

令和 2 年 6 月 18 日現在

機関番号：13101

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K19153

研究課題名(和文)円偏光を不斉源とするキラル増幅らせん選択重合による絶対不斉高分子合成

研究課題名(英文)Absolute asymmetric polymer synthesis by chiral amplification helix-sense-selective polymerization using circularly polarized light as a chiral source

研究代表者

青木 俊樹(AOKI, TOSHIKI)

新潟大学・自然科学系・教授

研究者番号：80212372

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文):全く不斉源を含まない重合系で、片巻きらせんポリマーを与える場合(自発性HSSP)が、試行数が大きくなるにつれて右巻き優先ポリマーを与える場合と左巻きらせんポリマーを与える場合の累積回数の比が1に近づくことを明らかにした。キラルアミン存在下で結晶化させたアキラルモノマーから完全にキラルアミンを留去した後の粉末のCD測定でコットン効果が見られること、およびそのモノマーをアキラル触媒により重合することでコットン効果を示すらせんポリマーが得られることを明らかにした。また、円偏光照射によるラセミらせんポリマーのらせん巻き方向選択的環化三量体分解(HSSD)を、溶液状態で進行することを初めて見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

自然界のアミノ酸や糖などの生体分子は一方のエナンチオマーのみからなる(ホモキラリティー)が、それがなぜなのか、またどのようにしてキラリティーの偏りが生じたのかについては、大変興味深く多くの研究がなされているにもかかわらずいまだに謎である。本研究は、自然界のホモキラリティーの起源の新しいモデルとしての学術的意義を有する。また、本研究により調製できる光学活性高分子膜は光学分割膜として利用可能であり、また、本研究から派生した成果である円偏光を用いるアルコールの新規光学分割法は、光学活性分子の新たな手法として社会的にも有用である。

研究成果の概要(英文): Polymerization in an achiral polymerization system that does not contain any chiral source giving a one-handed helical polymer(spontaneous HSSP) was investigated. As the number of trials increase, the ratio of the cumulative number of polymerizations giving the right-handed and the left-handed polymers were closer to 1. We successfully prepared a chiral microcrystalline monomer which does not contain any chiral compound by following two step method: 1) Crystallization of the monomer in the presence of a chiral amine; 2) Complete removal of the chiral amine under a high vacuum condition. The obtained microcrystalline monomer gave a one-handed helical polymer by using an achiral catalyst system. Therefore, it was suggested that crystal structure with asymmetric alignment accidentally induced may be the cause of spontaneous HSSP. Further, the helix-sense-selective degradation(HSSD) of racemic helical polymer by circularly polarized irradiation, was found for the first time to proceed in a solution state.

研究分野：化学

キーワード：円偏光 キラル増減 らせん選択重合 絶対不斉高分子合成

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

申請者らはアキラル置換アセチレンモノマーのキラル触媒系 (= 重合開始剤 + 触媒量の不斉源) による主鎖らせんの巻き方向が選択されたポリマーを得ることのできる触媒的らせん選択重合 (HSSP) を見出し (青木, JACS, 125, 6346 (2003), (引用数 191))、40 種以上の適するモノマーを合成してきた。さらにこの重合と得られた片巻きらせんポリマーについて、以下の 3 つの特徴的な挙動を見出した。

光環化分解 (SCAT) 性: このらせん選択重合 (HSSP) で得られたらせんポリマーは光照射により極めてコンホメーション選択的な分解反応を示すことを見出した (青木, JACS, 135, 602 (2013), (IF:13.0))。自己不斉触媒性: この HSSP で得られた片巻きらせんポリマーが対応するモノマーの HSSP のキラル触媒系の不斉源として機能すること、つまり、生成物が自らを生み出す触媒となる自己複製的な重合を見出した (青木, Chem. Lett. 44(3), 318(2015))。自発らせん選択重合性: 不斉源となる化学物質が全く存在しないにもかかわらず、CD 活性な片巻きらせんポリマーを与える重合を見出した (青木ら, Polym. Prep. Jpn., 58(2), 2722(2016))。また、近年、 π を展開し円偏光を不斉源とした SCAT により光学活性な化学物質を使用せずに片巻きらせんポリマーを生成すること (らせん巻方向選択分解 (HSSD)) に成功した (青木, Chem. Lett. 43(9), 1476(2014))。

2. 研究の目的

不斉源として円偏光のみを用い、光学活性な化学物質を使わずに、アキラルモノマーから光学活性な高分子、超分子会合体、あるいは重合活性種を得る (ホモキラリティーの生成)。さらに生成したホモキラリティーを不斉源とした触媒的らせん選択重合 (HSSP) による高光学純度の片巻きらせん高分子の合成 (ホモキラリティーの転写・増幅) を目的とする。

3. 研究の方法

本研究は、申請者らが見出した円偏光を不斉源とするらせんポリマー膜の光環化分解 (SCAT) によるホモキラリティー生成を起点とし、円偏光によるさらなる不斉種の発現に挑戦する。下に記すように、既に申請者らとその糸口を見出している自発 HSSP、不斉増幅 HSSP、自己不斉触媒 HSSP を組み合わせる。

STEP1 目的実現のための構成要素の研究: < 1 > 円偏光によるホモキラリティーの生成、< 2 > らせん選択重合ポリマー不斉触媒性の確立 (キラル転写の実現)、< 3 > らせん選択重合の非線形性の制御 (キラル増幅の実現)。

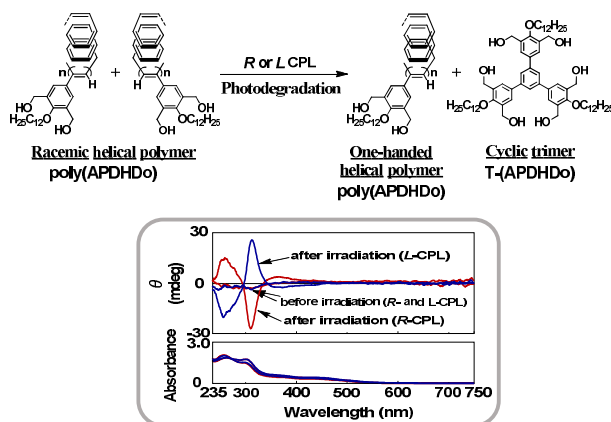
STEP2 構成要素の統合による目的の達成: STEP1 の構成要素 < 1 > ~ < 3 > を下記のように組み合わせ、円偏光を不斉源とするキラリティーの生成、続いて生成したキラリティーを不斉源とした触媒的不斉増幅重合反応 (キラルの転写・増幅) を目指す。

[1] STEP1 の < 2 > + STEP1 の < 3 > => 自己不斉増幅重合、不斉転写増幅重合

[2] STEP1 の < 1 > + STEP2 の [1] => 円偏光によるホモキラリティー生成とキラルの増幅と転写

4. 研究成果

(1) 高選択的環化芳香族化反応 (SCAT) の展開 らせん巻き方向選択性の付与 (円偏光によるホモキラリティーの生成): 円偏光照射によるラセミらせんポリマーのらせん巻き方向選択的環化三量化分解 (HSSD) の最適条件を二つのヒドロキシメチル基とドデシルオキシ基を有するアキラルフェニルアセチレンのアキラル触媒系を用いた重合により合成したアキラルらせんポリマーで検討し、これまで固体状態でのみ成功していた本反応を初めて溶液状態でも進行することを明らかにした。



Scheme 1. Helix-sense-selective degradation (HSSD) of racemic poly(APDHDdo) in solution state by CPL irradiation.

(2) 全く不斉源を含まない重合系においても同様の片巻きらせんポリマーを与える重合 (自発性 HSSP) において、試行数が大きくなるにつれて右巻き優先ポリマーを与える場合と左巻きらせんポリマーを与える場合の累積回数の比が 1 に近づくことを明らかにした。

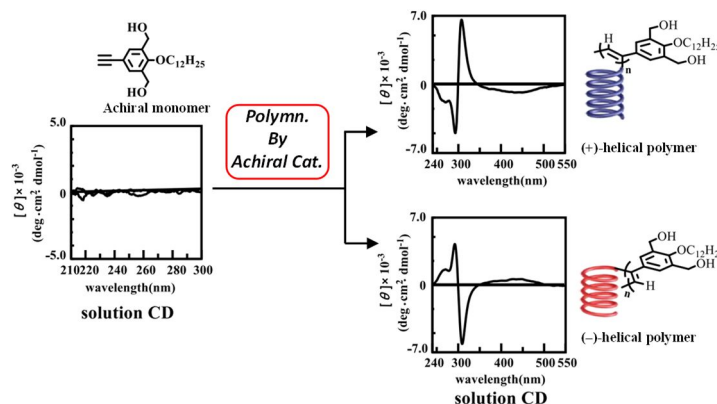


Figure 1. Absolute asymmetric polymerization of achiral monomer in toluene solution: two examples of CD spectra of the starting monomers and the resulting polymers.

(3) 二つのヒドロキシメチル基を有するアキラルフェニルアセチレンモノマーのロジウム触媒を用いた重合で、系にまったく不斉源となる化学物質を用いていないにもかかわらず、円偏光二色性スペクトルにおいてコットンシグナルを示す片巻きらせんポリマーを生成 (自発性 HSSP) する要因が、モノマーの会合状態にあるということを明らかとした。アキラル条件下では会合状態もアキラルであると考えられるが、ごくわずかに生じた鏡像対称性の偏りが HSSP の機構により増幅されると考えられる。アキラル条件下、任意に偏りを生じさせることはできていないものの、キララミン存在下、固化させたアキラルモノマーから完全にキララミンを留去した後の粉末の CD 測定でコットン効果が見られること、およびそのモノマーを適当な溶媒に溶解しコットンシグナルが消失した状態から、アキラル触媒により重合することでモノマー状態のコットンシグナルの符号に対応するコットン効果を示すらせんポリマーが得ら

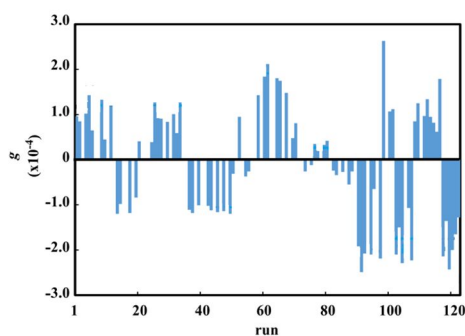


Figure 2. $g (= [\theta]/3300\epsilon)$ values of CD peaks for all the resulting one-handed helical polymers in 123-time experiments.

れることを明らかにし、自発性 HSSP の原因がキラルな会合体である有力な根拠を明らかにすることに成功した。

(4) らせん選択重合ポリマーの不斉触媒性の確立 (キラル転写の実現): イミノ基とアミノアルコール残基といった配位部位を二つ持つアキラル置換フェニルアセチレンモノマー (RDIPA) のらせん選択重合 (HSSP) ポリマーに替えて、二つのヒドロキシメチル基を有するアキラルフェニルアセチレンモノマー (RHDPA) の HSSP により合成したシス-シソイダル型片巻きらせんポリマーを重合共触媒とする HSSP を実施した。その結果、RHDPA のらせん選択重合により合成した片巻きらせんポリマーをキラル共触媒 (不斉源) とし、このキラル共触媒とは異なる構造のモノマーのらせん選択重合が可能であるという片巻きらせんポリマーの不斉 (共) 触媒性が確かめられた。

(5) 4 位に種々の光学活性アルコール (2-ブタノール、メントール、2-フェニルエチルアルコール) のラセミ混合物由来の置換基を有する 3,5-ヒドロキシメチルフェニルアセチレン誘導体 (R/S-フェニルアセチレン) を合成し、アキラル条件下ロジウム触媒により重合した。生成

ポリマーは分子量 20 ~ 80 万程度の高重合体で溶剤キャスト法により容易に自立膜を作成可能であった。また、生成ポリマーは側鎖間のヒドロキシメチル基間の水素結合により安定化したシス-シソ

イダル構造由来のタイトならせん構造を持つこと、また、円二色性スペクトル (CD) 測定および比旋光度測定に対して不活性であることから、主鎖中に右巻きおよび左巻きが等量存在するラセミらせん構造であることがわかった。

得られたラセミらせんポリ (R/S-フェニルアセチレン) に対して、左巻き円偏光 (L-CPL) を照射することで、高選択的環化芳香族化分解 (SCAT) が進行することが、サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) の経時測定より明らかになった。また、CD 測定より SCAT が進行するにつれて、コットンシグナルが現れたことから、らせん巻き方向選択的に SCAT が進行 (CPL-SCAT) したことがわかった。

CPL-SCAT により生成した 1,3,5-置換ベンゼンを分取し、加水分解することでアルコールを再生し、比旋光度測定により光学純度を決定した。12 時間、24 時間、72 時間 L-CPL を照

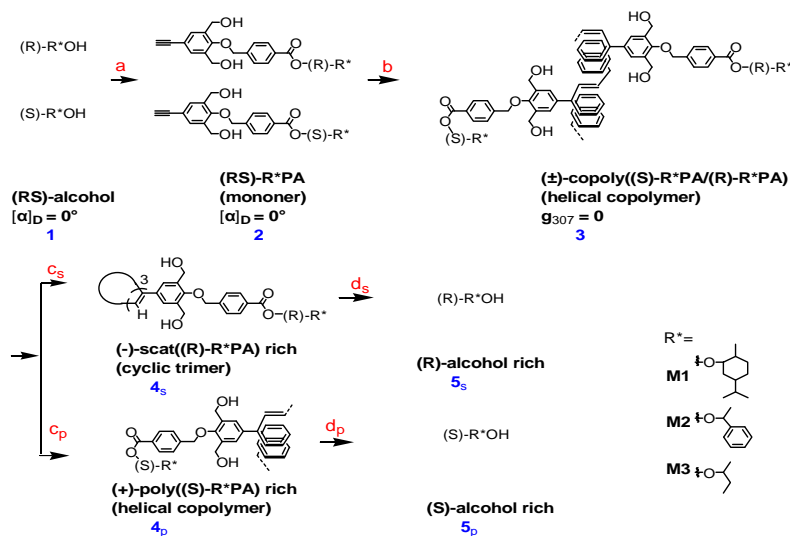


Figure 3. Optical resolution of racemic alcohol by enantiomer-selective helix-sense-selective polymerization followed by CPL-SCAT; a: Synthesis of racemic monomer, b: Enantiomer selective HSSP, c: Helix-sense-selective SCAT by L-CPL, d: Hydrolysis (Recovery of chiral alcohol).

射した場合は、再生した 2-ブタノールの光学純度はそれぞれ 28.8、53.3、74.3%となった。以上より、SCAT 反応がらせん巻き方向選択的に進行していることが確認され、また CPL によるらせん巻き方向選択的分解反応を利用することで、アルコール類の光学分割が可能であることを明らかにした。この方法は広範なアルコールに対して応用可能と考えられ、また、今後アミン類に対しても有用性を検討することで光による光学分割法として有用方法になると期待できる。

Table. G value and optical yield of polymers^{a)}.

Polymer	CPL irradiation time(h)	$ g_{3307nm} ^b (\times 10^{-5})$	Optical yield ^{c)} (%ee) [selectivity]
	0	0	0
(±)poly(e-M3/d-M3)	12	1.32	28.8
	24	2.25	53.3
	72	2.62	74.3

a) Obtained by AIP of **M3**. b) $[\theta] / 3300e$. c) Optical yield by $[\alpha]_D$ standard.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計22件（うち査読付論文 22件/うち国際共著 21件/うちオープンアクセス 22件）

1. 著者名 Zhichun Shi, Jianjun Wang, Masahiro Teraguchi, Toshiki Aoki, Takashi Kaneko	4. 巻 11
2. 論文標題 Helix-sense-selective Polymerization of 3,5-bis(hydroxymethyl)phenylacetylene Rigidly Bearing Galvinoxyl Residues and Their Chiroptical Properties	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymers	6. 最初と最後の頁 1877 ~ 1877
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/polym11111877	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 Kang Sang-Hoon, Aoki Toshiki, Kwak Giseop	4. 巻 52
2. 論文標題 Molecular-Spring Shape-Memory Polymer Based on Energy Elasticity and Local Phase Transition	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 7984 ~ 7993
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.9b01636	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 Kaneko Takashi, Araki Yosuke, Shinohara Ken-ichi, Teraguchi Masahiro, Aoki Toshiki	4. 巻 92
2. 論文標題 Antiparallel Arrangement of 2,7-Substituted 9,10-Bis(phenylethynyl)anthracene Assisted by Hydrogen Bonding of Terminal Units	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1672 ~ 1678
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20190156	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 Zang Yu, Aoki Toshiki, Teraguchi Masahiro, Kaneko Takashi, Jia Hongge, Ma Liqun, Miao Fengjuan	4. 巻 9
2. 論文標題 New Synthetic Methods of Novel Nanoporous Polycondensates and Excellent Oxygen Permselectivity of Their Composite Membranes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nanomaterials	6. 最初と最後の頁 859 ~ 859
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/nano9060859	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 Zang Yu, Qu Yanqing, Aoki Toshiki, Teraguchi Masahiro, Kaneko Takashi, Jia Hongge, Ma Liqun, Miao Fengjuan	4. 巻 171
2. 論文標題 Simultaneous improvement of permeability and selectivity in enantioselective permeation through solid chiral membranes from a newly synthesized one-handed helical polyphenylacetylene with aldehyde pendant groups by enantioselective reaction	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 45 ~ 49
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymer.2019.03.039	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 Yin Guanwu, Suzuki Junpei, Aoki Toshiki, Teraguchi Masahiro, Kaneko Takashi	4. 巻 48
2. 論文標題 Synthesis of a Novel AB Block Copolyacetylene Consisting of a Dynamic Cis-transoidal Racemic Helical Sequence and a Static Cis-cisoidal One-handed Helical Sequence	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 506 ~ 509
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.190109	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 Teraguchi Masahiro, Nahata Nobuyuki, Nishimura Takahiro, Aoki Toshiki, Kaneko Takashi	4. 巻 11
2. 論文標題 Helix-Sense-Selective Polymerization of Phenylacetylenes Having a Porphyrin and a Zinc-Porphyrin Group: One-Handed Helical Arrangement of Porphyrin Pendants	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymers	6. 最初と最後の頁 274 ~ 274
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/polym11020274	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 Qingyu Wang, Hongge Jia, Yongqiang Shi, Liqun Ma, Guoxing Yang, Yazhen Wang, Shuangping Xu, Jianjun Wang, Yu Zang, Toshiki Aoki,	4. 巻 10(11)
2. 論文標題 [Rh(L-alanine)(1,5-Cyclooctadiene)] Catalyzed Helix-Sense-Selective Polymerizations of Achiral Phenylacetylenes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Polymers	6. 最初と最後の頁 1223
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/polym10111223	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 Yu Zang, Toshiki Aoki, Takashi Kaneko, Masahiro Teraguchi, Liqun Ma, Hongge Jia, Fengjuan Miao,	4. 巻 156
2. 論文標題 Synthesis and oxygen permeability of novel graft copolymers consisting of a polyphenylacetylene backbone and long oligosiloxane grafts from phenylacetylene-type macromonomers	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 66-70
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymer.2018.09.048	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 Lijia Liu, Yuanyuan Gu, Yudan Wang, Toshiki Aoki*, Guan Wang, Takashi Kaneko, Masahiro Teraguchi	4. 巻 154
2. 論文標題 Chiral Teletransmission in the Cis-cisoidal Sequence of Copoly(substituted acetylene)s by Multiple Stage Solvent Exchange of the Copolymer Solution through a Membrane	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 253-257
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymer.2018.09.023	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 Yanqing Qu, Toshiki Aoki, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko	4. 巻 156
2. 論文標題 Enhanced performances of enantioselective permeation through one-handed helical polymer membranes by enantioselective imine exchange reaction with permeants and by partially decomposed reaction of the membrane	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 39-43
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymer.2018.09.009	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 Chenxi Xu, Toshiki Aoki, Liqun Ma, Hongge Jia, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko	4. 巻 47
2. 論文標題 Synthesis and Ultrahigh Oxygen Permeability of Silicon-containing cis-cisoidal Poly (substituted phenylacetylene)s	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 1314-1317
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.180641	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 Zhichun Shi, Giseop Kwak, Young-Jae Jin, Masahiro Teraguchi, Toshiki Aoki, Takashi Kaneko	4. 巻 50
2. 論文標題 Solvent-tuned dual emission of a helical poly[3,5-bis(hydroxymethyl)phenylacetylene] connected with a -conjugated chromophore	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Polym. J.	6. 最初と最後の頁 533-537
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-018-0045-7	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 該当する

1. 著者名 Mingyu Zhang, Toshiki Aoki*, Lijia Liub, Jianjun Wang, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko	4. 巻 149
2. 論文標題 Ultrahigh oxygen permeability of chemically-modified membranes of novel (co)polyacetylenes having a photodegradative backbone and crosslinkable side chains	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 117-123
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymer.2018.06.075	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 Liang Xu, Tianyang Lei, Boyu Jing, Yu Zang*, Fengjuan Miao, Toshiki Aoki, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko	4. 巻 21(1)
2. 論文標題 Synthesis of soluble oligosiloxane-end-capped hyperbranched polyazomethine and their application to CO ₂ /N ₂ separation membranes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Des. Monomers Polym.	6. 最初と最後の頁 99-104
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/15685551.2018.1472720	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 Yu Zang, Toshiki Aoki, Kazuki Shoji, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko, Liqun Ma, Hongge Jia, Fengjuan Miao	4. 巻 561
2. 論文標題 Synthesis and oxygen permeation of novel well-defined homopoly(phenylacetylene)s with different sizes and shapes of oligosiloxanyl side groups	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Membrane. Sci.	6. 最初と最後の頁 26-38
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.memsci.2018.04.031	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 Yu Zang, Toshiki Aoki, Hiroyoki Tanagi, Kana Matsui, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko, Liqun Ma, Hongge Jia, Ken-ichi Shinohara	4. 巻 39(4),
2. 論文標題 Synthesis of two well-defined quadruple-stranded copolymers having two kinds of backbones by post polymerization of a helical template polymer	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Macromol. Rapid Commun.	6. 最初と最後の頁 1700556-1700560
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/marc.201700556	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 Guanwu Yin, Geng Zhang, Toshiki Aoki, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko, Jesus Rodriguez Castanon, Masashi Shiotsuki, Fumio Sanda	4. 巻 50(19)
2. 論文標題 Transformer of Achiral Amounts to Chirality: Double Reversal of Enantioselectivity Using a Single Cocatalyst in Asymmetric Polymerization	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 7468-7474
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.7b01671	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 Guanwu Yin, Eri Ohtaka, Toshiki Aoki, Jianjun Wang, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko	4. 巻 127
2. 論文標題 Oxygen permselectivities through supramolecular polymer membranes prepared by highly selective photocyclic aromatization of poly(substituted acetylene)	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 232-235
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymer.2017.08.066	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 Jianjun Wang, Jun Li, Toshiki Aoki, Takashi Kaneko, Masahiro Teraguchi, Zhichun Shi, Hongge Jia	4. 巻 50(18),
2. 論文標題 Subnanoporous Highly Oxygen Permselective Membranes from Poly(conjugated hyperbranched macromonomer)s Synthesized by One-pot Simultaneous Two-mode Homopolymerization of 1,3-Bis(silyl)phenylacetylene Using a Single Rh Catalytic System : Control of their Structures and Permselectivities	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 7121-7136
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.7b01458	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 Guanwu Yin, Nennei Nagaoka, Lijia Liu, Toshiki Aoki, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko	4. 巻 46(11)
2. 論文標題 A New Analysis Method for Quantitative Determination of Triads of Copoly(Substituted Acetylene)s' Backbones by Highly Selective Photocyclic Aromatization	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 1608-1611
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.170697	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 Yinghui Lun, Yu Zang, Toshiki Aoki, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko	4. 巻 46(3)
2. 論文標題 Oxygen permselectivities of novel multi-bridged copolymers synthesized by imine metathesis between N-imines and C-imines in the pendant groups of two poly(substituted acetylene)s	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chem Lett.	6. 最初と最後の頁 401-404
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.161104	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

[学会発表] 計39件(うち招待講演 10件/うち国際学会 12件)

1. 発表者名 Toshiki Aoki
2. 発表標題 Application of Highly Selective Photocyclicaromatization of cis-cisoidal poly(substituted phenylacetylene)s
3. 学会等名 2019 International Symposium on Polymer Materials and Chemical Engineering, Harbin, China (招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Toshiki Aoki
2. 発表標題 Application of Highly Selective Photocyclicaromatization of cis-cisoidal poly(substituted phenylacetylene)s
3. 学会等名 15thIUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis(NMS-XV), Shenyang, China (招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Toshiki Aoki
2. 発表標題 Synthesis and gas permeation of two-dimensional ladderphan polymers
3. 学会等名 2019 Collaborative Conference on Materials Research, Seoul, Korea (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Toshiki Aoki
2. 発表標題 Excellent oxygen permeability of novel silicon-containing cis-cisoidal poly (substituted phenylacetylene) membranes
3. 学会等名 Industrial Chemistry and Water Treatment2019, Vancouver, Canada (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 下斗米 伊吹、細野 晋太郎、桑原 薫、寺口 昌宏、金子 隆司、青木 俊樹
2. 発表標題 第2の官能基と2つの水酸基を持つフェニルアセチレンと疎水性フェニルアセチレンとの共重合体の酸素選択透過性
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 庄子 和樹、木村 優香、寺口 昌宏、金子 隆司、青木 俊樹
2. 発表標題 ビニル基と2つの水酸基を持つフェニルアセチレンよりの剛直らせんポリマー膜の製膜条件の後重合および酸素選択透過性への効果
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 細野 晋太郎、成田 隼也、寺口 昌宏、金子 隆司、青木 俊樹
2. 発表標題 シスシソイダルポリフェニルアセチレンの高選択光環化芳香族化分解で得た超分子ポリマー純粋膜の酸素選択透過性の最適化
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 尾田 友洋、柴田 みちる、木村 優香、寺口 昌宏、金子 隆司、青木 俊樹
2. 発表標題 二種の鑄型分子を用いた架橋ポリフェニルアセチレンインプリント膜の光学異性体および酸素選択透過性
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 番場 望、今井 淳、青木 俊樹、金子 隆司、寺口 昌宏
2. 発表標題 テトラフェニルエチレン部位を有するらせんフォルダマーの合成と刺激応答性蛍光発光
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 荒木 大地、郭 起燮、ジン ヤンジエ、青木 俊樹、金子 隆司、寺口 昌宏
2. 発表標題 含ホウ素置換基を有するプッシュ-プル型ポリ(ジフェニルアセチレン)類の合成と蛍光特性
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 長岡 年寧、Yanqing Qu、山口 湧也、寺口 昌宏、金子 隆司、青木 俊樹
2. 発表標題 らせんアセチレンポリマーの高選択光環化芳香族化反応生成物の利用と機能 - 超分子キラルポリマー調製、ポリマーのマイクロ構造分析と超分子膜の分離性能 -
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 大友 諒平、寺口 昌宏、金子 隆司、青木 俊樹
2. 発表標題 アミド基を持つアキラルフェニルアセチレンの種々のらせん選択重合と生成ポリマーの反応、性質と機能
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 Yanan Tang、Jumpei Suzuki、Masairo Teraguchi、Takashi Kaneko、Toshiki Aoki
2. 発表標題 Optical resolution of dl-alcohol by enantiomer-selective helix-sense-selective polymerization followed by helix-sense selective highly selective photocyclic aromatization
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 Yanqing Qu、Masairo Teraguchi、Takashi Kaneko、Toshiki Aoki
2. 発表標題 Synthesis and good oxygen permselectivity of novel layered network polymer membranes by intermacromolecular condensation between two kinds of imino pendant groups in two tightly helical cis-cisoidal homopolyphenylacetylenes
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 大野貴矢、寺口昌宏、金子隆司、青木俊樹
2. 発表標題 第二, 第三の重合官能基を有するフェニルアセチレンよりのスターマルチストランドコポリマーの合成と酸素選択透過性
3. 学会等名 日本膜学会第41年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 坂田 俊、浪越 毅、寺口昌宏、金子隆司、青木俊樹
2. 発表標題 選択透過性-ビニルエーテル基のオリゴメリゼーションとポリアセチレンの高選択光環化芳香族化分解による改質と選択透過性の変化
3. 学会等名 日本膜学会第41年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Toshiki Aoki
2. 発表標題 Top down preparation of supramolecular polymers and their membrane performances
3. 学会等名 2018 EMN Meeting on Supramolecular Materials, Auckland, New Zealand (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Toshiki Aoki
2. 発表標題 Synthesis and Oxygen Permeation of Hyperbranched Polymers from SiH-containing Phenylacetylenes
3. 学会等名 14thIUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis(NMS-XIV), Guangzhou, China (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Toshiki Aoki
2. 発表標題 Application of the Products by Highly Selective Photocyclicaromatization of cis-cisoidalpoly(substituted phenylacetylene)
3. 学会等名 Industrial Chemistry and Water Treatment2018, NY, USA (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大野貴也、寺口昌宏、金子隆司、青木俊樹
2. 発表標題 タイトならせん置換ポリフェニルアセチレンよりのスターマルチストランドコポリマーの合成と酸素選択透過性
3. 学会等名 第67回高分子学会北陸支部研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Qu Yanqing、寺口昌宏、金子隆司、青木俊樹
2. 発表標題 Enantioselective permeation through one-handed helical polymer membranes improved by enantioselective imine exchange reaction with permeants and by partially decomposed reaction of the membrane
3. 学会等名 膜シンポジウム2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 張明宇、徐晨曦、寺口昌宏、金子隆司、青木俊樹
2. 発表標題 Excellent oxygen permeability of novel silicon-containing cis-cisoidal poly (substituted phenylacetylene) membranes
3. 学会等名 膜シンポジウム2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大野貴矢、寺口昌宏、金子隆司、青木俊樹
2. 発表標題 ルースまたはタイトならせん置換ポリフェニルアセチレンのペンダント官能基の後重縮合によるスターマルチストランドコポリマーの合成と酸素透過性
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 荒木大地、寺口昌宏、金子隆司、青木俊樹、ジン ヤンジェ、郭 起燮
2. 発表標題 ジメシチルポリル基を側鎖に有するポリジフェニルアセチレンの合成と蛍光特性
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 宮沢菜美、王 建、寺口昌宏、金子隆司、青木俊樹
2. 発表標題 多分岐ポリフェニレンエチニレンとポリフェニルアセチレンとの複合膜の酸素選択透過性
3. 学会等名 日本膜学会第40年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Toshiki Aoki
2. 発表標題 Synthesis and Permeation of ring-containing 2D polymers
3. 学会等名 13th IUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis(NMS-XIII) , Nanjing, China (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Toshiki Aoki
2. 発表標題 Synthesis and oxygen permselectivity of 2D parts-containing polymer membranes
3. 学会等名 ENM2D Materials Meeting, Lyon, France (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Toshiki Aoki
2. 発表標題 Unusual phenomena in helix-sense-selective polymerization of achiral acetylenes
3. 学会等名 Industrial Chemistry and Water Treatment, Las Vegas, USA (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Mingyu Zhang, Toshiki Aoki
2. 発表標題 Oxygen Permselective Membranes of Tightly Helical Polyacetylenes Containing Oligosiloxane Groups as 2DP Precursor Related-Polymers
3. 学会等名 13th IUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis(NMS-XIII) , Nanjing, China (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yanqing Qu, Toshiki Aoki
2. 発表標題 Optical Resolution Membranes from Tightly Helical Polyacetylene Containing Imine Groups
3. 学会等名 13th IUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis(NMS-XIII) , Nanjing, China (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 長岡年寧、尹官武、金子隆司、寺口昌宏、青木俊樹
2. 発表標題 定量的光環化3量体生成物による置換アセチレン重合体の構造の定量分析(1)GPCまたはNMRによる共重合体の三連子の決定
3. 学会等名 第66回高分子学会北陸支部研究発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 鈴木純平、尹官武、金子隆司、寺口昌宏、青木俊樹
2. 発表標題 ラセミc-t動的らせんと片巻きc-c静的らせんの連鎖よりなるポリフェニルアセチレンブロック共重合体の調製
3. 学会等名 第66回高分子学会北陸支部研究発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 宮沢菜美、王建軍、寺口昌宏、金子隆司、青木俊樹
2. 発表標題 シリル基含有フェニルアセチレンのペンダント末端修飾による気体選択透過性の改良
3. 学会等名 膜シンポジウム2017
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 大友 諒平、寺口 昌宏、金子 隆司、青木俊樹
2. 発表標題 二つのN-アルケニルアミド基を持つ片巻きらせん置換ポリアセチレンのポストADMET重縮合による二重らせんポリマーの合成
3. 学会等名 第66回高分子討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 坂田俊、浪越 毅、寺口 昌宏、金子 隆司、青木 俊樹
2. 発表標題 タイトならせんポリフェニルアセチレン膜のペンダントビニルエーテル基の分子内カチオン重合および主鎖の高選択光環化芳香族化分解による気体透過性の最適化
3. 学会等名 第66回高分子討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 園佳央理、武尾駿、森谷まどか、寺口昌宏、金子隆司、青木俊樹
2. 発表標題 規則性ポリ置換フェニルアセチレンのペンダントビニル基のADMET重縮合の前駆体ポリマー構造による分子内・分子間制御：マルチストラ ンドコポリマーと含環コポリマーの合成と環構造の酸素選択透過性への効果
3. 学会等名 第66回高分子学会年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 武尾駿、園佳央理、森谷まどか、寺口昌宏、金子隆司、青木俊樹
2. 発表標題 6つの水酸基と3つのビニル基を有するC3対称ベンゼン誘導体を基本構造とする異なる経路で得られた種々のADMET重縮合体による酸素選択 透過性の改良
3. 学会等名 第66回高分子学会年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 森谷まどか、園佳央理、寺口昌宏、金子隆司、青木俊樹
2. 発表標題 ペンダントに種々の縮合性官能基を有する規則性ポリ置換フェニルアセチレンよりの種々の含環ポリマー膜の気体選択透過性
3. 学会等名 日本膜学会第39年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 大高絵里、武尾 駿、寺口昌宏、金子隆司、青木俊樹
2. 発表標題 6 つの水酸基を有するC3 対称ベンゼン誘導体よりの超分子ポリマー含有高分子膜の酸素選択透過能
3. 学会等名 日本膜学会第39年会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

新潟大学 機能性高分子合成研究室-青木・金子・寺口研究室- http://www.gs.niigata-u.ac.jp/~kantak00/AokenHP/JpnTop.htm 新潟大学 機能性高分子合成研究室-青木・金子・寺口研究室- http://www.gs.niigata-u.ac.jp/~kantak00/AokenHP/JpnTop.htm
--

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	金子 隆司 (KANEKO TAKASHI) (90272856)	新潟大学・自然科学系・教授 (13101)	
研究分担者	寺口 昌宏 (TERAGUCHI MASAHIRO) (30334650)	新潟大学・自然科学系・助教 (13101)	