

戦略的創造研究推進事業
研究領域「低エネルギー、低環境負荷で持続可能な
ものづくりのための先導的な物質変換技術の創出」
(ACT-C)

研究課題「定量的な炭素-炭素結合形成・集積化を基盤と
する新規な星型巨大 π 共役有機分子の精密合成と
光機能材料への展開」

研究終了報告書

研究期間 平成24年10月～平成30年3月

研究代表者:野村 琴広
(首都大学東京 大学院理工学研究科、教授)

目次

| | |
|--|------|
| § 1. 研究実施の概要 | (2) |
| (1) 実施概要 | |
| (2) 顕著な成果 | |
| § 3. 研究実施体制 | (3) |
| (1) 研究体制について | |
| (2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について | |
| § 4. 研究実施内容 | (4) |
| § 6. 成果発表等 | (10) |
| (1) 原著論文発表 | |
| (2) その他の著作物 | |
| (3) 国際学会発表及び主要な国内学会発表 | |
| (4) 知財出願 | |
| (5) 受賞・報道等 | |
| (6) 成果展開事例 | |
| § 7. 研究期間中の活動 | (19) |
| (2) 主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動 | |

§ 1. 研究実施の概要

(1) 実施概要

本課題は、一般的に合成困難な、巨大 π 共役集積体の効率的な精密合成法の確立とその特徴を活かした新しい光機能材料の創製に関する。特にオレフィンメタセシスを利用した、鎖長が揃った高立体規則性 (*all-trans*) の共役ポリマー・オリゴマー末端へ官能基(クロモフォア等)を定量的に導入する手法を基盤とする、直鎖状や星型・球状の π 共役集積体の精密合成法を確立した。また、モノマーから末端官能基化ポリマーへの触媒的な *one-pot* 精密合成法も開発し、各末端への異なる官能基の導入も可能となった。さらに、共役長や両末端が厳密に揃ったオリゴマーを精密合成し、その光特性が共役長よりも末端官能基の影響を強く受けることを明らかにした。この特徴を活かした新材料(キラル凝集体など)の創製にも成功した。

本課題で得られた高立体規則性かつ鎖長・末端の揃ったポリマーを用い、発光特性の末端置換基依存性、ブロック長依存性や分岐構造依存性を励起状態の動的挙動に基づく解析により、構造と光特性機能相関を明らかにした。さらに、末端置換基との相互作用と摂動としてとらえることで、ポリマー発光における発光部位の局在の度合いを見積もることができた。さらに三分岐星型ポリマーにおいて、時間分解けい光異方性の測定により、1つのポリマー内での分岐鎖間のエネルギーホッピングの過程をはじめて観測した。

(2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1. 高立体規則性、共役長や末端が揃った直鎖状・星型・球状の共役ポリマー・オリゴマー集積体の精密合成を達成し、その特徴を活かした、単独では見られない集積化による機能発現に起因する、新規光機能材料の創製に成功した。この種の試料では、ポリマーの発光特性を励起状態での電子構造の考察が行える質の高い時間分解発光の測定データの取得が可能で、置換基との相互作用や励起状態でのポリマーの構造と光特性との関連を原理的に明らかにでき、材料設計における有効・有用な知見が得られた。
2. 共役鎖長や末端が厳密に揃った(欠陥のない)共役オリゴマーの精密合成に成功し、モデル試料の解析を通じた共役鎖長や末端官能基の効果の解析が可能となり、今後の材料設計・開発に大きな成果・指針を与えた。さらにキラル末端部位の導入により、新しい機能発現(キラル凝集体の形成・らせん反転現象)を観察した。また、末端官能基化共役ポリマーを *one-pot* で触媒的に合成する手法を開発し、異なる官能基が鎖長の揃ったポリマー末端に定量的に導入可能となった。

<科学技術イノベーション・課題解決に大きく寄与する成果>

1. 従来手法では困難な高立体規則性 (*all trans*)、かつ共役鎖長や末端が揃った直鎖状や星型の共役ポリマー集積体の精密合成手法を確立し、共役ポリマー単独では見られない光機能を発現する高分子集積化材料の創製に成功した。共役鎖長や末端発色団により色調を調節できる(強白色発光性等の特性を発現する)高分子機能材料の創製に関する成果や時分割蛍光測定による原理の解明など、基礎的な知見・事実を基盤に、今後さらに興味深い機能材料の創製に展開できる可能性が高い。
2. 今まで系統的な精密合成が不可能であった、高立体規則性かつ共役鎖長や末端が厳密に揃った共役オリゴマーの精密合成手法を確立し、この特徴を活かした新しい材料開発や基礎的知見が得られた。また、モノマーから *one-pot* で触媒的に末端官能基化共役ポリマーを精密合成する手法を開発した。特にモリブデン触媒を用いると、反応性の片末端を有する末端官能基化ポリマーの触媒的な *one-pot* 精密合成が可能で、つづく化学変換により、両末端に異なる官能基の導入がはじめて可能となった。

§ 3. 研究実施体制

(1) 研究体制について

① TMU グループ

研究代表者：野村 琴広（首都大学東京 理工学研究科、教授、代表者）

研究項目： 定量的な炭素-炭素結合形成・集積化を基盤とする新規な星型巨大 π 共役有機分子の精密合成と光機能材料への展開

参画した研究者の数 （学生 14 名、教員 5 名）

② 群馬大グループ

主たる共同研究者：浅野 素子（群馬大学 大学院理工学府、教授）

研究項目： 巨大 π 共役有機集積体の光機能特性解析

参画した研究者の数 （学生 9 名）

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

研究参加者（グループ）

① NAIST グループ

主たる研究参加者：藤木道也（奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科、教授）

研究項目： 共役ポリマー・オリゴマーの特性解析（キラル凝集体）

② ULB グループ

主たる研究参加者：Geerts Yves（Université Libre de Bruxelles, Chimie des Polymères、教授）

研究項目： 共役ポリマー・オリゴマーの特性解析、機能材料の分子設計支援、
（日本人学生の海外留学受け入れ先）

③ 千葉大学グループ

主たる研究参加者：石井久夫（千葉大学 先進科学センター、教授）

研究項目： 共役オリゴマーの特性解析

§ 4. 研究実施内容

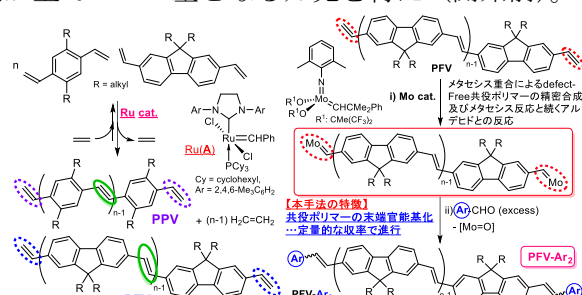
本課題は、系統的な化合物の合成が困難な、直鎖状や星型・球状に π 電子が集積化した巨大 π 共役ポリマー・オリゴマーの精密合成手法の確立とその特徴を活かした新しい光機能材料の創製を初期目的に取り組んだ。特に、目的の π 共役集積体の効率合成の基盤となる、直鎖状の共役ポリマー・分子の定量的な末端官能基化や精密集積化手法において、初期は前周期遷移金属-炭素二重結合とアルデヒドとの定量的な炭素-炭素結合形成反応に基づく精密合成手法の確立に取り組んだ。早期に所期の目標を達成し、この手法の特徴を活かした π 共役集積体の精密合成と光機能材料の創製へ展開し、同時に触媒的に末端官能基化ポリマーを精密合成する新手法の開発に取り組んだ。また、光機能解析グループ(研究分担者、浅野)は装置整備と初期のモデル実験を基に、本手法で合成したポリマーやオリゴマーの(時間分解発光測定)特性解析に取り組んだ。

研究項目1. 星型・球状の π 共役ポリマー集積体の精密合成と特性解析 (首都大学東京グループ、野村琴広)

①②研究のねらいと研究実施方法

代表者は、遷移金属触媒を用いる置換ジビニル芳香族化合物の非環式ジエンメタセシス (Acyclic Diene Metathesis, ADMET) 重合により、分子量の揃った、高立体規則性(all-trans)を有する高分子量ポリマーが合成可能で、かつ Ru 触媒で合成したポリマーの両末端が全てビニル基となる知見を得た (開始前)。

従って、初期の研究では、反応性の高いモリブデン-アルキリデン種の生成とアルデヒドとの定量的な炭素-炭素結合形成反応に注目し、共役ポリマーの末端官能基化手法の確立に取り組んだ。初期の成果で 1-1 の目的を達成し、特異な光機能を示す材料の創製に有用な知見を得たので、その特徴を活かした(ブロック共重合体や星型の)ポリマー集積体の合成手法の確立に取り組んだ。



③採択当初の研究計画に対する研究達成状況と得られた成果

1-1. 共役ポリマーの末端官能基化手法の確立

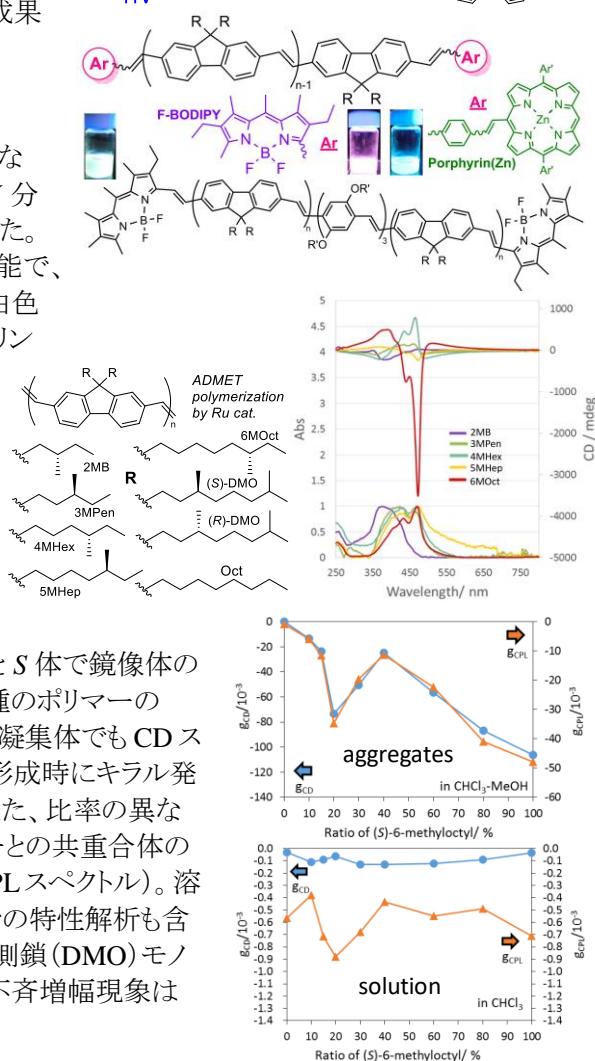
1-2. ポリマー集積体の精密合成手法の確立

1-3. 特異な光機能を有する高分子集積体の合成

モリブデン-アルキリデン種の生成とアルデヒドとの定量的な炭素-炭素結合形成反応を基盤に、ポルフィリンや BODIPY 分子を PFV 末端に有する共役ポリマー集積体を合成・同定した。いずれの試料も共役長(分子量)により発光特性が調整可能で、特に BODIPY 置換ポリマー(右記)は量子収率 約 90% の白色発光特性を示した。鎖長や中心金属の異なる各種ポルフィリン置換ポリマーの合成・光特性解析にも取り組んだ。

(ACS Macro Lett. 2012; Macromolecules 2017)

後述のキラル末端を有する共役オリゴマーの凝集体形成時における特異なキラル凝集体形成・らせん反転挙動を基盤に、9 位に光学活性アルキル鎖を有するモノマーの合成と ADMET 重合により、右記の 8 種類のポリマーを合成した。溶媒分別により分子量の揃ったサンプルを作成し、THF またはクロロホルム及びメタノール溶媒中で凝集体を形成させると、側鎖により CD 強度は異なり、R 体と S 体で鏡像体のシグナルが得られた(奈良先端大・藤木先生と共同)。この種のポリマーの THF やクロロホルム溶液やアキラル側鎖を有する PFV では凝集体でも CD スペクトルは観察されないことから、側鎖の影響により凝集体形成時にキラル発現が起こることが明らかになった(Macromolecules 2018)。また、比率の異なるキラル側鎖(6MOct)モノマーとアキラル側鎖(Oct)モノマーとの共重合体の凝集体形成時に不斉増幅現象が見られた(右図、CD や CPL スペクトル)。溶液の CPL スペクトルでも同様の現象が見られた。フィルムでの特性解析も含めて、学術論文としてまとめた。また、R,S 比の異なるキラル側鎖(DMO)モノマーからなる共重合体を合成し、同様の検討を試みたが、不斉増幅現象は見られなかった(H29年9月に高分子討論会で発表)。



④当初計画では想定されていなかった新たな展開とその成果

初期の成果で 1-1 の目的を達成し、特異な光機能(白色発光)を示す材料やブロック共重合体(項目 1-2)や星型ポリマーの合成法の確立(項目 1-5)を早期に達成した。従って 1-3 の項目を追加し、星型に限定せずに本手法の特徴を活かした光機能材料の創製に取り組んだ。さらに追加項目 1-4 として末端官能基化ポリマーの触媒的な one-pot 合成法の開発に取り組み、ルテニウム触媒やモリブデン触媒による合成法を確立した。特にモリブデン触媒を用いる反応性の片末端(芳香族ビニル基)を有する末端官能基化共役ポリマーの精密合成にも成功し、つづく化学変換で両末端に異なる官能基を有する共役ポリマーの精密合成が初めて可能となった。

研究項目 1. 星型・球状の π 共役ポリマー集積体の精密合成と特性解析 (群馬大学グループ、浅野素子)

1-6. ポリマー集積体の光特性解析

①研究のねらい

末端官能基化ブロック共役ポリマーにおいて発光の時間分解分光測定および量子収量等の測定を行い、ポリマー構造と光機能との関連を明らかにする。特に、共役長が揃い、高い官能基化率(>97%)を持つポリマーを用い、時間分解測定により、定常状態測定では明らかにできない励起状態の解明を行う。これらによって、ポリマーの光特性が末端官能基やポリマー構造により、どのように制御可能であることを示すと共にポリマーにおける発光部位の局在についての動的解明を行う。

②研究実施方法

(1) 一連のブロック共役ポリマーではブロック長依存性による光特性依存性に着目する。共役長が揃ったポリフルオレン(PFV)とオリゴフェニレンビニレン(PV)の共役ポリマーを用い、フェニレンビニレン部の共役長に依存して、変化する発光スペクトルの原因を、時間分解発光測定により解明する。

(2) (3) 種々の末端官能化ポリマーにおいて、末端官能基とポリマー主鎖との相互作用による光特性を明らかにする。金属ポルフィリン錯体を末端にもつ PFV ポリマーにおいて、鎖長依存性、ポルフィリン中心金属依存性を明らかにすることにより、末端置換基とポリマー発光部との相互作用を明らかにする。一方、末端にターチオフェンをもつ PFV ポリマーにおいては、ターチオフェンと PFV との相互作用を時間分解発光および時間分解けい光異方性の測定により、共役拡張や電荷移動遷移の観点から明らかにする。

(4) さらに分岐構造をもつポリマーと持たないポリマーの光特性の比較を行い、ポリマー構造と発光との関係を明らかにする。特にけい光異方性の手法を用いて、定常状態や通常の寿命や収量などでは見えないポリマー発光部の動的挙動およびポリマー鎖間でのエネルギー移動を明らかにする。

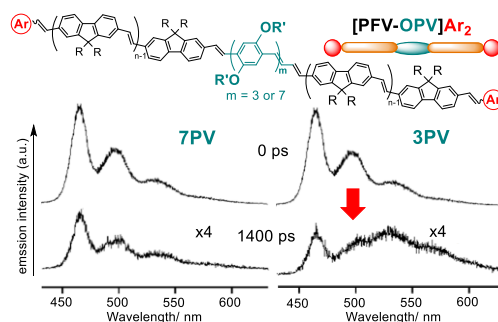
③採択当初の研究計画に対する研究達成状況と得られた成果

(1) PFV-PV-PFV 共役ブロックポリマーにおける PV 繰り返し数特異的光学特性の解明

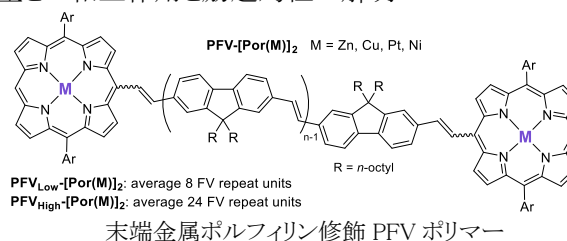
PFV-PPV からなる共役長が揃った数種の末端官能基化ブロック共重合体においては PFV 部からの強い発光が観測されるが、特定のポリマーにおいては、高次の振電バンドの強度が高くなる。特に PV 部の繰り返し数が 3 のポリマーではこの現象が顕著であり、一方、繰り返し数 7 以上では、見られない。時間分解発光の実験と解析により、この現象が PPV 部の励起状態において平面化を伴うポリマーの緩やかな構造緩和に起因して起こることを明らかにした(*Macromolecules* 2015)。

(2) 末端ポルフィリン PFV ポリマーの発光における末端置換基との相互作用と励起局在の解明

金属ポルフィリン錯体で末端修飾した共役ポリマー(PFV)を用いて、発光特性における中心金属依存性やポリマー鎖長依存性を明らかにした。発光収量はポルフィリン中心金属の種類やポリマー鎖長に大きく依存して減少した。一方、発光寿命は単純な減少ではなく、多成分が現れた。これらの解析により、ポリマーからポルフィリンへのエネルギー移動を明らかにする一方、ポリマーの発光が数~10 個程度の FV ユニットに局在している部分から起こることを明らかにした(*Macromolecules* 2017)。



PPV の繰り返し数 3 のポリマー(右)においてはレーザー励起後、長波長側のバンドの強度が動的構造変化を反映して相対的に強くなる。

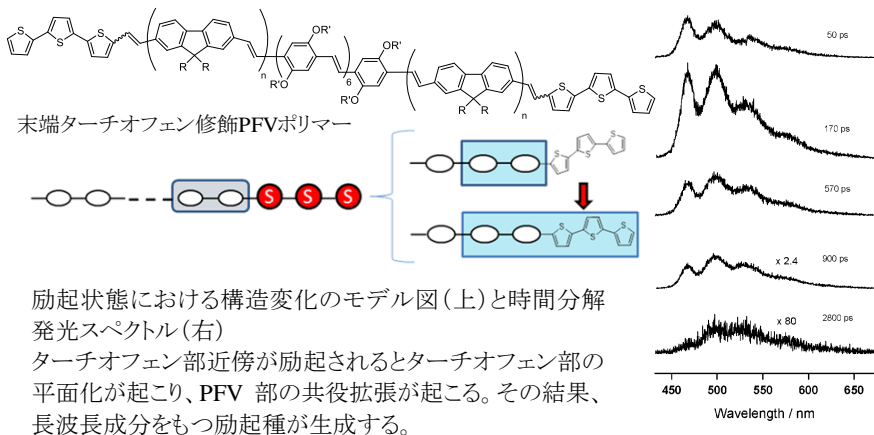
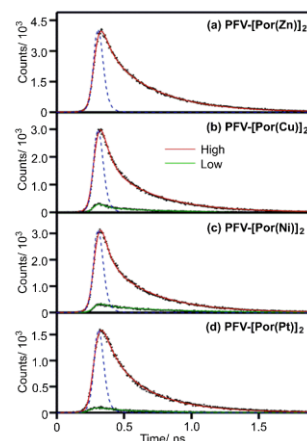
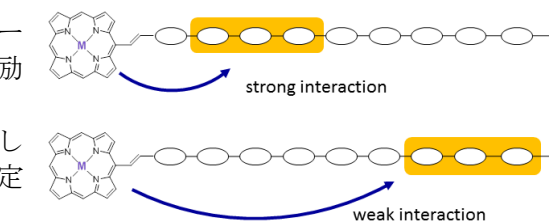


(左) 末端との相互作用による PFV ポリマーの発光モード図

(右) 時間分解発光信号。末端未置換のポリマーでは 1 成分だが、末端を金属錯体で置換すると多成分になり、ポリマー鎖長が短くても長い寿命が存在する。これらの解析からポリマーの発光部位は数個から 10 個程度のユニットに局在し、発光部位と末端との相互作用が様々なために多成分の寿命を示す。

(3) 末端ターチオフェン修飾ポリマーにおける発光スペクトル特異性と励起状態における共役拡張の解明

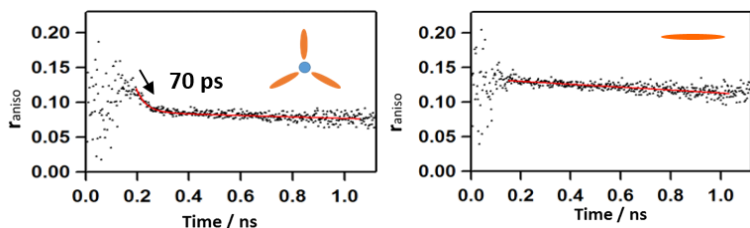
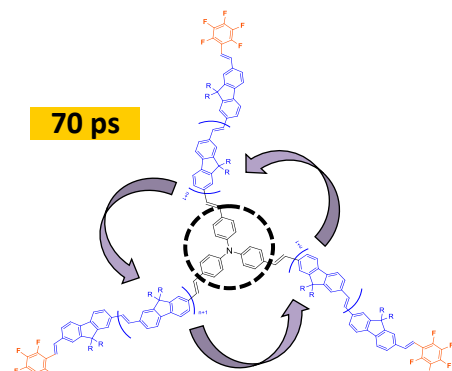
末端をターチオフェンで修飾した PFV ポリマーにおいては、定常状態での発光スペクトルの長波長側の振電バンド強度が、無置換 PFV に比べ極端に増大する現象が数種のポリマーで観測されてきている。ターチオフェンは特に電子デバイス材料としても注目されており、PFV との組み合わせによって新たな物性が得られれば応用への展開も期待される。時間分解発光スペクトルの測定から、発光スペクトルは、励起後、一定ではなく寿命の異なる 2 成分からなっていることが明らかとなった。時間分解けい光異方性の測定と合わせ、PFV の末端近傍またはターチオフェンが光励起されると励起状態でターチオフェン部の分子の平面化がおこり、PFV とターチオフェンの共役が拡張するため、長波長側に強度をもち、CT のある励起種が生成されることが明らかとなった。(J. Photobiol. Photochem. A, 2017)



励起状態における構造変化のモデル図(上)と時間分解発光スペクトル(右)
ターチオフェン部近傍が励起されるとターチオフェン部の平面化が起こり、PFV 部の共役拡張が起こる。その結果、長波長成分をもつ励起種が生成する。

(4) 三分岐星型ポリマーにおけるポリマー鎖間エネルギー移動の観測・ポリマー末端基との相互作用

図の三分岐星型 PFV ポリマーはその構成要素である 1 本鎖 PFV オリゴマーと吸収スペクトル、発光スペクトルはほぼ同一であり、また、発光収量および発光寿命(460 ps)においても差異はほとんどみられない。ところが、時間分解けい光異方性においては、三分岐ポリマーにおいては一本鎖オリゴマーにはない 70ps の時定数の速い減衰過程が観測される。観測されたけい光異方性の 70ps の減衰はポリマー鎖間のエネルギー移動に帰属される。分岐構造のあるポリマーにおいてはポリマー鎖間の速いエネルギー移動後に発光が起こっていることが明らかとなった(投稿・改訂中)。



三分岐星型ポリマー(左)と一本鎖オリゴマー(右)の時間分解発光異方性比
70ps の速い減衰は 1 つのポリマー内の分岐鎖間でのエネルギー移動過程を現している。

④ 当初計画では想定されていなかった新たな展開とその成果

当初の計画では星型ポリマーにおいては、末端未置換のものと同様に末端ターチオフェン修飾のポリマーを比較する予定であった。ところが、これらの比較を行う過程で、未置換の三分岐ポリマーにおいて 70ps のけい光異方性の速い減衰過程を見出した。これは新しい現象である可能性が高かったため、1-6(4)の項目として 1 本鎖オリゴマーとの比較を行った。実験を進めることによって、1 分子のポリマー内におけるポリマー鎖間のエネルギー移動過程をとらえることができた。当初予定の 3 分岐ポリマーについても検討した(ACS Omega 2018)。

研究項目2. 星型・球状の巨大π共役集積体の精密合成と特性解析（首都大学東京グループ、野村琴広）

①②研究のねらいと研究実施方法

研究項目1で確立した、オレフィンメタセシスを利用した反応性の高いモリブデン-アルキリデン種の生成とアルデヒドとの定量的な炭素-炭素結合形成反応を用いれば、鎖長のみならず末端も揃った共役オリゴマーの合成が可能になると考え、初期は基本手法の確認、次いで目的の星型のπ集積体の合成を検討した。なお、初期に合成手法を確立し、さらに末端官能基化オリゴマーが興味深い特性を示したことから、2-3を追加し、特徴を活かした機能材料の創製に取り組んだ。

③採択当初の研究計画に対する研究達成状況と得られた成果

2-1. 末端官能基化共役オリゴマーの精密合成と特性解析

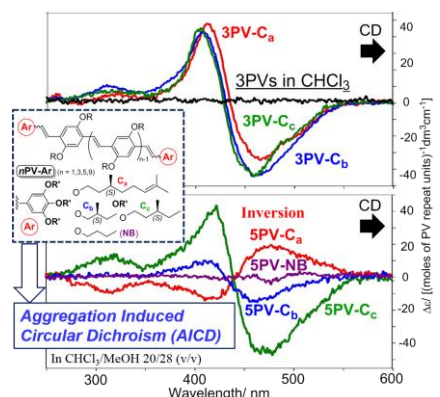
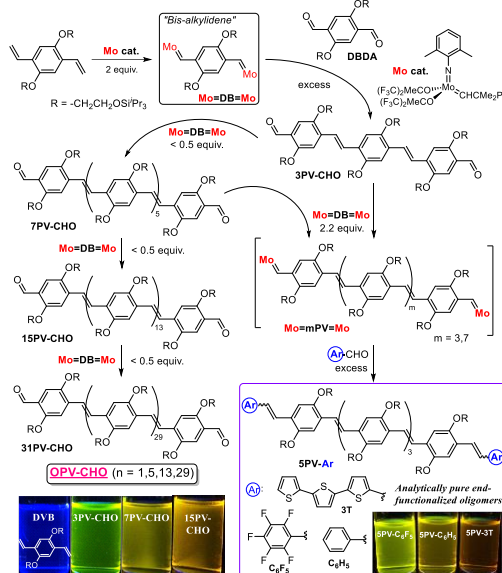
2-2. π共役集積体の精密合成手法の確立

2-3. 特異な光機能を有するπ共役集積体の合成

ジビニルベンゼンとモリブデン-アルキリデン錯体との反応とアルデヒドとの反応を繰り返すことで、共役の繰り返し単位・鎖長や両末端が厳密に揃った、高立体規則性(all-trans)オリゴマー(31量体まで)を合成した。同一末端オリゴマーの蛍光量子収率は、共役長の伸長により多少低下するものの、顕著な低下は見られなかった。一方、5量体や9量体では、蛍光量子収率は共役鎖長よりむしろ末端の影響を強く受けた。ここで得られた材料は、既報の手法で得られる材料より緻密で、集積化による新機能の発現が期待される。(Org. Lett.; Macromol. Chem. Phys. 特集号依頼投稿)

この手法を基盤に、キラル末端官能基化 PPV オリゴマーを合成した。紫外可視や蛍光スペクトル、凝集体形成も含めた円偏光二色性(CD)及び円偏光発光(CPL)特性解析を検討した。本試料はCHCl₃溶液中でCDスペクトルが観察されないが、CHCl₃:MeOH=20:80混合溶液中でキラル凝集体を形成し(aggregation-induced circular dichroism, AICD)、そのCD強度は共役鎖長や末端基の影響を受けた(奈良先端大・藤木先生と共同)。5PVでは末端の置換基により符号が異なる(らせん反転)現象が見られた(Chem. Eur. J.)。

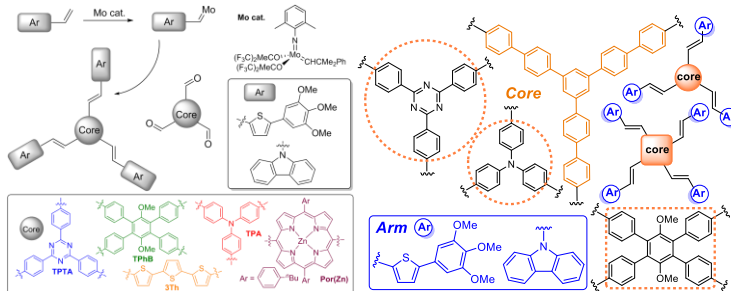
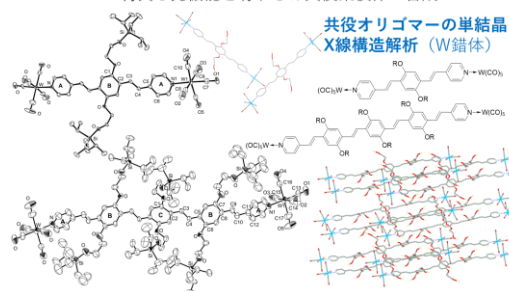
さらに、末端にピリジン配位子を有するPPVオリゴマーを合成、つづくW(CO)₅(THF)との反応で、両末端にWが配位した錯体を合成・同定・構造決定した(下左図)。3量体では共役平面はややねじれており、結晶の集積化の様式は単量体と3量体で異なった(Dalton Trans. 裏表紙)。



2-4. 星型・球状のπ共役集積体の精密合成

項目1の成果を基盤に、星型のπ集積体を合成・同定した。特にチオフェン環のortho-位をビニル基からプロペニル基にすると、高効率かつ定量的に星型分子である3置換体TPTA-3ThPh, TPA-3ThPh及び4置換体TPhB-4ThPhが得られた。(下中及び右図, J. Chin. Chem. Soc.. 特集号依頼投稿)

特異な光機能を有するπ共役集積体の合成



④当初計画では想定されていなかった新たな展開とその成果

上述の様に、初期の成果で2-1の目的を達成し、系統的な末端官能基化オリゴマーの合成が可能となったので、2-3の項目を追加し、星型に限定せずに本手法の特徴を活かした光機能材料の創製に取り組んだ。

研究項目 2. 星型・球状の巨大 π 共役集積体の精密合成と特性解析 (群馬大学グループ、浅野素子)

2-4. 星型・球状の π 共役集積体の光特性解析

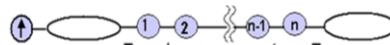
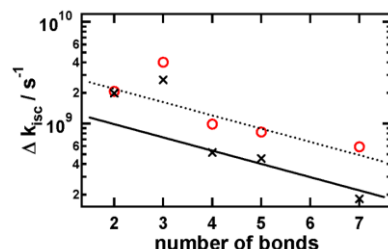
①② 研究のねらいと研究実施方法

π 共役集積体の光機能における長距離相互作用により誘起される光物理過程の本質的な理解のため、スピンをプローブとしたモデル系により原理を明らかにする。種々の架橋子で連結したヘテロなポルフィリン二量体を用いて、反磁性部の項間交差増強における長距離相互作用の寄与を測定した。さらに、これらの研究の過程で、短寿命の近赤外発光を、リザーバーとなる励起状態をもつ分子を長距離相互作用を用いて、連結することによって長寿命化させることが可能であることを見出し、その機構を明らかにした。

③採択当初の研究計画(全体研究計画書)に対する研究達成状況と得られた成果

(1) 不對電子との長距離相互作用によるポルフィリン二量体における光ダイナミクス の 解明

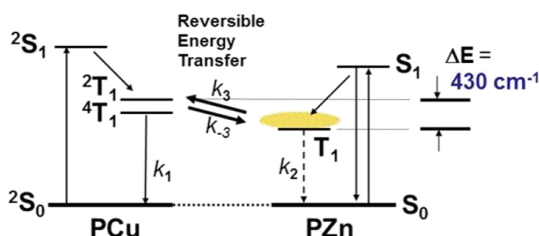
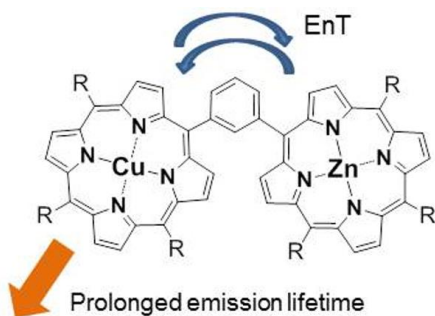
末端ポルフィリン π 電子系の HOMO が a_{1u} 軌道の場合と a_{2u} 軌道の場合との系統的实验から、末端クロモフォアの π 電子系は架橋部内の相互作用伝達には関与しないことが明らかとなった。これは先に導いた相互作用と速度の関係式の予測を証明するもので(*Chem. Phys.*, 2013)、種々の長距離電子移動等を含めても、実験的に示した最初の例である。一方、不對電子種依存性は隣接 π 電子系の交換相互作用が重要であることを示した(*Chem.Lett.* 2014)。



HOMO が a_{2u} の場合 (点線) と a_{1u} の場合 (実線) で架橋部の経路結合数の依存性は同じ傾きとなった。

(2) リザーバー機構による近赤外発光の長寿命化

銅 (II) ポルフィリンは、中心金属銅 (II) イオンが不對電子をもつため室温でもポルフィリンの励起三重項からのりん光が観測される。しかし、その寿命は 30 ns と極めて短い。亜鉛ポルフィリンを銅ポルフィリンに芳香族系の架橋子で連結すると、この銅ポルフィリンの発光は 300 ns と 10 倍に伸長化することを見出した。これは、銅ポルフィリンから亜鉛ポルフィリンへ速いエネルギー移動が起こり、励起分子はほとんど亜鉛ポルフィリン部に局在しているが、逆エネルギー移動によって発光が起こっているためである。さらに、このメカニズムをリザーバー機構と名付けた(*Chem.Lett.* 2016)。



リザーバー機構によって近赤外発光寿命の10倍の長寿命化が可能になった。

④当初計画では想定されていなかった新たな展開とその成果

2-4(1) の長距離相互作用の解明の实验の過程において Zn ポルフィリンと Cu ポルフィリンとの連結系において近赤外部に Cu ポルフィリンと形状が似ているが発光寿命が 10 倍の発光を見出した。近赤外発光はその材料素子開発として重要であり、その帰属を行うところから始めた。その結果、2-4(2) ではリザーバー機構による、寿命伸長化のメカニズムが働いていること、およびこれが多くの系に適用可能であることが明らかとなった。

§ 6. 成果発表等

(1)原著論文発表 【国内(和文)誌 0件、国際(欧文)誌 16件】

1. M. M. Abdellatif, K. Nomura, “Precise synthesis of oligo(2,5-dialkoxy-1,4-phenylene vinylene)s via combined olefin metathesis and Wittig-type coupling: Precise control of repeating units and end functional groups”, *Organic Letters*, 15, 1618-1621, 2013 (DOI: 10.1021/ol400397p).
2. M. S. Asano, K. Okamura, A. Jin-mon, S. Takahashi, Y. Kaizu, “Enhanced intersystem crossing due to long-range exchange interaction in copper(II) porphyrin – free base porphyrin dimers: HOMO and spacer dependence”, *Chemical Physics*, 419, 250-260, 2013 (DOI/10.1016/j.chemphys.2013.03.010).
3. K. Takamizu, A. Inagaki, K. Nomura, “Precise synthesis of poly(fluorene vinylene)s capped with chromophores: Efficient fluorescent polymers modified by conjugation length, end-groups”, *ACS Macro Letters*, 2, 980–984, 2013 (DOI: 10.1021/mz400455b).
4. K. Nomura, T. Haque, T. Onuma, F. Hajjaj, M. S. Asano, A. Inagaki, “Precise one-pot synthesis of end-functionalized conjugated multi-block copolymers via combined olefin metathesis and Wittig-type coupling”, *Macromolecules*, 46, 9563-9574, 2013 (DOI: 10.1021/ma4022554).
5. M. S. Asano, K. Okamura, T. Fujii, T. Otsuka, Y. Kaizu, "Enhanced Intersystem Crossing due to Long-Range Exchange Interaction in Porphyrin Hetero Dimers: Dependence of Paramagnetic Species", *Chem. Lett.*, 43, 471-473, 2014 (DOI: 10.1246/cl.131096).
6. M. M. Abdellatif, S. Yorsaeng, A. Inagaki, K. Nomura, “Synthesis of well-defined oligo(2,5-dialkoxy-1,4-phenylene vinylene)s by combined olefin metathesis and Wittig-type coupling: Effect of conjugation repeat units and end groups toward optical properties”, *Macromol. Chem. Phys.*, 215, 1973-1983, 2014 (DOI: 10.1002/macp.201400163). Special issue (invitation).
7. K. Nomura, T. Haque, T. Miwata, A. Inagaki, K. Takamizu, “Precise one-pot synthesis of fully conjugated end-functionalized star polymers containing poly(fluorene-2,7- vinylene) (PFV) arms Precise one-pot synthesis of fully conjugated end-functionalized star polymers containing poly(fluorene-2,7-vinylene) (PFV) arms”, *Polym. Chem.*, 6, 380-388, 2015 (DOI: 10.1039/C4PY01287A). Backside cover に採択
8. L. X. Dien, K. Yamashita, M. S. Asano, K. Sugiura, “Syntheses of a pyrene-based π -expanded ligand and the corresponding platinum(II) complex”, bis[2-[(octylimino)methyl]-1-pyrenolato- N,O] platinum(II)”, *Inorg. Chim. Acta*, 432, 103-108, 2015 (DOI:10.1016/j.ica.2015.03.038).
9. M. S. Asano, D. Kagota, T. Haque, M. Koinuma, A. Inagaki, K. Nomura, “Time-resolved fluorescence spectra in the end-functionalized conjugated triblock copolymers consisting of poly(fluorene vinylene) and oligo(phenylene vinylene): Proposal of dynamical distortion in the excited state”, *Macromolecules*, 49, 518-526, 2016 (DOI: 10.1021/acs.macromol.5b02287).
10. S. Yorsaeng, K. Tsutsumi, B. Kitiyanan, K. Nomura, “Synthesis and structural analysis of tungsten-carbonyl dimers bridged with oligo(2,5-dialkoxy-1,4-phenylene vinylene)s through pyridine coordination”, *Dalton Trans.*, 44, 16728-16736, 2015 (DOI: 10.1039/C5DT02726H). Backside Cove
11. S. Yorsaeng, Y. Kato, K. Tsutsumi, A. Inagaki, B. Kitiyanan, M. Fujiki, K. Nomura, “Synthesis of well-defined oligo(2,5-dialkoxy-1,4-phenylene vinylene)s with chiral end groups: Unique helical aggregations induced by the chiral chain ends”
Chem. Eur. J. (Commun.), 21, 16764-16768, 2015 (DOI: 10.1002/chem.201503158).
12. M. S. Asano, M. Shibuki, T. Otsuka, “Prolonged lifetime of near IR emission due to a reservoir state in a phenylene-linked copper (II) porphyrin – zinc (II) porphyrin dimer”
Chem. Lett., 45, 1114-1116, 2016 (Doi:10.1246/cl.160442i).
13. T. Miyashita, A. Inagaki, K. Nomura, “One-pot synthesis of end-functionalized conjugated polymers by combined acyclic diene metathesis (ADMET) polymerization with Wittig-type coupling”, *J. Jpn. Petroleum Inst. (石油学会誌)*, 59, 197-203, 2016 (DOI: http://doi.org/10.1627/jpi.59.197). 特集号依頼投稿
14. Y. Fushimi, M. Koinuma, Y. Yasuda, K. Nomura, M. S. Asano, “Effects of end-groups on photophysical properties of poly(9,9-di-*n*-octyl-fluorene- 2,7-vinylene)s linked with metalloporphyrins: Synthesis and time-resolved fluorescence spectroscopy”, *Macromolecules*, 50, 1803-1814, 2017 (DOI: 10.1021/

acs.macromol.7b00047).

15. T. Miyashita, M. Kunisawa, S. Sueki, K. Nomura, "Synthesis of poly(arylene vinylene)s containing different end groups by combined acyclic diene metathesis polymerization with Wittig-type coupling", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 5288-5293, 2017 (DOI: 10.1002/anie.201700466). Inside back cover (T.M., M.K.: equal contribution)
16. T. Fujio, T. Miwata, M. Takase, S. Sueki, K. Nomura, "Facile, efficient synthesis of star shaped π -conjugated systems by combined olefin metathesis with Wittig-type coupling", *J. Chin. Chem. Soc.* in press. 中國化学会(台北) 特集号依頼投稿
17. M. S. Asano, Yoshifumi Yasuda, Daichi Kagota, Tahmina Haque, Kotohiro Nomura, "Effects of terthiophene as the end-groups in triblock copolymers consisting of poly(fluorene vinylene) and oligo(phenylene vinylene): Time-resolved fluorescence and its anisotropy", *J. Photochem. Photobiol. A*, **349**, 18-24 (2017) (DOI:10.1016/j.jphotochem.2017.08.039).
18. T. Yamada, K. Nomura, M. Fujiki, "Noticeable chiral center dependence of signs and magnitudes in circular dichroism (CD) and circularly polarized luminescence (CPL) spectra of all-*trans* poly(9,9-dialkyl-fluorene-2,7-vinylene)s bearing chiral alkyl side chains in solution, aggregates, and in thin films", *Macromolecules* accepted.
19. K. Nomura, T. Miwata, T. Shinozuka, M. Morita, Y. Geerts, M. Fujiki, M. Asano, "Terthiophene functionalized conjugated triarm polymers containing poly(fluorene-2,7-vinylene) arms having different cores. Synthesis and their unique optical properties", *ACS Omega* submitted.

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

1. 野村琴広, 高水賢治, 藤尾隆史, "オレフィンメタセシスを利用した高分子機能材料の精密合成 - 精密重合を基盤とした集積化機能材料の創製", 有機合成化学協会誌(総説), Vol.71(1), pp. 2-13, 2013 (DOI: 10.5059/yukigoseikyokaishi.71.2).
2. 浅野素子, "長距離エネルギー移動のメカニズム—超交換機構の役割", 複合系の光機能研究会 News Letter, vol.1, no.1, pp. 8-11, 2013.
3. T. Haque, K. Nomura, "Acyclic diene metathesis (ADMET) polymerization for precise synthesis of defect-free conjugated polymers with well-defined chain ends", *Catalysts*, **5**, 500-517, 2015 (DOI:10.3390/catal5020500).
4. 浅野素子, "離れているのに高速な反応—連結系分子を用いた長距離光ダイナミクスの解明—", HikaLo(北関東産学官研究会情報誌), 53号 (Vol 14, No. 3), p.12, 2015.
5. T. Haque, K. Nomura, "Feature Papers to Celebrate the Landmarks of Catalysts", K. Hohn (Ed.), MDPI AG, Basel, pp. 124-143 (2016). 総説番号3の書籍版
6. T. Haque, K. Nomura, "Acyclic diene metathesis polymerization: Useful method for precise synthesis of defect-free end-functionalized poly(arylene vinylene)s", *Green Sustain. Chem.*, **7**, 1-19, 2017 (DOI: 10.4236/gsc.2017.71001).
7. 野村琴広, "オレフィンメタセシス化学の最近の進展—より高活性かつ緻密な反応制御を可能とする触媒開発", 化学, **72**, 70-71(2017).
8. Y. Chen, M. M. Abdellatif, K. Nomura, "Olefin metathesis polymerization: Some recent developments in the precise polymerizations for synthesis of advanced materials (by ROMP, ADMET)", *Tetrahedron* (report), **74**, 619-643, 2018 (doi.org/10.1016/j.tet.2017.12.041).

(3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

①招待講演 (国内会議 5件、国際会議 9件)

1. 野村琴広(首都大学東京院理工)、精密オレフィンメタセシス重合: 高性能分子触媒、精密集積化材料、有機合成化学協会関東支部ミニシンポジウム、群馬大学、2012年10月5日

2. 浅野素子(首都大学東京院理工)、リザーバー機構による常磁性発光種の長寿命化、複合系の光機能研究会シンポジウム・「複合系の光機能と電子スピン科学」、東京大学、2013年2月9日
3. M. M. Abdellatif(首都大学東京院理工), Precise Synthesis of End-Functionalized Conjugated Polymers/ Oligomers by Olefin Metathesis Reaction, 首都大学東京院理工学研究科分子物質化学専攻 第218回化学コロキウム, 2013年2月1日.
4. K. Nomura(首都大学東京院理工)、Precise olefin polymerization by transition metal complex catalysts: Design of efficient molecular catalysts, new synthetic strategy for advanced polymers, Chulalongkorn Univeristy (タイ・バンコク)、2013年11月28日.
5. 野村琴広(首都大学東京院理工)、Olefin metathesis: Useful synthetic tools for efficient organic synthesis and advanced materials、中国人民大学(中国・北京)、2013年12月10日.
6. 浅野素子(首都大学東京院理工)、Long-range dynamics in the photoexcited states of covalently linked porphyrin dimers: Superexchange mediated energy transfer、Jahangirnagar University (Dhaka, Bangladesh)、2013年11月29日.
7. 浅野素子(首都大学東京院理工)、Long-range dynamics in covalently-linked porphyrin dimers: Exchange interaction with an unpaired electron in enhanced intersystem crossing、Dhaka University (Dhaka, Bangladesh)、2013年11月30日.
8. K. Nomura(首都大学東京院理工), Precise metathesis polymerization for integration of functionality: Defect-free conjugated polymers and star shaped polymers, The Royal Golden Jubilee Ph.D. Congress XIV, Pattaya, Thailand, 2013年4月4-7日.
9. M. S. Asano(首都大学東京院理工), T. Ogawa, M. Shibuki, K. Yamashita, K. Sugiura, Prolonged emission lifetimes of paramagnetic short lived species by reserver mechanism, 1st Awaji International Workshop on “Electron Spin Science & Technology: Biological and Materials Science Oriented Applications”, Awaji, Japan, 2013年6月16-18日.
10. K. Nomura(首都大学東京院理工), Precise synthesis of conjugated polymers/oligomers by efficient carbon-carbon bond formation: Integration of functionality, Department of Materials Science, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand, 2013年9月2日.
11. K. Nomura(首都大学東京院理工), Precise metathesis polymerization for integration of functionality: Defect-free conjugated polymers and star shaped polymers, National Taiwan University, Taipei, Taiwan, 2013年10月18日.
12. 浅野素子(群馬大理工), 金属錯体複合分子系の long-range 相互作用と光ダイナミクス, 錯体化学若手の会・関東支部, 東京、2014年6月7日.
13. K. Nomura(首都大学東京院理工), Precise olefin polymerization by molecular catalysts for advanced functional materials, The 5th Research Symposium on Petrochemical and Materials Technology and The 20th PPC Symposium on Petroleum, Petrochemicals, and Polymers, Bangkok, Thailand, 2014年4月22日. Keynote 講演
14. K. Nomura(首都大学東京院理工), Precise synthesis of end-functionalized liner/star conjugated (block) polymers for integration of functionality by olefin metathesis, 8th International Symposium on High-Tech Polymer Materials (HTPM-VIII), Beijing, China, 2014年7月4日.
15. K. Nomura(首都大学東京院理工), Precise olefin polymerization by molecular catalysts for functional polymers, First International Conference on Polymer Science and Engineering (PSE-2014), Beijing, China, 2014年11月12日. Keynote 講演
16. K. Nomura(首都大学東京院理工), Olefin metathesis: Design of efficient molecular catalysts and synthesis of advanced conjugated materials, Tsinghua University, Beijing, China, 2015年10月.
17. K. Nomura(首都大学東京院理工), Olefin insertion and metathesis: Useful method for synthesis of advance materials, Renmin University of China, Beijing, China, 2015年10月.
18. K. Nomura(首都大学東京院理工), Olefin metathesis: Design of efficient molecular catalysts and

synthesis of advanced conjugated materials, Pure and Applied Chemistry International Conference 2016 (PACCON2016), Bangkok, Thailand, 2016 年 2 月.

19. K. Nomura (首都大学東京院理工), “Olefin metathesis: Design of efficient molecular catalysts and synthesis of advanced materials” Mahidol University, Bangkok, Thailand, 2016 年 2 月.

20. K. Nomura (首都大学東京院理工), Precise olefin metathesis: Effective methods for synthesis of new conjugated materials by integration of functionality, PERCH – CIC Congress IX, Pattaya, Thailand, 2016 年 6 月 26-29 日.

21. K. Nomura (首都大学東京院理工), Precise synthesis of end-functionalized liner/star conjugated (block) polymers for integration of functionality by olefin metathesis, 9th International Symposium on High-tech Polymer Materials (HTPM-9), Zhengzhou, China, 2016 年 7 月. Plenary Lecture

22. K. Nomura (首都大学東京院理工), Precise synthesis of end-functionalized conjugated (block) polymers for integration of functionality by olefin metathesis, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2016 (C&FC2016), Taipei, 2016 年 11 月.

23. M. S. Asano (群馬大理工), Spin-polarization of the excited quartet state in a coupled metal d electron and triplet π electrons, 2nd Kanto Spin Chemistry Meeting (KASC), Omiya, 2016 年 6 月

24. 浅野素子 (群馬大理工), “金属錯体の励起状態からの電子緩和と時間分解 ESR —VO ポルフィリンの例: 金属 d 電子と有機 π 電子系の相互作用を通して—”, 第 20 回 ESR フォーラム、神戸、2016 年 7 月.

25. K. Nomura (首都大学東京院理工), Olefin metathesis: Design of efficient catalysts for synthesis of advanced materials, Inner Mongolia University, Hohhot, China, 2017 年 9 月.

26. K. Nomura (首都大学東京院理工), Development of advanced polymeric materials by precise polymerization, end-functionalization, grafting, Beijing Institute of Fashion Technology, Beijing, China, 2017 年 9 月.

27. K. Nomura (首都大学東京院理工), Design of efficient molecular catalysts for development of polymeric functional materials, Universite libre de Bruxelles, Brussel, Belgium, 2017 年 11 月. Solvay Colloquium

28. K. Nomura (首都大学東京院理工), Olefin metathesis: Efficient method for precise synthesis of end-functionalized liner/star conjugated polymersting, University of Ghent, Ghent, Belgium, 2017 年 11 月.

29. K. Nomura (首都大学東京院理工), Olefin metathesis: Design of efficient catalysts and synthesis of advanced conjugated materials, University of Mons, Mons, Belgium, 2017 年 11 月.

30. K. Nomura (首都大学東京院理工), Olefin metathesis: efficient methods for synthesis of advanced materials, University of Liege, Liege, Belgium, 2017 年 11 月.

31. K. Nomura (首都大学東京院理工), Olefin metathesis: Efficient method for precise synthesis of end-functionalized conjugated polymers/oligomers as advanced functional materials, Hefei Institute of Technology, Hefei, China, 2017 年 12 月.

② 口頭発表 (国内会議 件、国際会議 件)

1. 野村琴広 (首都大学東京院理工), 高水賢治, Abdellatif Mohamed, 稲垣昭子, “芳香族二ビニル化合物のメタセシス反応による Defect-Free 共役ポリマー・オリゴマーの合成と官能基化”, 第 112 回触媒討論会、秋田大学、2013 年 9 月 18-20 日.

2. 浅野素子 (首都大学東京院理工), 小川友宏, 山下健一, 杉浦健一, “可逆なエネルギー移動を利用した常磁性発光種の長寿命化”(依頼講演), 第 52 回電子スピンスイエン学会年会、大宮、2013 年 10 月 24 - 26 日

3. 野村琴広(首都大学東京院理工), “Precise synthesis of defect-free conjugated polymers/oligomers with well-defined end groups by metathesis polymerisation/reactions”, 10th IUPAC International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering, Durham University, UK, 2013年8月5-9日. (依頼講演)
 4. 浅野素子(群馬大院理工), MD. Awlad Hossain, 坪井道洋, 山下健一, 杉浦健一, “常磁性スピンとの長距離相互作用によるポルフィリンヘテロ二量体の項間交差増加:架橋部の化学結合依存性”, 第64回錯体化学討論会, 東京, 春日, 2014年9月18日.
 5. 浅野素子(群馬大院理工), 小川友宏, MD. Awlad Hossain, 山下健一, 杉浦健一, “リザーバー機構による常磁性発光種の長寿命化:リザーバー部との連結長依存性”, 2014年光化学討論会, 札幌, 2014年10月13日.
 6. M. S. Asano(群馬大院理工), T. Asami, K. Tomiduka, K. Yamashita, K. Sugiura. A. van der Est, “Substituent Dependence of Relaxation Processes in the Excited State of Vanadyl Porphyrins : Time-resolved EPR and Luminescence Study”, APES-IES-SEST2014 (Joint Conference of Asia-Pacific EPR/ESR Symposium, International EPR (ESR) Society Symposium, and the 53th SEST Annual Meeting), Nara, 2014年11月13日.
 7. 宮下智成(首都大学東京院理工), 稲垣昭子, 野村琴広, “オレフィンメタセシス重合による末端官能基化共役ポリマーの one-pot 効率合成法の開発” 第45回石油・石油化学討論会 (名古屋, 11月, 2015).
- 浅野素子, 朝見翼, 安田佳史, Art van der Est, “バナジルポルフィリン励起四重項状態の励起緩和とスピン分極” 電子スピンスイエンズ学会 (新潟, 11月, 2015).
8. M. S. Asano(群馬大院理工), T. Asami, Y. Yasuda, A. van der Est, “Generation and dissipation of spin polarization in the excited quartet state of vanadyl porphyrins”, Asia-Pacific EPR/ESR Symposium 2016 (APES2016), Irkutsk, Russia, 2016年8月.
 9. 宮下智成, 稲垣昭子, 末木俊輔(首都大学東京院理工), 野村琴広, “非環状ジエンメタセシス反応を用いた末端官能基化共役ポリマーの効率的合成法の開発”, 第118回触媒討論会, 岩手大学, 2016年9月.
 10. 浅野素子(群馬大院理工), 森田宗嗣, 篠塚拓也, 三輪田知宏, 野村琴広, “三分岐星形共役ポリマーの発光におけるポリマー鎖間および末端官能基との相互作用”2016年光化学討論会, 東京, 2016年9月.
 11. 山田拓海(首都大学東京院理工), 末木俊輔, 藤木道也, 野村琴広, キラル側鎖を有するポリフルオレンビニレンの合成とその特性解析, 第66回高分子討論会, 愛媛大学, 2017年9月.

③ ポスター発表 (国内会議 件、国際会議 件)

1. 浅野素子(首都大学東京院理工), バナジルテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ポルフィリンの光励起状態の時間分解 ESR スペクトル, 第51回電子スピンスイエンズ学会年会、北海道大学, 2012年11月2日.
2. M. M. Abdellatif(首都大学東京院理工), K. Nomura, Precise synthesis of well-defined end-functionalized oligo(*p*- phenylene-1,4-vinylene)s, The 12th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-12)、京都, 2012年11月14日.
3. K. Takamizu(首都大学東京院理工), K. Nomura, Precise synthesis of conjugated polymer using olefin metathesis polymerization: Precise integration of conjugated units and functionality, The 12th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-12)、京都, 2012年11月15日.
4. 浅野素子(首都大学東京院理工), 富塚和仁, 朝見翼, 山下健一, 杉浦健一, Art van der Est, “バナジルポルフィリン励起状態の時間分解 ESR”, 第25回配位化合物の光化学討論会, 唐津, 2013年8月6-8日.
5. 浅野素子(首都大学東京院理工), 富塚和仁, 朝見翼, 山下健一, 杉浦健一, Art van der Est, “バナジルポルフィリン励起四重項状態の時間分解 ESR スペクトルと発光緩和過程”, 光化学討論会, 松山,

2013年9月11-13日.

6. 浅野素子, 朝見翼(首都大学東京院理工), 冨塚和仁, 山下健一, 杉浦健一, Art van der Est, "バナジルポルフィリン励起状態の時間分解ESRの置換基依存性", 第52回電子スピンスイエンズ学会年会, 大宮, 2013年10月24-26日.
7. 浅野素子, 朝見翼(首都大学東京院理工), 山下健一, 杉浦健一, Art van der Est "無置換ポルフィリンのバナジル錯体の励起四重項状態の時間分解 ESR スペクトル", 日本化学会第94春季年会, 2013年3月27-30日.
8. M. M. Abdellatif, K. Nomura(首都大学東京院理工), "Exclusive synthesis of oligo(2,5-dialkoxy-1,4-phenylene vinylene)s with well-defined end groups", 20th International Symposium on Olefin Metathesis and Related Chemistry (ISOM XX), 奈良, 2013年7月14-19日.
9. T. Haque(首都大学東京院理工), M. M. Abdellatif, T. Onuma, K. Nomura, "Precise synthesis of end-functionalized conjugated block copolymers by olefin metathesis and Wittig-type coupling", 20th International Symposium on Olefin Metathesis and Related Chemistry (ISOM XX), 奈良, 2013年7月14-19日.
10. 藤尾隆史(首都大学東京院理工), 稲垣昭子, 野村琴広, "星型の有機 π 共役系化合物の精密合成: オレフィンメタセシスによるアプローチ", 第3回 JACI/GSC シンポジウム, 東京, 2014年5月22-23日.
11. 藤尾隆史(首都大学東京院理工), 稲垣昭子, 野村琴広, "星型の有機 π 共役集積体の精密合成: オレフィンメタセシスによるアプローチ", 第61回有機金属化学討論会, 九州大学, 2014年9月23-25日.
12. 三輪田知宏(首都大学東京院理工), Tahmina Haque, 高水賢治, 稲垣昭子, 野村琴広, "オレフィンメタセシスを用いる星型共役ポリマー集積体の One-Pot 精密合成", 第61回有機金属化学討論会, 九州大学, 2014年9月23-25日.
13. 伏見康孝(首都大学東京院理工), 稲垣昭子, 野村琴広, "オレフィンメタセシスによる末端官能基化を利用した π 共役ポリマー集積体の精密合成と特性解析", 第4回 CSJ 化学フェスタ, 東京, 2014年10月14-17日.
14. 宮下智成(首都大学東京院理工), 稲垣昭子, 野村琴広, "オレフィンメタセシス重合による末端官能基化ポリマーの高効率合成法の開発", 第7回触媒表面化学研究発表会, 関西大学, 2014年10月31日.
15. T. Miyashita(首都大学東京院理工), A. Inagaki, K. Nomura, "Synthesis of end-functionalized poly(arylene vinylene)s by acyclic diene metathesis (ADMET) condensation and chain transfer reaction", XXVI International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2014), 札幌, 2014年7月13-18日.
16. T. Fujio(首都大学東京院理工), A. Inagaki, K. Nomura, "Precise synthesis of star-shaped conjugated molecules by combined olefin metathesis and Wittig-type coupling", The 10th SPSJ International Polymer Conference IPC2015, つくば, 2014年12月2-5日.
17. T. Miwata(首都大学東京院理工), K. Takamizu, Y. Matsusaka, Y. Geerts, A. Inagaki, K. Nomura, "Precise synthesis of thiophene containing linear/star conjugated polymers by olefin metathesis", The 10th SPSJ International Polymer Conference IPC2017, つくば, 2014年12月2-5日.
18. T. Miyashita(首都大学東京院理工), A. Inagaki, K. Nomura, "Synthesis of end-functionalized poly(arylene vinylene)s by acyclic diene metathesis", The 10th SPSJ International Polymer Conference IPC2018, つくば, 2014年12月2-5日.
19. 浅野素子(群馬大院理工), 鯉沼美咲, 籠田大地, ハック ターミナ, 稲垣昭子, 野村琴広, "フルオレンビニレン-フェニレンビニレン共役ポリマーの時間分解けい光スペクトル", 第27回配位化合物の光化学討論会(新潟, 8月, 2015)
20. 浅野素子(群馬大院理工), 籠田大地, 鯉沼美咲, ハック ターミナ, 稲垣昭子, 野村琴広, "官能基化フルオレンビニレン-フェニレンビニレン共役ポリマーにおける時間分解けい光のブロック長依存性", 2015年光化学討論会(大阪, 9月, 2015)
21. 浅野素子, 鯉沼美咲(群馬大院理工), 安田佳史, 鈴木啓輝, 伏見康孝, 野村琴広, "金属ポル

フィリンで末端修飾したポリフルオレンビニレンの発光(1) ポルフィリン中心金属依存性” 第 5 回 CSJ 化学フェスタ (東京, 10 月, 2015).

22. 浅野素子, 安田佳史(群馬大院理工), 鯉沼美咲, 鈴木啓輝, 伏見康孝, 野村琴広, “金属ポルフィリンで末端修飾したポリフルオレンビニレンの発光(2) 亜鉛ポルフィリンへのエネルギー移動” 第 5 回 CSJ 化学フェスタ (東京, 10 月, 2015).

23. 鯉沼美咲(群馬大院理工), 安田佳史, 鈴木啓輝, 浅野素子, 伏見康孝, 稲垣昭子, 野村琴広, “金属ポルフィリンで末端修飾したポリフルオレンビニレンの発光における中心金属依存性” 日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会 (群馬, 12 月, 2015).

24. S. Ito(首都大学東京院理工), S. Yorsaeng, K. Tsutsumi, K. Nomura, “Exclusive end-functionalization of conjugated molecules by combined olefin metathesis with Wittig-type coupling”

Asian Polyolefin Workshop 2015 (APO2015, Tokyo, 11 月, 2015).

25. T. Miwata(首都大学東京院理工), K. Takamizu, A. Inagaki, K. Nomura, “Precise one-pot synthesis of end-functionalized star polymers via combined olefin metathesis and Wittig-type coupling” Asian Polyolefin Workshop 2015 (APO2015, Tokyo, 11 月, 2015).

26. T. Miyashita(首都大学東京院理工), A. Inagaki, K. Nomura, “Synthesis of end-functionalized poly(arylene vinylene)s by ADMET polymerization and chain transfer/ Wittig-type coupling” Asian Polyolefin Workshop 2015 (APO2015, Tokyo, 11 月, 2015).

27. S. Ito(首都大学東京院理工), S. Yorsaeng, K. Tsutsumi, B. Kitiyanan, K. Nomura, Pure and Applied Chemistry International Conference 2016 (PACCON2016) (Bangkok, Thailand, 2 月, 2016).

“Exclusive end-functionalization of conjugated molecules by combined olefin metathesis with Wittig-type coupling”

28. T. Yamada(首都大学東京院理工), N. T. T. My, K. Tsutsumi, K. Nomura, “Acyclic diene metathesis polymerization of 9,9-dialkyl-2,7-divinylfluorene containing chiral alkyl substituents” Pure and Applied Chemistry International Conference 2016 (PACCON2016) (Bangkok, Thailand, 2 月, 2016).

29. 末木俊輔(首都大学東京院理工), 山田拓海, 野村琴広, “オレフィンメタセシス重合によるキララルアルキル鎖を有する Poly(fluorene vinylene)の合成”, 第 5 回 JACI/GSC シンポジウム, 神戸, 2016 年 6 月.

30. 安田佳史, 浅野素子(群馬大院理工), 西川道弘, 坪村太郎, “フェナントロリンとジホスフィン配位子を有した Cu(I)錯体における発光の温度依存性”, 第 28 回配位化合物の光化学討論会 京都, 2016 年 8 月.

31. 浅野素子(群馬大院理工), 安田佳史, 西川道弘, 坪村太郎, “銅(I)フェナントロリン・ジホスフィン錯体の MLCT 発光におけるジホスフィン配位子依存性”, 2016 年光化学討論会, 東京, 2016 年 9 月.

32. 浅野素子, 篠塚拓也(群馬大理工), 森田崇嗣, 三輪田知宏, 野村琴広, “末端をターチオフェン修飾した三分岐共役ポリマーの時間分解発光スペクトル”, 日本化学会群馬地区交流会, 高崎, 2016 年 12 月.

33. 浅野素子, 森田崇嗣(群馬大院理工), 篠塚拓也, 三輪田知宏, 野村琴広, “三分岐星型ポリマーの発光過程におけるポリマー鎖間相互作用”, 日本化学会群馬地区交流会, 高崎, 2016 年 12 月.

34. 安田佳史(群馬大理工), 浅野素子, 垣添大地, 西川道弘, 坪村太郎, “ジホスフィン・フェナントロリン Cu(I)錯体の発光寿命の温度依存性”, 日本化学会第 97 回春季年会, 日吉, 2017 年 3 月.

35. 浅野素子, 森田崇嗣(群馬大理工), 安田佳史, 小川友弘, “リザーバー機構によるナフタレン架橋 Zn(II)ポルフィリン-Cu(II)ポルフィリン二量体の近赤外発光寿命の伸長化”, 日本化学会第 97 回春季年会, 日吉, 2017 年 3 月.

36. T. Miyashita, A. Inagaki, S. Sueki(首都大学東京院理工), K. Nomura, “Precise one-pot synthesis of end-functionalized poly(arylene vinylene)s by ADMET polymerization and chain transfer/Wittig-type coupling”, 20th International Symposium on Homogeneous Catalysis (ISHCXX), 京都, 2016年7月.
37. T. Yamada(首都大学東京院理工), S. Sueki, M. Fujiki, K. Nomura, “Acyclic diene metathesis polymerization of 9,9-dialkyl-2,7-divinylfluorene containing chiral alkyl substituents”, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2016 (C&FC2016), Taipei, 2016年11月.
38. M. Kunisawa(首都大学東京院理工), T. Miyashita, K. Nomura, “Precise synthesis of end-functionalized poly(fluorene-2,7-vinylene)s by combined olefin metathesis and wittig-type coupling: Precise synthesis of conjugated polymers with two different end groups”, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2016 (C&FC2016), Taipei, 2016年11月.
39. S. Sueki(首都大学東京院理工), T. Miyashita, M. Kunisawa, K. Nomura, “Synthesis of poly(arylene vinylene)s with different end groups by combining acyclic diene metathesis polymerization with Wittig-type coupling”, The 19th IUPAC International Symposia on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS19), Jeju, Korea, 2017年6月.
40. M. Kunisawa(首都大学東京院理工), S. Sueki, K. Nomura, “Synthesis of poly(fluorene-2,7-vinylene)s with different end groups by combined acyclic diene metathesis polymerization with Wittig-type coupling”, The 22nd International Symposium on Olefin Metathesis and Related Chemistry (ISOM XXII), Zurich, Switzerland, 2017年7月.
41. 森田宗嗣, 安田佳史, 浅野素子(群馬大院理工), “Zn(II)ポルフィリン励起三重項をリザーバーとする近赤外発光の寿命延長メカニズム”, 第29回配位化合物の光化学討論会 宮崎, 2017年8月.
42. 森田宗嗣, 安田佳史, 小川知宏, 浅野素子(群馬大院理工), “ポルフィリン錯体を用いたリザーバー機構による近赤外発光の長寿命化”, 2017年光化学討論会, 仙台, 2017年9月.

(4)知財出願

① 国内出願 (0件)

② 海外出願 (0件)

③ その他の知的財産権

(他に記載すべき知的財産権があれば記入してください。(実用新案 意匠 プログラム著作権 等))

(5)受賞・報道等

①受賞

1. Tahmina Haque, RSC Catal Sci Technol Award (Poster presentation), *International Symposium on Olefin Metathesis and Related Chemistry (ISOM XX)*, 2013年7月19日
2. K. Nomura, T. Haque, T. Miwata, A. Inagaki, K. Takamizu, Inside backcover article に採択, *Polym. Chem.*, 6, 380-388 (2015), 2014年1月19日 (RSC Paper of the week として紹介)
3. 宮下智成, 第45回石油・石油化学討論会 (名古屋, 11月, 2015)において、優秀発表につき、特集号への依頼投稿の機会を得た。
4. 野村琴広, 2017 Chinese Academy of Sciences, President International Scholarship 中国科学院外国專家特聘研究員, 2017年2月

②マスコミ(新聞・TV等)報道(プレス発表をした場合にはその概要も記入してください。)

プレスリリース(平成 29 年 3 月 28 日、JST 及び首都大学東京)

高機能な導電性ポリマーの精密合成法を開発

～有機エレクトロニクスの発展に貢献する光機能材料の開発に期待～

ポリマー末端のそれぞれに異なる官能基を定量的に導入できる方法、および反応性の末端(芳香族ビニル基)を片末端に持つ末端官能基化ポリマーの触媒的合成を初めて可能にした手法を開発。末端官能基と π 共役ポリマーの相互作用の違いにより、異なる発光特性を示ことから、目的の材料設計に応じた光機能などの付与が可能で、より緻密な材料設計への展開が可能。

<http://www.jst.go.jp/pr/announce/20170328/index.html> (JST)

<http://www.tmu.ac.jp/news/topics/14814.html> (首都大学東京)

ハイライト紹介 ChemistryViews.org. (Noteworthy)

http://www.chemistryviews.org/details/ezine/10523612/End-Functionalized_Conjugated_Polymers.html

関連記事は電子版で日経新聞などで紹介

③その他

(6)成果展開事例

①実用化に向けての展開

② 社会還元的な展開活動

・本研究成果をインターネット(URL; <http://tmu-orgchem-lab.com/>)で公開し、一般に情報提供している。

・「日本・アジア青少年サイエンス交流事業(さくらサイエンスプラン)」による海外からの若手研究者招へい事業(共同研究活動コース)を通じて、2015年1月19日から2月6日まで、タイのマヒドン大学とベトナムのハノイ工科大学より大学院生や若手研究者(大学院生7名、研究生1名、教員2名)を招へいし、化学コースの関連の3研究室(有機化学、有機合成化学、及び有機構造生物化学研究室)での共同研究・交流プログラムや学内主催の国際シンポジウムでの発表などの交流活動を実施した。本事業を通じて、ACT-C 課題の背景と意義の説明をし、関連の実験に取り組んだ(研究室に計6名を受け入れ)。

http://ssp.jst.go.jp/report/k_vol217.html

§ 7. 研究期間中の活動

(2) 主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

| 年月日 | 名称 | 場所 | 参加人数 | 概要 |
|--------------------------|------------------------|--------|-------------|---|
| 平成 27 年 11 月 23 日より 27 日 | アジアポリオレフィンワークショップ 2015 | 首都大学東京 | 国内外より 430 名 | 触媒学会主催、遷移金属触媒によるオレフィン重合やポリマーの特性解析、関連の精密高分子の合成技術にかかる国際会議(組織委員長を担当) |
| | | | | |

- ・海外の大学での講義を通じて、本事業の説明と成果の紹介を行った。
- ・上記の「さくらサイエンス事業」タイとベトナムから大学院生及び若手教員を受け入れ事業
- ・首都大学東京が実施する公開特別講座で、本プロジェクトの説明と成果の概要を一部紹介した。
(2016 年 9 月 14 日、首都大学東京 飯田橋キャンパス)。