

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 4 月 28 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05217

研究課題名(和文) カチオン重合生長種の反応性制御による新しい異種共重合系の創出と配列制御

研究課題名(英文) Copolymerization of Different Types of Monomers through the Elaborate Design of Cationic Propagating Species

研究代表者

金澤 有紘 (Kanazawa, Arihiro)

大阪大学・理学研究科・准教授

研究者番号：50621322

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、カチオン重合生長種の高活性・高選択性に基づいて、ビニルモノマーと環状モノマーのビニル付加・開環同時カチオン共重合を中心とする異種共重合系を構築すること、およびそれを元に緻密に制御された連鎖構造・特異な機能を有する高分子を創出することを目的とした。乳酸由来ジオキサソランのカチオン共重合系の開発、ABC型交互配列三元共重合系の開発、主鎖組換え反応と解重合反応による新しい共重合系の設計、ビニルエーテルと環状アセタールの制御カチオン共重合系の構築、種々の刺激により分解可能な共重合体合成法の開発、オキシランのリビングカチオン共重合系の開発、スチレン類とオキシランの共重合系の開発などを検討した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、これまでは組み合わせることが不可能であった原料(モノマー)を分子レベルでつなげて新しい高分子を創出することを可能とする新しい重合反応法の開発をおこなった。反応活性種の性質に基づいて種々の新しい反応系を開発できたことは学術的に非常に意義深い。また、既存の原料をこれまでは不可能であった組み合わせで用いて高分子を合成できるようになったことは、新しい材料の開発につながる可能性があり産業面への貢献も期待される。

研究成果の概要(英文)：This study aimed to develop new copolymerization systems including concurrent vinyl-addition and ring-opening cationic copolymerization through the elaborate design of cationic propagating species with high reactivity and selectivity. Meaningful results were obtained, particularly in the developments of the following systems: cationic copolymerization of lactic acid-derived dioxolanones; ABC-pseudo periodic cationic terpolymerization of vinyl ethers, oxiranes, and ketones; a new type of copolymerization through tandem unzipping and scrambling reactions; controlled cationic copolymerization of vinyl ethers and cyclic acetals; synthesis of copolymers degradable by various stimuli; living cationic polymerization of oxiranes; and cationic vinyl-addition and ring-opening copolymerization of styrene derivatives and oxiranes.

研究分野：高分子合成

キーワード：カチオン重合 開環重合 ビニルモノマー 環状モノマー 共重合 異種共重合 リビング重合 制御重合

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

合成高分子は現代生活に不可欠の素材・材料としてあらゆる用途・場面で用いられており、多種多様なポリマー合成のために、例えば連鎖重合としては、重合生長種の種類が各々異なるアニオン重合、カチオン重合、ラジカル重合など多様な重合法が発展してきた。複数のモノマーを用いる「共重合」も新規材料の合成手段として有用だが、異なる種類の生長種を生成するモノマーどうしの共重合は困難であった。そのような中、われわれは、これまで培った炭素カチオン生長種に関する知見をもとにビニルエーテルと環状エーテルの異種カチオン共重合系を開発してきた。

たんぱく質や DNA などの天然高分子はモノマー配列が厳密に制御された緻密な構造に基づいて高度で特異的な機能を発現するが、これら天然高分子に匹敵する精密構造をもつ合成高分子は未だ得られておらず、精密配列制御をいかに達成できるかということに興味をもたれている。上述の多様な機構で生成する各重合生長種は一般に互いに相容れず異種モノマーの共重合は困難であったが、共重合を実現させ、さらにそれを自在かつ精密に制御できれば、異種モノマーを組み合わせると多様かつ高度な機能を得られると考えられる。さらに、異種生長種による反応の困難さを逆に「選択性」と捉えて反応を設計することで、生体高分子に匹敵するようなモノマー連鎖配列の制御につながると期待される。

2. 研究の目的

本研究では、異種機構による異種モノマーの共重合系の開発と、それに基づいて緻密に制御された連鎖構造をもつ高分子を創出することを目的とした。従来は相容れないモノマーどうしを一つの高分子鎖に導入することで、これまでにないような機能を発揮できる可能性がある。そのための戦略として、カチオン重合生長種がもつ高活性・高選択性などの特有の性質を活かすことをとくに念頭に置いた。

3. 研究の方法

上記の目的に沿い、新しい共重合系の開発、そのためのモノマー設計、触媒設計、新しい制御(リビング)重合系の構築などをおこなった。さらに、一般には重合性を示さない化合物の共重合の可能性を検討した。具体的には、以下の「4」に示すようなテーマ・手法を検討した。

4. 研究成果

(1) 乳酸由来 1,3-ジオキソラノンとオキシランのカチオン二元共重合, ビニルエーテルを加えた三元共重合

乳酸などの α -ヒドロキシ酸とアルデヒドやケトンなどのカルボニル化合物から合成可能な 1,3-ジオキソラノンは、19 世紀から知られた化合物である。われわれは、1,3-ジオキソラノンがカチオン種との反応により開環して適切な反応性のカチオン生長種を生成する可能性に着目し、カチオン重合を検討した(図1)。種々の条件下、単独重合は全く進行しなかったが、オキシランと組み合わせることで共重合が進行することを見出した。生成した共重合体は主鎖にアセタールおよびエステル部位を有するため、酸性条件下およびアルカリ性条件下で分解可能であった。さらに、ビニルエーテルおよびオキシランと組み合わせた三元共重合も進行することを見出した。このように、乳酸などの α -ヒドロキシ酸から合成される 1,3-ジオキソラノンが、カチオン共重合による分解性ポリマー合成のための有用なモノマーとして働くことを示した。

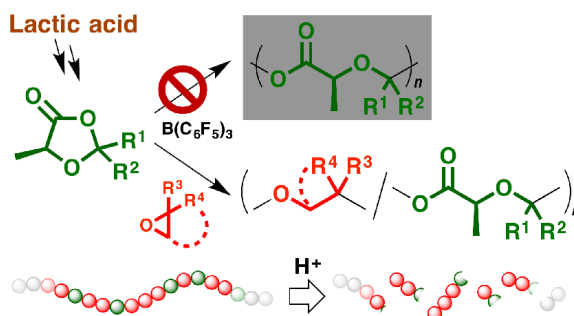


図1. 1,3-ジオキソラノンのカチオン共重合

図1. 1,3-ジオキソラノンのカチオン共重合

(2) ABC 型交互配列制御に向けたビニルエーテル, オキシラン, ケトンの異種カチオン三元共重合

以前のわれわれの研究により、ビニルエーテルと適切なオキシラン, ケトンと組み合わせると、一方方向の交差生長反応によるビニル付加・開環・カルボニル付加カチオン三元共重合が進行することを見出していた(図2)。この重合系において単独生長反応を抑制することで、ビニルエーテル, オキシラン, ケトンがこの順に繰り返し1つずつつながった ABC 型交互配列三

元共重合体の合成を目指し、種々の検討をおこなった。その結果、各モノマーの反応性のバランスを調整し、適切な温度・溶媒条件とすることで、これらのモノマーが平均 1.2 個、1.4 個、1 個ずつ順につながった三元共重合体を合成することができた。本研究により、異種モノマーから生成する異なる種類の重合生長種の反応選択性をうまく用いることで、新しい配列制御重合系が構築可能であることを示した。

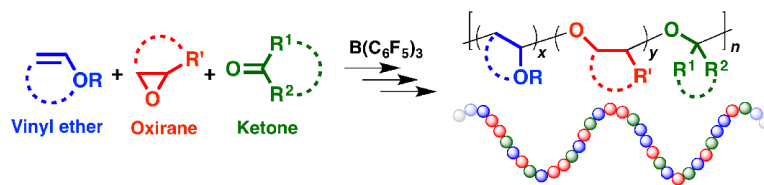


図 2. ABC 型交互配列に向けた三元共重合

(3) 主鎖組換え反応と解重合反応を組み合わせた配列変換重合法による交互配列共重合体の新しい合成法の開発

環状アセタールと環状エステルのカチオン共重合において、主鎖中に生成するアセタール構造の交換反応に伴う主鎖組換え反応と、環状アセタールの平衡重合性に基づく解重合反応を組み合わせることで、新しいタイプの配列制御重合法を開拓した。具体的には、七員環アセタールである 2-メチル-1,3-ジオキセパン（これは 4-ヒドロキシブチルビニルエーテルから重合系中で生成させた）と七員環エステルである ϵ -カプロラク톤のカチオン共重合を、プロトン酸を触媒とし、 ϵ -カプロラク톤の単独連鎖が生成しないようなモノマー濃度条件で行った。その重合中に系を減圧することで、解重合により生成する 2-メチル-1,3-ジオキセパンを系外に除去し解重合を促進して、交互配列共重合体を得た (図 3 A)。また、昇温することで解重合を促進して配列を変換する手法も試みた (図 3 B)。温度による制御では、降温することで昇温前の配列に戻っていくような可逆性も見られた。このような主鎖組換え反応と解重合反応に基づく新しい配列制御重合法は、一般に用いられる重合反応による手法とは異なるアプローチとして有用と考えられる。

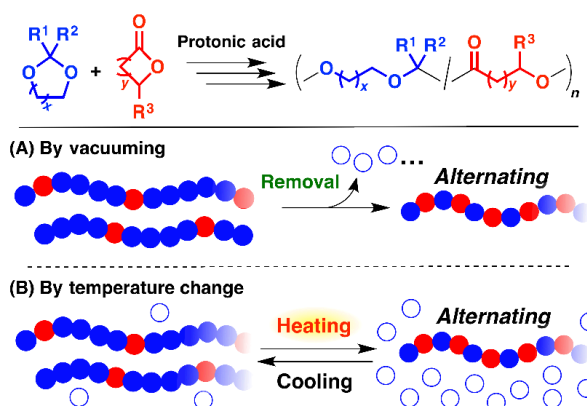


図 3. 主鎖組換え反応と解重合反応を組み合わせた配列変換重合法

(4) ビニルエーテルと環状アセタールの制御カチオン共重合系の構築

環状アセタールは、一般に難しいとされてきたビニルモノマーと環状モノマーの共重合において、例外的にビニルエーテルやスチレン類とカチオン共重合可能なことが 1960 年代から知られているモノマーである。われわれは以前、ビニルエーテルと七員環の 1,3-ジオキセパンや五員環の 2-メチル-1,3-ジオキサソランのカチオン共重合において適切な開始剤系を設計することで、その分子量制御や末端構造制御を可能とする制御重合系を開発した。本研究ではさらに、図 4 に示すような種々の環員数・置換基数の環状アセタールを設計・合成し、ビニルエーテルとの制御カチオン共重合系を構築するとともに、環状アセタールの重合性について詳細に調べた。その結果、環状アセタールによって配列の異なる共重合体が合成可能であり、とくにメチル基を 2 つ有する六員環の 2,2-ジメチル-1,3-ジオキサソランは単独重合性を示さないが共重合性が非常に大きく、2-クロロメチルビニルエーテルとの共重合においてほぼ交互の配列をもつポリマーが得られることがわかった。環状アセタールは対応するジオールとカルボニル化合物から合成されるほか、オキシランとカルボニル化合物からも合成可能であり、現在、新しい配列制御重合法的设计検討に展開している。また、次に示すシリルアセタール構造をもつ分解性ポリマーの設計・合成の研究にもつながった。

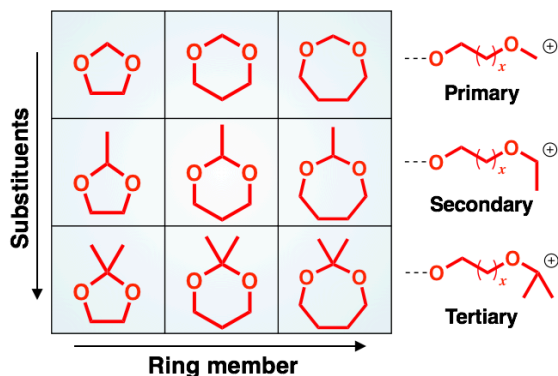


図 4. 種々の環員数、置換基数の環状アセタール

(5) シリルビニルエーテルと環状アセタールの制御カチオン共重合による、様々な刺激での分解が可能なシリルアセタールを主鎖に有する分解性ポリマーの合成

シリル基はヒドロキシ基の保護基として用いられるなど簡便な除去が可能であり、シリルビニルエーテルの単独重合体の場合には脱保護によりポリビニルアルコールを得ることができる。本研究では、シリルビニルエーテルのコモノマーとして環状モノマーに着目し、種々の検討の結果、環状アセタールを用いることで主鎖にシリル

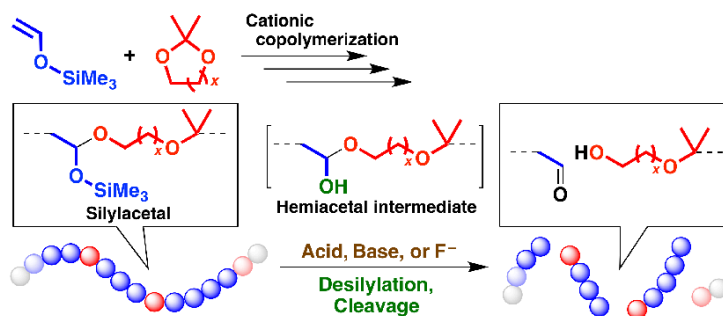


図5. シリルビニルエーテルと環状アセタールの制御カチオン共重合による分解性ポリマー合成

ルアセタール構造をもつ共重合体を合成することができた(図5)。しかも、適切な条件では制御共重合が進行し、任意の分子量のポリマーを設計可能であった。シリル基の除去は、弱酸、アルカリ、フッ化物イオンなどで可能であるため、生成した共重合体をそれらの条件で脱保護したところ、いずれの場合にも速やかに分解反応が進行し低分子量化した。シリルアセタールのシリル基が除去されることでヘミアセタール中間体が生成し、これが自発的に分解・開裂したと考えられる。このように本重合系は、多様な刺激により分解が可能なポリマー合成に有用な新しい手法として期待される。

(6) オキシランの新規リビングカチオン重合系の開発

オキシランの開環カチオン重合は、バックバイティング反応などの副反応が起こりやすく一般に制御は難しい。本研究では、適切な塩基性添加物を用いて生長末端を安定化することで、オキシランのリビングカチオン重合系を開発することを目的とした。種々の添加物を検討したところ、オキセパンやテトラヒドロピラン、1,4-ジオキサンなどの環状エーテルを用いることで、シクロヘキセンオキシドの開環カチオン重合がリビング的に進行することを見出した(図6)。とくに、

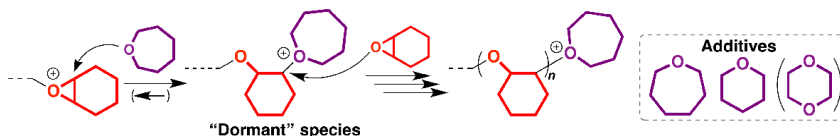


図6. 環状エーテル添加剤によるオキシランのリビングカチオン重合

適切な反応温度、添加物濃度では、重合後期に新たにモノマーを添加した後も分子量が重合率に比例して増加したことから、リビング重合の進行が示された。上記の環状エーテルよりも塩基性が小さい環状エーテルでは重合が制御されなかったことから、生長末端の安定化のためには適切な塩基性の環状エーテルが重要であることがわかった。また、脂肪族アルデヒドとの共重合により、主鎖にアセタール構造をもつ酸分解性ポリマーの合成もおこなった。このように、従来は一般に難しかったオキシランのリビングカチオン開環重合法を構築したことで、一次構造の制御された多様なポリマーの精密合成につながると考えられる。

(7) 種々の置換基をもつオキシランの設計とビニルエーテルとのカチオン共重合：オキシラン構造が重合挙動に及ぼす効果の詳細な検討

以前のわれわれの研究により、オキソニウムイオンの開環により第三級あるいは共鳴安定型の炭素カチオンを生成しうるオキシランを用いると、ビニルエーテルとの異種カチオン共重合が進行することを見出してきた。本研究では、第三級炭素カチオンを生成しうるオキシラン

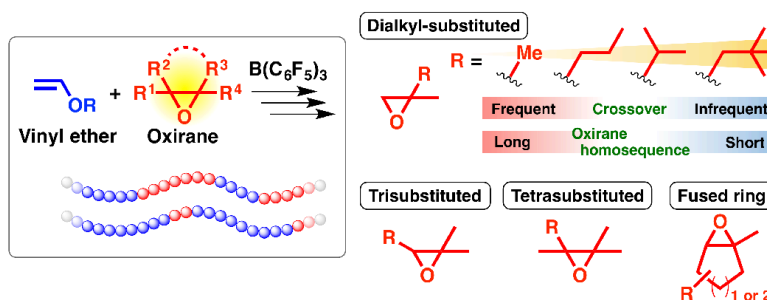


図7. 種々の置換基をもつオキシランの設計とビニルエーテルとのカチオン共重合

において、アルキル置換基の種類や数などがビニルエーテルとの共重合性に及ぼす影響を詳細に調べることを目的とした。そのために、図7に示すような二置換、三置換、四置換オキシラン、および縮環構造をもつオキシランを設計・合成し、ビニルエーテルとのカチオン共重合を

検討した。その結果、例えば、メチル基とアルキル基をもつ二置換オキシランではアルキル基がかさ高くなるにつれて共重合性が低下することなど、置換基が共重合性に大きく影響することがわかった。また、六員環との縮環構造をもつオキシランは単独重合性と共重合性のいずれも大きかった。このようなオキシラン構造の緻密な設計による共重合性の評価は、異なる種類のモノマーからの新しいポリマーの創製を可能とする異種カチオン共重合系における有用な指針の構築につながると期待される。

(8) ビニルエーテルと環状エステルとのビニル付加カチオン・配位開環同時共重合によるグラフトポリマーの合成・構造制御

以前われわれは、Hf のハロアルコキシドを共通の触媒として用いてビニルエーテルのカチオン重合とε-カプロラク톤の配位開環重合を同時に行い、ビニルエーテルのカチオン重合生長末端に生成するアセタール構造でのアルコキシ交換を介してε-カプロラク톤由来のポリマー鎖がビニルエーテルポリマーの側鎖に組み込まれグラフトポリマーが生成する新しいタイプの共重合系を開発した。

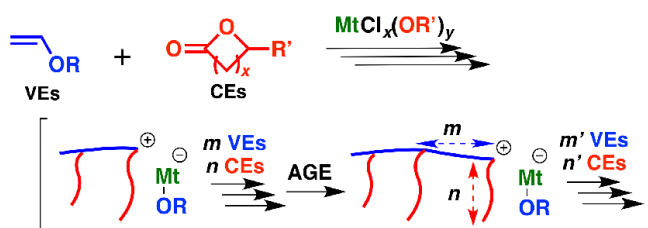


図 8. ビニルエーテルと環状エステルとのビニル付加カチオン・配位開環同時共重合

本研究ではこの系において、種々の触媒やモノマーを検討することで、グラフトポリマーのグラフト鎖長やグラフト間隔などの構造制御を行うことを目的とした (図 8)。その結果、Ti を中心金属とする触媒を用い、オキシエチレン鎖を側鎖にもつビニルエーテルとε-カプロラク톤の共重合を行うと、非常に頻繁なアルコキシ交換反応が起こってグラフト密度が大きいグラフトポリマーが得られることがわかった。また、モノマーの仕込み濃度が及ぼす影響などについても系統的に検討した。得られたグラフトポリマーは、TiO₂ の有機溶媒中における分散剤としても有効であった。

(9) スチレン類とオキシランのビニル付加・開環同時カチオン共重合系の開発

これまでビニルエーテルと適切な構造のオキシランのビニル付加・開環同時カチオン共重合が進行することを見出してきたが、本研究では新たに、ビニルモノマーとしてスチレン類

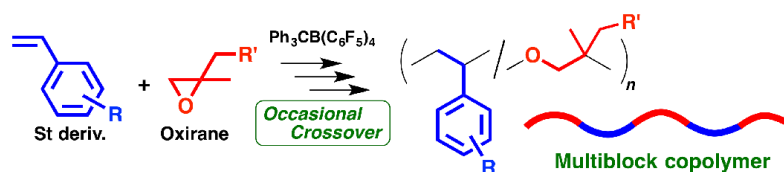


図 9. スチレン類とオキシランのビニル付加・開環同時カチオン共重合

を用いた共重合の可能性を検討した (図 9)。重合において、スチレン類とオキシランの両者が共に消費されるためには、適切な反応性の組み合わせが重要であった。例えば *p*-メチルスチレンとβ-メチルエピクロロヒドリンの共重合では両モノマーとも消費されポリマーが生成した。この生成物を ¹H, ¹³C, 2D NMR により詳細に解析し、末端にアルコキシ基をもつ *p*-メチルスチレン単独重合体を合成してその NMR スペクトルと比較することで、交差生長反応を伴う共重合が進行したことを明らかとした。さらに、*p*-メチルスチレンからβ-メチルエピクロロヒドリンへの交差生長反応により生成する *sec*-ベンジルエーテル部位を酸分解した結果などから、マルチブロック型の構造を有することがわかった。このように多様な種類のビニルモノマーおよびオキシランの異種カチオン共重合が可能となることで、新しい高分子材料の開発につながると期待される。

(10) その他

上記の他に、下記のテーマなどについても検討した。また、上記テーマを含め、一部のテーマは現在も研究を続けている。

- ・可逆的連鎖移動によるビニルエーテルとオキシランの制御カチオン重合に向けた検討
- ・カチオン単独重合性を示さないモノマーである酢酸ビニルのカチオン共重合：環状アセタールをコモノマーとする共重合系の設計
- ・3-アルコキシフタリドのカチオン共重合
- ・配位子設計によるビニルエーテルのリビングカチオン重合のための新しい触媒系の開発
- ・キラル側鎖をもつビニルエーテルの設計・合成と、キラル配位子を用いたルイス酸触媒による重合による立体規則性制御

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計15件（うち査読付論文 15件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kanazawa Arihiro, Aoshima Sadahito	4. 巻 53
2. 論文標題 Cationic Copolymerization of Styrene Derivatives and Oxiranes via Concurrent Vinyl-Addition and Ring-Opening Mechanisms: Multiblock Copolymer Formation via Occasional Crossover Reactions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 5255 ~ 5265
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.0c00854	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 Hotta Daisuke, Kanazawa Arihiro, Aoshima Sadahito	4. 巻 42
2. 論文標題 tert Butyl Esters as Potential Reversible Chain Transfer Agents for Concurrent Cationic Vinyl Addition and Ring Opening Copolymerization of Vinyl Ethers and Oxiranes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Macromolecular Rapid Communications	6. 最初と最後の頁 2000479 ~ 2000479
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/marc.202000479	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 Higuchi Motoki, Kanazawa Arihiro, Aoshima Sadahito	4. 巻 53
2. 論文標題 Design of Graft Architectures via Simultaneous Kinetic Control of Cationic Vinyl-Addition Polymerization of Vinyl Ethers, Coordination Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters, and Merging at the Propagating Chain End	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 3822 ~ 3831
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.0c00531	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 Watanabe Hironobu, Yamamoto Takuya, Kanazawa Arihiro, Aoshima Sadahito	4. 巻 11
2. 論文標題 Stereoselective cationic polymerization of vinyl ethers by easily and finely tunable titanium complexes prepared from tartrate-derived diols: isospecific polymerization and recognition of chiral side chains	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 3398 ~ 3403
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0PY00343C	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 Asakawa Tomohito, Kanazawa Arihiro, Aoshima Sadahito	4. 巻 53
2. 論文標題 Cationic Polymerization of Phenyl Vinyl Ethers: Investigations of the Propagation Mechanism, the Living Polymerization of Ortho-Substituted Derivatives, and the Step-Growth Polymerization of Divinyl Derivatives	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 6887 ~ 6897
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.0c01351	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 Haraguchi Rui, Nishikawa Tsuyoshi, Kanazawa Arihiro, Aoshima Sadahito	4. 巻 53
2. 論文標題 Metal-Free Living Cationic Polymerization Using Diaryliodonium Salts as Organic Lewis Acid Catalysts	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 4185 ~ 4192
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.0c00823	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 Higuchi Motoki, Kanazawa Arihiro, Aoshima Sadahito	4. 巻 9
2. 論文標題 Tandem Unzipping and Scrambling Reactions for the Synthesis of Alternating Copolymers by the Cationic Ring-Opening Copolymerization of a Cyclic Acetal and a Cyclic Ester	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Macro Letters	6. 最初と最後の頁 77 ~ 83
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsmacrolett.9b00874	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 Kato Ryusei, Kanazawa Arihiro, Aoshima Sadahito	4. 巻 8
2. 論文標題 Desilylation-Triggered Degradable Silylacetal Polymers Synthesized via Controlled Cationic Copolymerization of Trimethylsilyl Vinyl Ether and Cyclic Acetals	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Macro Letters	6. 最初と最後の頁 1498 ~ 1503
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsmacrolett.9b00745	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 Mimura Maki, Kanazawa Arihiro, Aoshima Sadahito	4. 巻 52
2. 論文標題 ABC Pseudo-Periodic Sequence Control by Cationic Orthogonal Terpolymerization of Vinyl Ether, Oxirane, and Ketone	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 7572 ~ 7583
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.9b01573	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 Maruyama Kazuya, Kanazawa Arihiro, Aoshima Sadahito	4. 巻 10
2. 論文標題 Controlled cationic copolymerization of vinyl monomers and cyclic acetals via concurrent vinyl-addition and ring-opening mechanisms: the systematic study of structural effects on the copolymerization behavior	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 5304 ~ 5314
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9py01024f	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 Kigoshi Sensho, Kanazawa Arihiro, Kanaoka Shokyoku, Aoshima Sadahito	4. 巻 57
2. 論文標題 Structure-property relationship of phenoxyimine ligands/metal chloride initiating systems for controlled cationic polymerizations of alkyl vinyl ethers	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 2021 ~ 2029
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pola.29458	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 Kigoshi Sensho, Kanazawa Arihiro, Kanaoka Shokyoku, Aoshima Sadahito	4. 巻 10
2. 論文標題 Screening of metal complex catalysts using bidentate Schiff base ligands for controlled cationic polymerization of vinyl ethers using in situ complexation method	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 4209 ~ 4219
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9py00351g	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 Hotta Daisuke, Kanazawa Arihiro, Aoshima Sadahito	4. 巻 51
2. 論文標題 Generation of "Living" Species Using Perfluoroalkylsulfonic Acids in Concurrent Cationic Vinyl-Addition and Ring-Opening Copolymerization via Crossover Reactions	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 7983 ~ 7992
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.8b01686	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 Hyoji Kano, Kanazawa Arihiro, Aoshima Sadahito	4. 巻 8
2. 論文標題 Cationic Ring-Opening Co- and Terpolymerizations of Lactic Acid-Derived 1,3-Dioxolan-4-ones with Oxiranes and Vinyl Ethers: Nonhomopolymerizable Monomer for Degradable Co- and Terpolymers	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Macro Letters	6. 最初と最後の頁 128 ~ 133
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsmacrolett.8b00868	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 Kigoshi Sensho, Kanazawa Arihiro, Kanaoka Shokyoku, Aoshima Sadahito	4. 巻 57
2. 論文標題 Tetradentate schiff base ligand/MCln initiating systems for the controlled cationic polymerization of isobutyl vinyl ether: Effects of the ligand framework	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 989 ~ 996
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pola.29354	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 -

[学会発表] 計46件(うち招待講演 5件/うち国際学会 1件)

1. 発表者名 金澤有紘
2. 発表標題 ビニルモノマーと環状モノマーの異種カチオン共重合
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会[中止・予稿集発行](招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 丸山和也, 金澤有紘, 青島貞人
2. 発表標題 環状アセタールの置換基設計による種々のシーケンス, 分解性ポリマーの合成: 種々のビニルモノマーとの制御カチオン共重合
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会[中止・予稿集発行]
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 木之下雄哉, 加藤隆誠, 金澤有紘, 青島貞人
2. 発表標題 トリメチルシリルビニルエーテルと環状アセタールのビニル付加・開環同時カチオン共重合による多様かつ温和な条件で分解可能な共重合体の合成
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会[中止・予稿集発行]
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 井上真路, 金澤有紘, 青島貞人
2. 発表標題 オキシランの新規開環カチオン重合系の開発: 生長種の安定化によるリビング単独重合・共重合に向けた検討
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会[中止・予稿集発行]
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 川村由依, 金澤有紘, 青島貞人
2. 発表標題 ビニルエーテルと種々のアルキル置換基を有するオキシランのビニル付加・開環同時カチオン共重合：オキシランの構造が交差生長反応の頻度に及ぼす影響
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会[中止・予稿集発行]
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 東淳一, 金澤有紘, 青島貞人
2. 発表標題 酢酸ビニルと環状アセタールのカチオン共重合
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会[中止・予稿集発行]
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 秦涼佑, 金澤有紘, 青島貞人
2. 発表標題 ビニルモノマーと1,3-ジオキサ-2-シラシクロアルカンのビニル付加・開環同時カチオン共重合およびケトンを加えた三元共重合の検討
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会[中止・予稿集発行]
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 東淳一, 金澤有紘, 青島貞人
2. 発表標題 酢酸ビニルと環状アセタールのカチオン共重合：交差生長とそれに続く特異な反応による重合
3. 学会等名 第66回高分子研究発表会（神戸）[中止・紙上開催]
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 秦涼佑, 金澤有紘, 青島貞人
2. 発表標題 ビニルエーテルと1,3-ジオキサ-2-シラシクロアルカンのビニル付加・開環同時カチオン共重合およびケトンやアルデヒドを加えた三元共重合
3. 学会等名 第66回高分子研究発表会(神戸)[中止・紙上開催]
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 丸山和也, 金澤有紘, 青島貞人
2. 発表標題 環状アセタールとビニルモノマーの制御カチオン共重合: 環状アセタール由来の活性種構造の設計による交差生長の頻度制御
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 井上真路, 金澤有紘, 青島貞人
2. 発表標題 オキシランのリビングカチオン単独重合・共重合に向けた検討およびアルデヒド類との分解性交互型ポリマーの合成
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 川村由依, 金澤有紘, 青島貞人
2. 発表標題 置換基数・構造の異なる種々のオキシランとビニルエーテルのビニル付加・開環同時カチオン共重合: オキシランの構造が重合挙動に及ぼす影響
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 木之下雄哉, 加藤隆誠, 金澤有紘, 青島貞人
2. 発表標題 トリメチルシリルビニルエーテルと環状アセタールのビニル付加・開環同時カチオン共重合: 多様かつ温和な条件で分解するポリマーの合成
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 東淳一, 金澤有紘, 青島貞人
2. 発表標題 酢酸ビニルと環状アセタールのカチオン共重合: 交差生長と側鎖引き抜き反応などを伴う重合
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 秦涼佑, 金澤有紘, 青島貞人
2. 発表標題 ビニルモノマーと1,3-ジオキサ-2-シラシクロアルカンのビニル付加・開環同時カチオン共重合およびケトンやアルデヒドを加えた三元共重合: ポリマーの配列制御に向けた検討
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 金澤有紘
2. 発表標題 ビニルモノマーと環状モノマーの異種カチオン共重合: 活性種の反応性に基づく重合設計
3. 学会等名 第46回中国四国地区高分子講座(招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 樋口 元樹, 金澤 有紘, 青島 貞人
2. 発表標題 ヒドロキシ基を有するビニルエーテルと環状エステルの逐次・連鎖カチオン同時共重合：アセタール交換と解重合が引き起こす交互共重合体の選択的合成
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 樋口 元樹, 金澤 有紘, 青島 貞人
2. 発表標題 種々のビニルエーテルと環状エステルのビニル付加カチオン・配位開環同時共重合：グラフト共重合体の一次構造設計と特異的な性質・材料
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 山本 拓哉, 金澤 有紘, 青島 貞人
2. 発表標題 種々の配位子を用いたルイス酸触媒設計によるビニルエーテルの立体選択的カチオン重合系の検討
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 兵井 香乃, 金澤 有紘, 青島 貞人
2. 発表標題 -ヒドロキシ酸由来シオキソラノンのカチオン共重合：オキシランとの二元共重合およびビニルエーテルとの三元共重合
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 井上 真路, 金澤 有紘, 青島 貞人
2. 発表標題 オキシランの新規開環カチオン重合開始剤系の開発：リビング重合に向けた検討
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 丸山 和也, 金澤 有紘, 青島 貞人
2. 発表標題 種々のビニルモノマーと環状アセタールを用いたビニル付加・開環同時制御カチオン共重合
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 川村 由依, 金澤 有紘, 青島 貞人
2. 発表標題 ビニルエーテルと種々のアルキル置換基をもつオキシランのビニル付加・開環同時カチオン共重合
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 井上 真路, 金澤 有紘, 青島 貞人
2. 発表標題 オキシランの新規開環カチオン重合系の開発：種々の添加物による重合制御とリビング重合に向けた検討
3. 学会等名 第65回高分子研究発表会（神戸）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 川村 由依, 金澤 有紘, 青島 貞人
2. 発表標題 ビニルエーテルと種々のオキシランのビニル付加・開環同時カチオン共重合：オキシランの置換基が共重合挙動に及ぼす影響
3. 学会等名 第65回高分子研究発表会（神戸）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山本 拓哉, 金澤 有紘, 青島 貞人
2. 発表標題 キラル配位子を用いたルイス酸触媒設計による種々のキラル側鎖を有するビニルエーテルの立体選択的カチオン重合の検討
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 井上 真路, 金澤 有紘, 青島 貞人
2. 発表標題 リビング重合に向けたオキシランの新規開環カチオン重合系の開発：種々の添加物による重合制御
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 兵井 香乃, 金澤 有紘, 青島 貞人
2. 発表標題 -ヒドロキシ酸由来ジオキサランとオキシランおよびビニルエーテルのカチオン二元および三元共重合
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 川村 由依, 金澤 有紘, 青島 貞人
2. 発表標題 ビニルエーテルと種々のオキシランのビニル付加・開環同時カチオン共重合：オキシランの置換基数・構造が共重合挙動に与える影響
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 丸山 和也, 金澤 有紘, 青島 貞人
2. 発表標題 ビニルモノマーと環状アセタールのビニル付加・開環同時リビングカチオン共重合：活性種構造と共重合挙動の相関に関する系統的検討
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 丸山 和也, 金澤 有紘, 青島 貞人
2. 発表標題 種々のビニルモノマーと環状アセタールのビニル付加・開環同時リビングカチオン共重合
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 三村 真紀, 金澤 有紘, 青島 貞人
2. 発表標題 ABC 型交互配列制御に向けたビニル付加・開環・カルボニル付加同時カチオン三元共重合
3. 学会等名 第67回 高分子学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 兵井 香乃, 金澤 有紘, 青島 貞人
2. 発表標題 ジオキサランとオキシランの開環カチオン共重合およびビニルエーテルとの三元共重合
3. 学会等名 第67回 高分子学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 樋口 元樹, 金澤 有紘, 青島 貞人
2. 発表標題 ビニルエーテルと環状エステルとのビニル付加カチオン・配位開環同時共重合：多彩な一次構造からなるグラフト共重合体の設計
3. 学会等名 第67回 高分子学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 丸山 和也, 金澤 有紘, 青島 貞人
2. 発表標題 種々の環状アセタールとビニルモノマーのビニル付加・開環同時制御カチオン共重合：環状アセタールの構造が共重合挙動に及ぼす影響
3. 学会等名 第67回 高分子学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山本 拓哉, 木越 宣正, 金澤 有紘, 青島 貞人
2. 発表標題 種々のフェノキシイミン配位子と金属ハロゲン化物からなる開始剤系によるビニルエーテルの制御カチオン重合
3. 学会等名 第67回 高分子学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 金澤 有紘
2. 発表標題 異種カチオン共重合系の開発：ビニル付加・開環同時機構
3. 学会等名 第23回 産学高分子研究会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 兵井 香乃, 金澤 有紘, 青島 貞人
2. 発表標題 乳酸由来ジオキソラノンのカチオン共重合：オキシランやビニルモノマーとの二元または三元共重合
3. 学会等名 第64回高分子研究発表会(神戸)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山本 拓哉, 木越 宣正, 金澤 有紘, 青島 貞人
2. 発表標題 種々のフェノキシミン錯体触媒系によるビニルエーテルの制御カチオン重合
3. 学会等名 第64回高分子研究発表会(神戸)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 丸山 和也, 金澤 有紘, 青島 貞人
2. 発表標題 ビニルモノマーと環状アセタールの制御カチオン共重合：環状アセタールの置換基，環員数がビニル付加・開環同時共重合に及ぼす影響
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 三村 真紀, 金澤 有紘, 青島 貞人
2. 発表標題 ビニルエーテル、環状エーテル、ケトンのビニル付加・開環・カルボニル付加同時カチオン三元共重合 : ABC 型交互配列制御へ向けた検討
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 樋口 元樹, 金澤 有紘, 青島 貞人
2. 発表標題 種々のビニルエーテルと環状エステルとのビニル付加カチオン・配位開環同時共重合 : 様々な一次構造を有するグラフト共重合体の新設計法
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 兵井 香乃, 金澤 有紘, 青島 貞人
2. 発表標題 乳酸由来ジオキソラノンとオキシランおよびビニルエーテルとのカチオン二元・三元共重合
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 Kazuya Maruyama, Arihiro Kanazawa, Sadahito Aoshima
2. 発表標題 Controlled Cationic Vinyl-Addition and Ring-Opening Copolymerization of Vinyl Monomers and Cyclic Acetals
3. 学会等名 The 12th SPSJ International Polymer Conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 金澤 有紘
2. 発表標題 ビニル付加機構と開環機構による異種カチオン共重合
3. 学会等名 2018KIPS 若手高分子シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Arihiro Kanazawa
2. 発表標題 Cationic Terpolymerization of Vinyl, Cyclic, and Carbonyl Monomers via Selective Crossover Reactions
3. 学会等名 日本化学会 第99春季年会 アジア国際シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

所属研究室HP http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/aoshima/index.html

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
---------	---------