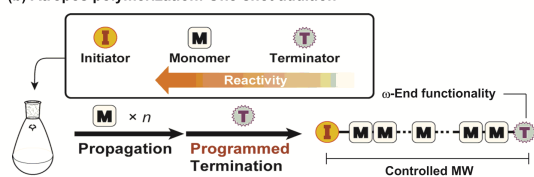


図1 (a) 従来のリビング重合に基づいた停止剤法 および (b) アトロ-pos重合 による末端機能化高分子の精密合成。

2. 研究の目的

本研究は、停止剤存在下でもリビング重合が進行し、モノマー消費後に停止反応が続き、結果として分子量と末端構造が自発的に制御されたポリマーを与える新しい重合を確立する [Figure 1(b)]。この重合では停止剤を重合開始時に添加可能であるため、前述の課題を解決できる。その実現には成長活性種に対して十分な反応性を有しつつ、モノマーに比べてその反応性が十分に低い停止剤の設計が重要である。この要請にちなみ、本研究で扱う重合を、命脈を絶つ古代ギリシアの女神の名を冠してアトロ-pos重合と命名した。

アトロ-pos重合は停止剤存在下におけるリビング重合であり、また停止剤とモノマーの濃度と反応性比に応じて、リビング性が失活する時期 (寿命) をあらかじめプログラム化した新しい制御重合系である。すべての必要試薬を重合開始時に混合するため、実験操作の大幅な簡略化が期待できることから、工業化しやすい精密重合という観点でも意義深い。さらに、モノマー選択的リビングアニオン重合と組み合わせれば、末端機能化ブロック共重合体の簡易合成や、モノマー担持型停止剤によるグラフトポリマーの自発的生成にも応用できる。

本研究では、アクリルモノマーのリビングアニオン重合を対象に、まずアトロ-pos重合の実現を目指した。次いで、アトロ-pos重合を、ブロック共重合体やグラフトポリマーの自発的合成へ応用した。

3. 研究の方法

(1) **メタクリレートのアトロ-pos重合**: 代表者らは、メタクリル酸メチル(MMA)の立体特異性リビングアニオン重合において、 $\text{-}(\text{クロロメチル})\text{アクリル酸エチル(T1)}$ が優れた停止剤として機能することを報告している。アトロ-pos重合の実現には、モノマーの存在下では停止反応を起こさず、モノマー消費後には定量的に停止反応を引き起こすような停止剤が必須である。しかしながら、T1はMMAより約30倍も高い求電子性を示し、アトロ-pos重合には不向きである。そこで、より穏和な求電子性を示す種々の停止剤を新たに開発し、アトロ-pos重合を実現した。

(2) **モノマー選択的アトロ-pos重合**: アクリル酸ブチル(BA)とMMAをエチルアルミニウムビス(2,6-tert-ブチルフェノキシド) [(EtAl(ODBP)₂]の存在下で重合すると、BAが選択的に活性化されて重合し、BA消費後にMMAの重合が続いて、ブロック共重合体を得られる。この重合系をアトロ-pos重合に適用し、末端機能化ブロック共重合体の自発的合成を達成した。

(3) **アクリレートのアトロ-pos重合**: アクリレートはメタクリレートより高い求電子性を有するため、T1によるアトロ-pos重合が可能であることがわかった。しかしながら、成長反応と停止反応の選択性は十分であった一方で、開始反応と停止反応の選択性は不十分で、開始剤とT1との反応による2量体の生成と、それに伴う開始剤効率の低下、分子量分布の広幅化が課題であった。そこで、従来用いていた $\text{-}(\text{リチオイソ酪酸イソプロピル(Li-}i\text{PrIB)})$ より穏和な反応性を示し、かつ迅速開始・緩慢成長による分子量分布の制御を実現する新しい開始剤を開発した。

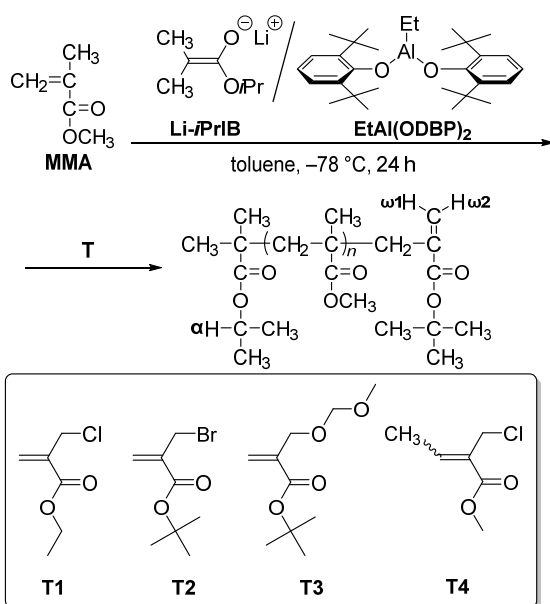
(4) **アトロ-pos重合によるグラフトポリマーの one-pot 合成**: BAとMMAのリビングアニオン共重合において、メタクリレート担持型停止剤 T5 を開始剤に対して1等量未満用いると、ポリアクリレートをグラフト鎖に、ポリメタクリレートを幹鎖に有するグラフト共重合体が発生的に生成することを見出した。

4. 研究成果

(1)メタクリレートのアトロ-pos重合

前述のように、Li-*i*PrIB/EtAl(ODBP)₂の二成分系開始剤を用いたMMAのシンジオタクチック特異性リビングアニオン重合において、T1は定量的に重合を停止する (Scheme 1)。しかしながらT1はMMAよりも約30倍ほど高い反応性を有し、アトロ-pos重合には適さない。そこで、新しい停止剤を用いてアトロ-pos重合を実現すべく、以下の研究を実施した。

アクリルモノマーの反応性評価: アクリルモノマーの反応性は、エステル基およびビニリデン基近傍の立体障害に大きく影響されることが知られている。このことを定量評価するため、poly(MMA)のリビングアニオンに対



Scheme 1. MMA のシンジオタクチック特異性重合における停止反応。

して、種々のアクリルモノマーと T1 の混合物を反応させ、停止反応の速度比を調べた。T1 を基準に評価すると、ビニリデン基近傍の立体障害がモノマーの反応性を左右する最も大きな因子で、例えばアクリレートはメタクリレートより約 2400 倍も高い反応性を示すことがわかった。また 3 級エステルに比べ、1 級エステルは 10 倍も高い反応性であった。

停止剤の開発: T1 による重合停止はビニリデン基への求核攻撃を発端とする付加-脱離機構で進行するため、上記で述べたアクリルモノマーと同様に、ビニリデン基およびエステル基近傍の立体障害により反応性を調整できる。これらの知見をもとに、新たな停止剤 T2-T4 を設計した。はじめに、停止剤としての能力を評価するために、Li-*i*PrIB / EtAl(ODBP)₂ で開始した MMA のシンジオタクチック特異性リビングアニオン重合系に T2-T4 を加え、-78 °C で 24 時間反応させた後、さらに 0 °C で 1 時間反応させた。末端導入率 *F* は T2 では 89%、T3 では 65% で、T4 では 33% であった。0 °C における反応時間を 24 時間に延長すると、T4 による末端導入率を 66% まで向上した。

アトロ-pos重合: Li-*i*PrIB / EtAl(ODBP)₂ を開始剤に使い、Li-*i*PrIB に対して 3 当量の T2-T4 の存在下で -78 °C で 24 時間、0 °C に昇温して 24 時間 MMA のアニオン重合を行った (Table 1)。停止剤なしの対照実験 (Run 1) ではほぼ完全なモノマー転化率 (95%) と狭い分子量分布 ($M_w/M_n=1.13$) が得られたのに対し、T2 存在下の重合 (Run 2) ではモノマー転化率 (36%) は低く、分子量分布 ($M_w/M_n=1.48$) も広がったことから、成長反応が完結する前に停止反応が併発したことが

Table 1. Atropos polymerization of MMA initiated by Li-*i*PrIB / EtAl(ODBP)₂ in toluene at -78 °C for 24 h and then at 0 °C for 24 h.^a

Run	T	Conv. / %	M_n	M_w/M_n	<i>F</i> / %
1	-	95	4100	1.13	-
2	T2	36	1900	1.48	36
3	T3	95	6500	1.45	65
4 ^b	T4	98	6500	1.15	69

a) Toluene 5.0 mL, MMA 5.0 mmol, [T]₀ / [MMA]₀ / [EtAl(ODBP)₂]₀ / [Li-*i*PrIB]₀ = 3 / 25 / 5 / 1.

b) MMA 3.0 mmol, [T]₀ / [MMA]₀ / [EtAl(ODBP)₂]₀ / [Li-*i*PrIB]₀ = 3 / 30 / 5 / 1.

Table 2. Effects of temperature in the Atropos polymerization of MMA.^a

Run	Temp / °C	Conv. / %	M_n	M_w/M_n	<i>F</i> / %
5 ^b	-78	76	5900	1.14	1
6	-40	100	5700	1.13	64
7	0	99	5700	1.28	76
8 ^b	30	98	6400	1.34	59

a) Toluene 5.0 mL, MMA 5.0 mmol, [T]₀ / [MMA]₀ / [EtAl(ODBP)₂]₀ / [Li-*i*PrIB]₀ = 3 / 25 / 5 / 1, 48 h.

b) 25 h.

示唆された。T3 (Run 3) ではモノマー転化率は高くなったものの (95%)、分子量分布は依然として広く ($M_w/M_n=1.45$)、活性種が重合終盤まで残存していた一方で、早い段階から停止反応が起こったことが示唆された。これらの結果は、サイズ排除クロマトグラム (SEC) の低分子量側にテーリングが見られたことから支持された。一方、T4 を用いた場合は、対照実験 (Run 1) と比して遜色のないモノマー転化率 (98%) と狭い分子量分布 ($M_w/M_n=1.15$) が達成され、さらに末端導入率も従来の逐次添加法と同程度で (*F* = 69%)、T4 がアトロ-pos重合に最適であることがわかった。

T4 は -78 °C ではほとんど機能しないため (Table 2, Run 5, *F* = 1%)、先の実験では重合の後半で 0 °C に昇温した。この重合を -40 °C で行うと、昇温せずとも高い末端導入率が得られた (Run 6, *F* = 64%)。0 °C では末端導入率が *F* = 76% に増加したが (Run 7)、分子量分布は広くなり ($M_w/M_n=1.28$)、30 °C では分子量分布も停止効率も悪くなった (Run 8)。

(2) モノマー選択的アトロ-pos重合

BA と MMA を EtAl(ODBP)₂ の存在下で重合すると、BA が EtAl(ODBP)₂ に選択的に活性化されて重合し、BA 消費後に MMA の重合が続いて、ブロック共重合体を得られる。この重合系の発展として、BA, MMA, T4 を Li-*i*PrIB / EtAl(ODBP)₂ に加え、-40 °C で 17 時間、さらに 0 °C で 24 時間重合を行ったところ、狭い分子量分布 ($M_n=9500$, $M_w/M_n=1.25$) と比較的高い末端導入率 (*F* = 84%) でブロック共重合体を得られ、アトロ-pos重合によるモノマー配列、分子量、立体規則性、末端官能基の四元同時制御が達成された。

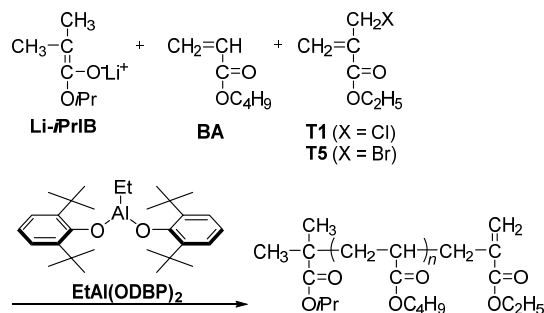
(3) アクリレートのアトロ-pos重合

既存の開始剤の利用: Li-*i*PrIB / EtAl(ODBP)₂ を開始剤とする BA のリビングアニオン重合

Table 3. Anionic polymerization with BA initiated with Li-*i*PrIB/ EtAl(ODBP)₂ in toluene at -60 °C for 1 h.^a

Run	T	Process	Conv. / %	M _n	M _w /M _n	F / %
9	-		100	3500	1.22	-
10 ^b	T1	Sequential	100	12100	1.12	80
11	T1	Atropos	100	4400	1.49	93
12 ^c						
13	T5	Atropos	21	9400	1.99	94

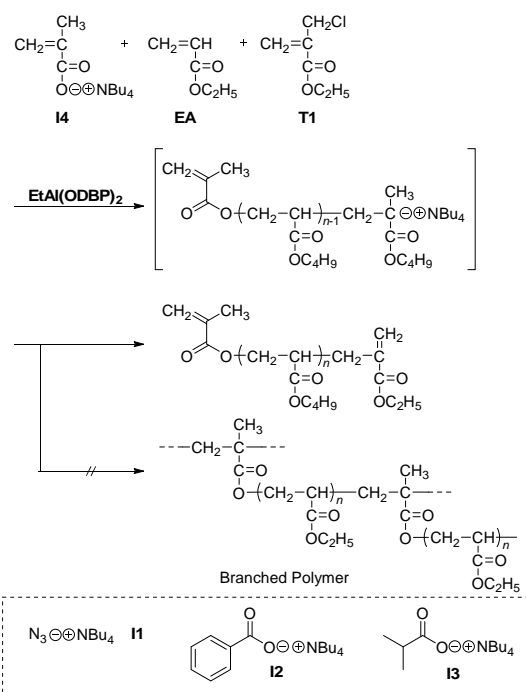
a) Toluene 5.0 mL, BA 3.0 mmol, [Li-*i*PrIB]₀ / [EtAl(ODBP)₂]₀ / [BA]₀ / [T]₀ = 1/5/30/3. b) [Li-*i*PrIB]₀ / [BA]₀ = 1/50.



Scheme 2. アクリレートのアトロ-pos重合.

が, T1 により効率よく停止できる (Table 3, Run 10, F = 80%). T1 は BA より高い反応性を示すことから, BA のアトロ-pos重合に適用できると期待された. そこで, 開始剤に Li-*i*PrIB / EtAl(ODBP)₂ を用い, 30 当量の BA と 3.0 当量の T1 を同時に加えて, トルエン中, -60 °C で 2 時間反応させ, さらに 0 °C で 1 時間反応を行った (Scheme 2; Table 3, Run 11). SEC 溶出曲線は単峰性で, モノマー転化率は 100% に達し, 末端導入率は 93% であったことから, アトロ-pos重合が達成された. しかしながら, 対照実験 (Run 1) より分子量が増加し, 開始剤効率が低下したことが示唆された. さらに SEC 溶出曲線では低分子側にテーリングが見られ, 分子量分布も増大した. 以上から, 開始剤である Li-*i*PrIB が T1 と反応した可能性が考えられた. すなわち, 成長反応における選択性は十分に高く, アトロ-pos重合が達成された一方で, 開始反応における T1 と BA の選択性は完全ではない. なお, 停止剤に *n*-プロモチル) アクリル酸エチル (T5) を用ると (Run 13), SEC 溶出曲線は広幅化し, モノマー転化率も 21% に低下した. この結果は停止反応が成長反応と競争したことを示しており, 反応性の高い T5 はアトロ-pos重合には不適であるといえる.

開始剤の改良による選択性の向上: Li-*i*PrIB は反応性が高く, T2 と直接反応してしまう課題が明らかになった. そこで, より穏和な求核種として, アジ化物イオン (I1), ベンゾエートイオン (I2), イソブチレートイオン (I3) のテトラブチルアンモニウムアジド塩に注目した. これらは一般にアクリレートのアニオン重合を開始できるほど高い求核性を有しないと考えられているが, EtAl(ODBP)₂ により活性化されたアクリル酸エチル (EA) のア

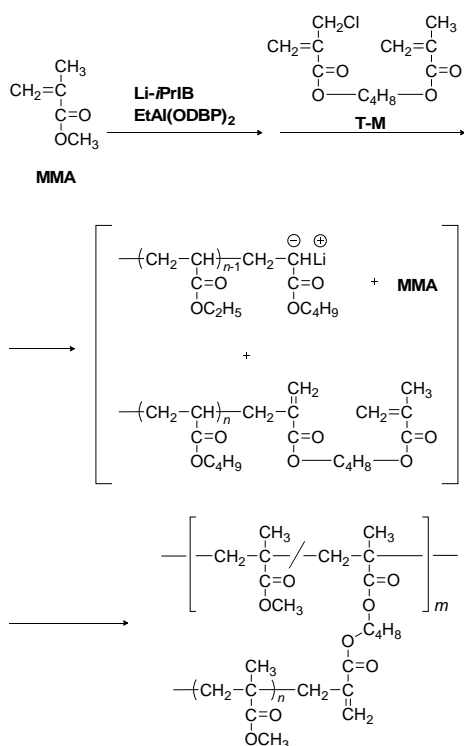


Scheme 3. オニウム塩開始剤による重合.

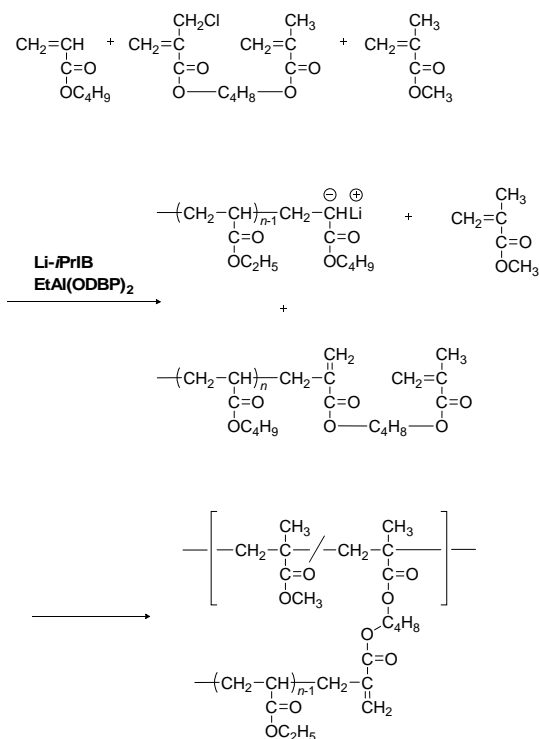
ニオン重合は開始できることが明らかになり, いずれの開始剤も狭い分子量分布でポリマーを与えた (Scheme 3). また, メタクリレートイオン (I4) を開始剤に用いると, モノマー消費後に開始末端のメタクリロイル基が重合し, 多分岐ポリマーを与えることがわかった. そこで, EtAl(ODBP)₂ の存在下, 50 当量の EA と 3.0 当量の T1 の混合物に対して I4 を加えてアトロ-pos重合を行うと, モノマー転化率 100%, 末端導入率 87% で狭い分子量分布のポリマーが得られた. これまで, アトロ-pos重合は分子量と末端基の自発的制御を主な目的としていたが, この例では開始末端の反応による多量化という, 望まない副反応を抑制する手段としても有効であることを示している. また, より求核性の高い Li-*i*PrIB を開始剤として用いたアトロ-pos重合と比べて, より狭い分子量分布での高分子合成が達成された.

(4) アトロ-pos重合によるグラフトポリマーの one-pot 合成

はじめに, モノマーに MMA のみをを用いたグラフトポリマーの one-pot 合成を検討した (Scheme 4). まず, CH₂Cl₂ 中, -78 °C で Li-*i*PrIB / EtAl(ODBP)₂ を開始剤とする MMA のアニオン重合を 12 時間行った. この段階での MMA の転化率は 55% で, *rr* 含率 89% のポリマーが得られた. ここに, 開始剤に対して 0.7 当量の T-M を加えて 1 時間反応させたところ, メタクリロイル基を末端に有するマクロモノマーが生成した. この系を -40 °C に昇温してさらに 12 時間反応を続けた. 生成物のうち, メタノール不溶部を回収すると, 幹鎖, グラフト鎖がともにシンジオタクチック poly(MMA) のグラフトポリマーが得られた.



Scheme 4. グラフトポリマーの one-pot 合成 .



Scheme 5. アトロプス重合によるグラフトコポリマーの自発的生成 .

次に、同様の重合を BA, MMA の共重合に展開した (Scheme 5) . Li-*i*PrIB/EtAl(ODBP)₂ 開始剤に対し [BA]₀/[T-M]₀/[MMA]₀/[Li-*i*PrIB]₀ = 50/0.70/14/1 の仕込み比で CH₂Cl₂ 中、-60 で 2 時間、さらに -40 で 7 日間重合した . 反応初期には BA の重合が選択的に進行し、次いで成長アニオンの一部が T-M と反応してメタクリレート担持型マクロモノマーに変

換される . 重合後半では、残存する成長アニオンをマクロ開始剤とする、マクロモノマーと MMA の共重合が進行し、最終的に polyMMA を幹鎖, polyBA をグラフト鎖に有するグラフト共重合体が得られた .

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 8 件)

- 1) Y. Kohsaka, K. Yamamoto, K. Suzawa, T. Kitayama, "Synthesis of isotactic poly[*l*-(hydroxymethyl)acrylate] by anionic polymerization of the protected monomer", *Polym. Bull.*, **2017**, *74*, 1935-1948. DOI: 10.1007/s00289-016-1813-1
- 2) 高坂泰弘, 「*l*-機能化アクリル酸エステルの重合化学 -精密重合・機能創成を目指した分子設計-」高分子論文集, 2016 年, 73 巻 5 号, p.412-427. DOI: 10.1295/koron.2016-0024
- 3) 高坂泰弘, 北浦健大, 北山辰樹, 「末端に官能基を有する立体規則性ポリメタクリル酸エステルの精密合成」, 高分子論文集 2015 年, 第 72 巻 7 号, p.385-394. DOI: 10.1295/koron.2015-0003
- 4) 高坂泰弘, 北山辰樹, 「メタクリル酸メチルの精密アニオン重合 - 分子量, 立体規則性, 末端構造の三元同時制御 - 」, 日本ゴム協会誌, 2015 年, 第 88 巻 3 号, p.80-85. DOI: 10.2324/gomu.88.80
- 5) Y. Kohsaka, T. Kurata, K. Yamamoto, S. Ishihara, T. Kitayama, "Synthesis and post-polymerization reaction of end-clickable stereoregular polymethacrylates via termination of stereospecific living anionic polymerization" *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 1078-1087. DOI: 10.1039/C4PY01285B
- 6) Y. Kohsaka, K. Suzawa, T. Kitayama, "Stereospecific Anionic Polymerization of *l*-(Hydroxymethyl)acrylate with Protective Group", *Macromol. Symp.* **2015**, *350*, 86-98. DOI: 10.1002/masy.201400028
- 7) Y. Kohsaka, S. Ishihara, T. Kitayama, "Termination of living anionic polymerization of butyl acrylate with *l*-(chloromethyl)acrylate for end-functionalization and application to the evaluation of monomer reactivity" *Macromol. Chem. Phys.* **2015**, *216*, 1534-1539. DOI: 10.1002/macp.201500100 https://soar-ir.repo.nii.ac.jp/?act=ion=repository_uri&item_id=17918
- 8) Y. Kohsaka, K. Yamamoto, T. Kitayama, "Stereoregular poly(methyl methacrylate) with double-clickable *l*-end: Synthesis and click reaction", *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 3601-3607, DOI: 10.1039/C5PY00357A

[学会発表](計 18 件)

- 1) 高坂泰弘, 石原翔哉, 北山辰樹, 「アクリル酸エステル類のアトロプス重合: 停止反応の設計による分子量・末端基の自発的制御」, 第 65 回高分子討論会 横浜,

- 神奈川大学, 2016年9月15日
- 2) 鹿野脩, 高坂泰弘, 北山辰樹, 「アトロポス重合の応用によるグラフトコポリマーの one-pot 合成」, 第 65 回高分子討論会, 横浜, 神奈川大学, 2016年9月15日
 - 3) 代田健太郎, 高坂泰弘, 北山辰樹, 「オニウム塩とアルミニウムLewis酸触媒によるアクリル酸エステルのアニオン重合」, 第 65 回高分子討論会, 横浜, 神奈川大学, 2016年9月15日
 - 4) 高坂泰弘, 石原翔哉, 北山辰樹, 「アトロポス重合: プログラム化された停止反応による分子量・末端構造を制御したポリメタクリル酸メチルの合成」, 第 65 回高分子学会年次大会, 神戸国際会議場(兵庫県), 2016年5月27日
 - 5) 高坂泰弘, 石原翔哉, 横山大樹, 代田健太郎, 北山辰樹, 「アトロポス重合: プログラム化された停止反応による分子量・末端構造を制御したポリアクリル酸エステルの合成」, 第 65 回高分子学会年次大会, 神戸国際会議場(兵庫県), 2016年5月26日
 - 6) 鹿野脩, 高坂泰弘, 北山辰樹, 「モノマー担持型停止剤による立体規則性グラフトポリマーの one-pot 合成」, 第 65 回高分子学会年次大会, 神戸国際会議場(兵庫県), 2016年5月26日
 - 7) Y. Kohsaka, "Atropos Polymerization: Controlled Polymerization by Programmed Termination", World Congress on Living Polymerization and Polymers (LPP16), May 29th - June 3rd, Budapest, Hungary.
 - 8) 高坂泰弘, 「 γ -機能化アクリル酸エステルの重合化学 -精密重合・機能創成を目指した分子設計-」, 高分子講演会(高分子学会東海支部), 2015年12月18日, 信州大学.
 - 9) Y. Kohsaka, S. Kano, T. Kitayama, "One-pot Synthesis of Stereoregular Graft Copolymer of Polymethacrylate via Selective Termination with Monomer-bearing Terminator", 11th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering (APME2015), Oct. 18th-22nd, Yokohama, Pacifico Yokohama.
 - 10) Y. Kohsaka, "Precise Synthesis of Poly(methyl methacrylate): Controls of Molecular Weight, Stereoregularity and End-Functionality", 3rd International Conference of Smart Engineering (SmaSys2015), Oct. 8th-9th, Yonezawa, Yamagata.
 - 11) 石原翔哉, 高坂泰弘, 北山辰樹, 「アトロポス重合: プログラム化した素反応に基づく一次構造の精密制御」, 第 64 回高分子討論会, 2015年9月15日~17日, 東北大学川内キャンパス
 - 12) 高坂泰弘, 石原翔哉, 鹿野脩, 北山辰樹, 「停止反応を利用したアクリル系モノマーの反応性評価と新規定資材によるグラフトポリマー合成への展開」, 第 64 回高分子討論会, 2015年9月15日~17日, 宮城県仙台市, 東北大学川内キャンパス
 - 13) T. Kitaura, Y. Kohsaka, T. Kitayama, "Aluminum Lewis-acid assisted anionic polymerization: Control in initiation, propagation, and termination process", IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization 2015 (IP2015), July 5th-10th, Bordeaux, France.
 - 14) Y. Kohsaka, "End-clickable stereoregular poly(methyl methacrylate)s by termination of stereospecific anionic polymerization, IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization 2015 (IP2015), July 5th-10th, Bordeaux, France.
 - 15) 石原翔哉, 高坂泰弘, 北山辰樹, 「 γ - (クロロメチル)アクリル酸エチルによる停止反応を利用したモノマー反応性評価」, 第 64 回高分子年次大会, 2015年5月27日~29日, 札幌市, 札幌コンベンションセンター
 - 16) 高坂泰弘, 石原翔哉, 北山辰樹, 「アトロポス重合: 停止反応のプログラム化による高分子構造の自動制御」, 日本化学会第 95 春期年会, 2015年3月26日, 千葉県船橋市, 日本大学船橋キャンパス
 - 17) Y. Kohsaka, T. Kurata, S. Ishihara, K. Yamamoto, T. Kitayama, (Chloromethyl)acrylate: Effective terminating agent for stereospecific anionic polymerization of methacrylates toward end-functionalization and analysis of polymerization reaction, International Polymer Conference 2014, Dec. 3rd, 2014, International Congress Center Epochal Tsukuba, Tsukuba, Japan.
 - 18) 高坂泰弘, 石原翔哉, 倉田崇, 北山辰樹, 「 γ - (クロロメチル)アクリル酸エチルによるメタクリル三メチルのアニオン重合停止」, 第 63 回高分子討論会 2014年9月25日, 長崎県長崎市, 長崎大学文教キャンパス
- 〔図書〕(計2件)
- 1) 北山辰樹, 「精密重合が拓く高分子合成 - 高度な制御と進む実用化 - 」化学同人, 2016年, pp.42-49 (全201ページ)
 - 2) 高坂泰弘, 北浦健大, 北山辰樹, 「クリックケミストリー - 基礎から応用まで - 」, シーエムシー出版, 2014年, pp. 137-148 (全260ページ).
6. 研究組織
- (1) 研究代表者
北山辰樹 (KITAYAMA, Tatsuki)
大阪大学・大学院基礎工学研究科物質創成専攻・教授
研究者番号: 60135671
- (2) 研究分担者
高坂泰弘 (KOHSAKA, Yasuhiro)
信州大学・学術研究院繊維学系・助教
研究者番号: 90609695
- (3) 連携研究者
なし
- (4) 研究協力者
なし