

令和 4 年 6 月 19 日現在

機関番号：13101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05453

研究課題名(和文) 円偏光を不斉源とするらせん選択重合および選択的分解反応を経由する絶対不斉合成

研究課題名(英文) Absolute asymmetric synthesis via helix-sense-selective polymerization and selective degradation reaction using circularly polarized light as asymmetric source

研究代表者

寺口 昌宏 (TERAGUCHI, Masahiro)

新潟大学・自然科学系・助教

研究者番号：30334650

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、らせん選択重合および円偏光によるらせん巻き方向選択的分解反応を利用して、不斉源として光学活性な化合物を使わずに光学活性な化合物を生み出す手法について検討した。不斉源なしの条件下、光学活性な片巻きらせんポリマーが生成(自発性HSSP)する要因として、モノマーの集合(結晶)状態が不斉となる可能性があることを示した。また、キラルなアルコールのラセミ混合物から合成したモノマーから、エナンチオ選択的らせん選択重合および円偏光照射によるらせん巻き方向選択的分解反応を連続的に組み合わせることにより、高い光学収率で光学活性なアルコールを分離し、光学活性化合物を使用しない絶対光学分割に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

人体を構成する主物質であるタンパク質はアミノ酸からなる。アミノ酸など自然界に存在する分子の多くは右手、左手の関係に相当する鏡像異性体(エナンチオマー)が存在しうるにも関わらず、自然界にはいずれか一方が独占的に存在している。近年、小惑星探査により地球外の天体にアミノ酸の一方のエナンチオマーの存在が確認され、どのようにして一方のエナンチオマーへと偏りが生じたのかについてますます関心が持たれている。本研究は自然界のキラリティーの偏りに至る過程に光(円偏光)が関与するモデルとして学術的意義があるだけでなく、光を不斉源とする光学分割法も新たに提案し、社会的・実用的な意義を有する。

研究成果の概要(英文)：In this research project, we investigated a method for producing optically active compounds without using any optically active compounds as a chiral source by utilizing helix-sense-selective polymerization and helix-sense-selective degradation by circularly polarized light.

It was shown that the chiral aggregation derived from an achiral monomer may caused the spontaneous helix-sense-selective polymerization in the absence of a chiral source. In addition, optical resolution of racemic mixture of alcohol was successfully achieved by enantioselective helix-sense-selective polymerization of a monomer synthesized from a racemic mixture of chiral alcohol, followed by helix-sense-selective degradation of the obtained polymer by irradiation of circularly polarized light.

The optical yields of the obtained alcohol were high. Therefore, optical resolution was achieved with high optical yield without the use of any optically active compounds.

研究分野：機能性高分子合成

キーワード：円偏光 らせん選択重合 らせん巻き方向選択分解 環化芳香族化分解 光学分割

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

通常、キラル分子を合成する際、一方のエナンチオマー(鏡像異性体)を過剰に生成させるためには、何らかの不斉源となる分子が必要である。一方、自然界に存在する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)。どのようにしてホモキラリティーが生まれたかは謎であり、生命誕生の起因と並んで非常に興味もたれている。ホモキラリティーの起源は諸説あるが、宇宙の中性子星からの円偏光に原因を求め、円偏光放射によるラセミアミノ酸の不斉分解など化学進化のモデル実証が多く研究されている。しかしながら本申請のような円偏光を不斉の起源とし、高分子生成・不斉分解を経由したキラリティー生成の例は存在せず、その上本申請のらせん高分子では大きな励起子モーメントにより上述のアミノ酸分解(2%程度の鏡像体過剰率)よりも高効率な不斉分解が期待できる。

本計画では円偏光を不斉の起源として、ラセミらせん高分子のらせん巻方向選択分解反応やキラル誘起触媒による重合によりキラルな分子を生成を検討する。

2. 研究の目的

本研究は、円偏光のみを不斉源とするキラリティーの発現を目的とする。具体的にはらせん高分子の合成と円偏光照射によるらせん巻き方向選択的分解反応を応用することによるキラリティー生成を実現する。それにより、我々が以前に明らかとした、らせん置換ポリアセチレン膜の定量的光環化分解(SCAT)の展開を計るとともに、光という物理的因子のみによる効率的なキラル分子の生成法への活用を図る。また、そのために必要な高分子のコンフォメーションの最適化および側鎖置換基の影響について明らかとすることを目的とする。

3. 研究の方法

我々が以前に報告したらせんポリフェニルアセチレン膜の可視光による定量的光環化芳香族化分解(SCAT)を光源として円偏光を用いることで、光を不斉源とするキラル SCAT に発展させる。様々な側鎖置換基をもつらせんポリフェニルアセチレンについて、それらのコンフォメーションと SCAT 活性について検討することで最適条件を明らかとする。また、ラセミ化合物から誘導したらせんポリフェニルアセチレンについて、円偏光を用いたらせん巻き方向選択分解反応を適用することで、新たな光学分割法を検討する。これにより光学活性な化学物質を用いないキラル化合物を得る新たな方法について提案する。

4. 研究成果

1) 高選択的光環化芳香族化分解反応への置換基の影響

4位にかさ高いシリル基を有する 3,5-ビス(ヒドロキシメチル)フェニルアセチレンの重合および生成ポリマーのコンフォメーション

n-オクチルジメチルシリル基を有するモノマー(**1**)は[Rh(nbd)Cl]₂-Et₃N 触媒を用いた重合の結果、収率 78.8%, $M_n = 3.20 \times 10^5$ の橙色の可溶性ポリマーとして得られた。一方で、かさ高いトリフェニルシリル基およびトリイソプロピルシリル基を有するモノマー(それぞれ **2**, **3**)は重合の結果、~90%の高収率で黄色の不溶性ポリマーとして得られた。また、UV-vis および IR 測定の結果、報告例のある *c-c* 型らせんポリマーと類似のスペクトルを示したことから、生成ポリマーは *c-c* 構造であると考えられた。

4位にかさ高いシリル基を有するシスシソイダル型らせんポリフェニルアセチレンのらせん構造の評価

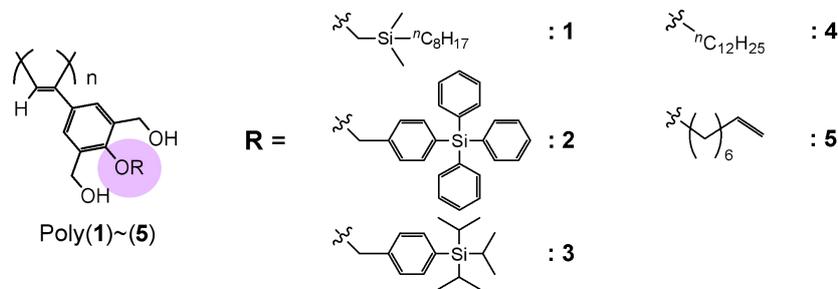


Chart 1. Polymer structures .

①生成ポリマーのらせん構造の解析 : Poly(1), poly(2), poly(3)について XRD 測定を行い、回折角から側鎖フェニル基の重なり合い(π - π スタッキング)の面間隔(d -spacing)および、ポリマー鎖直径(columnar diameter)を算出し、従来ポリマー(poly(4), poly(5))との比較を行った(Figure 1)。測定の結果、トリフェニルシリル基を有する poly(2)は最も大きい d -spacing (3.21Å)を示した。また、MMFF94 分子力場における分子モデリングでも同様の傾向を示し、poly(2)の d -spacing は 3.23Å で最も大きかった。これは poly(2)のかさ高いトリフェニルシリル基の立体障害により面間隔が広がったためと考えられ、らせんピッチが緩くなった可能性がある」と結論付けた。

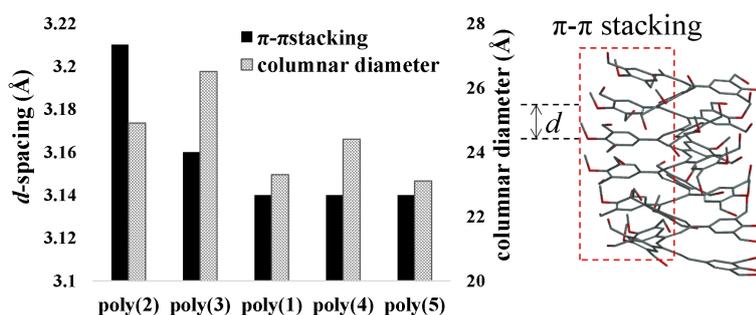


Figure 1. d -spacing and columnar diameter of c - c helical polymers in this study.

②溶液中での c - c らせん構造安定性の評価 :かさ高いシリル基導入によるらせん安定性への影響を検討した。 c - c らせんポリマー/ CCl_4 溶液に DMSO を連続的に添加し、UV-vis 測定を行い、 c - t 構造由来の 460 nm の吸収極大値が飽和するのに要する DMSO の添加量を比較した。Poly(4) は DMSO 約 7.4%の添加を要したのに対し、poly(1)は DMSO 約 16.7%の添加を要した(Figure 2)。すなわち、poly(1)は poly(4)よりも極性溶媒下でも分子内水素結合が切断されにくく、安定な c - c らせん構造を維持すると考えられた。そこで、片巻らせん構造を誘起したポリマーの CD 測定を同様に、DMSO を連続的に添加して行った。その結果、308 nm における正のコットンシグナルが、poly(4)は DMSO 5.7%の添加で完全に消滅したのに対し、poly(1)は 10.7%の添加で完全に消滅した(Figure 3)。以上から poly(1)のらせん構造は極性溶媒に対してより安定性が高いと結論付けた。

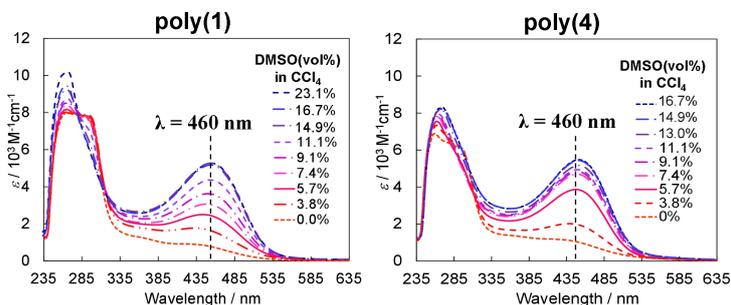


Figure 2. UV-vis absorption spectra of poly(1) in CCl_4 and poly(4) in CCl_4 /DMSO at 25 °C.

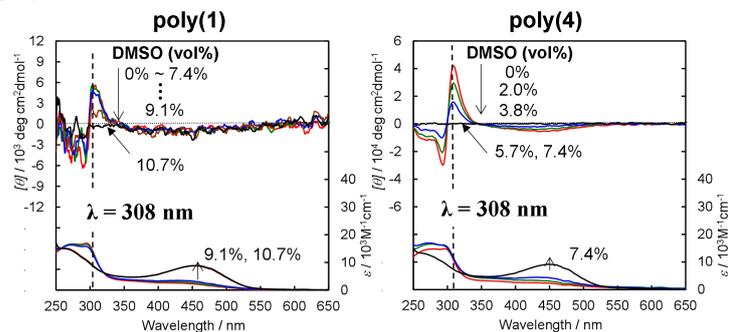


Figure 3. CD and UV-vis absorption spectra of poly(1) in THF and poly(4) in THF/DMSO at 20 °C.

そこで、片巻らせん構造を誘起したポリマーの CD 測定を同様に、DMSO を連続的に添加して行った。その結果、308 nm における正のコットンシグナルが、poly(4)は DMSO 5.7%の添加で完全に消滅したのに対し、poly(1)は 10.7%の添加で完全に消滅した(Figure 3)。以上から poly(1)のらせん構造は極性溶媒に対してより安定性が高いと結論付けた。

4位にかさ高いシリル基を有するシスシソイダル型らせんポリフェニルアセチレンの高選択的
光環化芳香族化分解

Poly(1), poly(2)自立膜に対して可視光を照射し、高選択的光環化芳香族化分解生成物(SCAT 体)の生成量の経時変化を GPC 測定により調べた

(Figure 4)。既報のポリマー(poly(4), poly(5))と比較すると、poly(1)は従来ポリマーと同様の挙動を示したのに対し、poly(2)は時間に対する SCAT 体生成量が比較的少なく、反応速度が遅かった。XRD 測定より算出した *d*-spacing の値(Figure 1)が、それぞれ 3.14 Å および 3.21 Å であり、値の違いはわずかであったにもかかわらず SCAT 反応速度に大きな影響を与えていることから、SCAT 反応がらせん構造のピッチに非常に敏感であることがわかった。

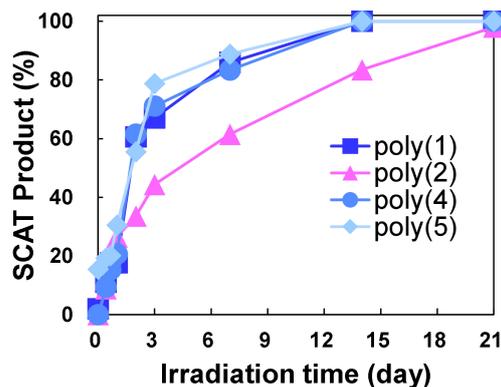
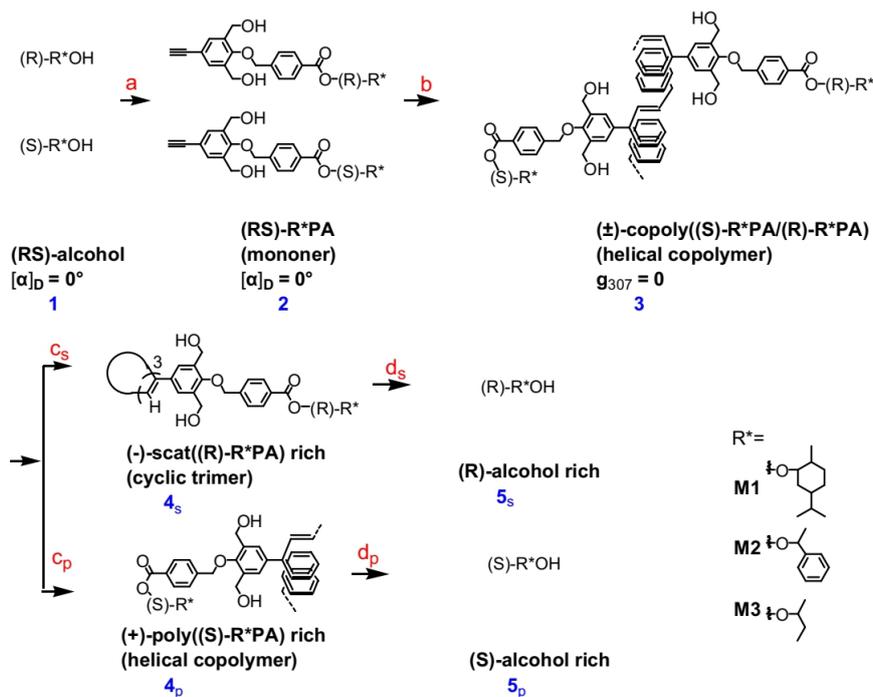


Figure 4. SCAT product yields (%) vs Irradiation time plots.

2) エナンチオマー選択らせん選択重合体の円偏光らせん選択高選択光環化芳香族化反応による dl-アルコールの光学分割



a: Synthesis of monomer, b: Enantioselective HSSP, c: Helix-sense-selective SCAT by L-CPL, d: Recovery of the alcohol by hydrolysis

Scheme 1.

我々が見出した①エナンチオマー選択的らせん選択重合 (ES-HSSP) および②らせん選択重合 (HSSP) によって合成されたらせんポリマーの円偏光を用いるらせん巻き方向選択的分解 (HS-SCAT)、本研究課題では、この二つのエナンチオ選択的反応、ES-HSSP と HS-SCAT を組み合わせた新しい光学分割法を検討した。その結果、dl-メントキシ基を有するアセチレンモノマーを用いて、78.4%ee (Scheme 1 では 1 から 5) の dl-メントールの光学分割を実現した。

Table 1 に本法によるメントールの光学分割の結果を示した。円偏光 (本実験では L-CPL) の照射時間に応じて得られたメントールの光学収率および化学収率が大きくなり、照射時間 72 時間で光学収率が約 78%と最大となった。照射時間 72 時間での化学収率は 90%であった。

Table 1.

Irradiation time (h) ^a	Optical yield (%ee) of isolated menthol			Chemical yield (%) of isolated menthol		
	SCAT ^{b,c}	Polymer ^d		SCAT ^b	Polymer ^d	Total yield ^f
		[α] _D ^c	<i>g</i> ^e			
1	78.1	46.1	47.1	8.91	76.3	85.2
2	71.6	47.2	48.3	10.1	73.5	85.9
3	68.2	51.1	52.3	16.3	70.8	87.1
4	60.5	59.2	60.2	24.2	65.2	89.4
6	50.6	61.3	62.5	31.8	60.5	92.3
12	47.3	68.7	70.4	35.3	57.3	92.6
24	44.5	71.1	73.0	41.7	51.5	93.2
48	41.6	72.3	74.2	45.5	45.7	91.2
72	38.8	74.8	77.5	48.4	41.6	90.0

a) By L-CPL. b) SCAT = (*l*)-Menthol isolated from the SCAT products (scat(*l*)-Mt). c) Optical yields were determined by specific optical rotation values. d) Polymer = (*d*)-Menthol isolated from the remaining polymers (*p*)-poly(*d*)-Mt. e) Optical yields were determined by *g* values of the remaining polymers based on the *g* values for (*p*)-poly(*d*)-Mt. f) The sum of the yields menthols isolated from the SCAT products and from the remaining polymers.

Table 1 で検討したラセミメントール ((*d*l) -メントール) の新たな光学分割法の一般性を明らかにするため、ラセミフェネチルアルコール ((DL) -フェネチルアルコール) とラセミ 2-ブタノール ((*d*l) -2-ブタノール) の 2 種類のラセミアルコール化合物について本研究の新規光学分割法を適用した。その結果、フェネチルアルコールと 2-ブタノールの光学的収率は非常に高く、それぞれ 92%ee と 83%ee であった。さらに化学収率も 85% から 93% と高く、これら 2 つのアルコールラセミ体についても、ラセミメントールと同様に本研究の新規手法による光学分割が達成されることがわかった (Table 2)。

Table 2.

Racemate	Best optical yield ^a (%ee) [chemical yield ^b (%)]		
	From SCAT ^c	From polymer ^d	Total yield ^e (%)
Menthol	78.1 [8.91]	74.8 [46.1]	85.2-93.2
Phenethyl alcohol	91.1 [7.61]	93.1 [36.8]	86.2-93.9
2-Butanol	84.1 [20.1]	84.8 [42.3]	87.1-93.6
Alaline	14.6 [19.6]	33.5 [75.5]	87.6-93.5

a) Optical yields were determined by specific optical rotation values. b) The chemical yields for samples that showed the highest optical yields. c) Compounds isolated from the SCAT products. d) Compounds isolated from the remaining polymers. e) Yields of the sum of compounds isolated from the SCAT products and the remaining polymers.

さらに、一般性を拡張するために、 α -アミノ酸の 1 つであるラセミアラニンターゲットとして選択し、イミンスペーサーにより導入した新規モノマーを合成し、本手法について検討した。光学的収率は上記のラセミアルコールよりも低かったものの、アミノ酸の光学的分離も達成可能であることが明らかとなった。

本法では、メントール、フェネチルアルコール、2-ブタノール、アラニンなどのさまざまなラセミ体の光学分割が可能で、光学収率は最大約 80%ee から 90%ee、化学収率は約 90% であった (Table 2)。これらの光学収率は、円偏光 (CPL) による不斉創成の研究例としては非常に高い (通常は約 4%ee 未満) ものであった。

上記のように、比較的高い光学収率と高い化学収率が達成され、本法が実用的な光学分割法として有用であることが明らかとなった。また、本法では、光学分割剤としてキラル化合物を使用する必要がないため、絶対光学分割法の一例であり学術的にも有意と考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計20件（うち査読付論文 20件 / うち国際共著 20件 / うちオープンアクセス 20件）

1. 著者名 Yanan Tang, Lijia Liu, Junpei Suzuki, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko, Toshiki Aoki	4. 巻 50(9)
2. 論文標題 Highly efficient absolute optical resolution with circularly polarized light via two serial enantioselective reactions of acetylene monomers bearing a racemic substituent	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 1688-1690
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.210341	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, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko, Toshiki Aoki	4. 巻 50(9)
2. 論文標題 Synthesis and oxygen permeation of novel alternating copolymers containing disiloxane and imido groups by hydrosilylation polyaddition	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 1617-1619
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.210306	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, Lijia Liu, Kazuomi Mottate, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko, Toshiki Aoki	4. 巻 237
2. 論文標題 On-off reversible switching of the chirality of one-handed helical Poly(phenylacetylene)s by polarity stimuli	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 124347
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymer.2021.124347	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 Jia Shi, Yuka Kimura, Shohei Takeda, Chenxi Xu, Kazuki Shoji, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko, Toshiki Aoki	4. 巻 228
2. 論文標題 Improvement of oxygen permselectivity of a rigid helical polyphenylacetylene : Effect of flexible groups, degree of polymerization, composites, thickness, orientation, and network formation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 123900
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymer.2021.123900	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 Kehan Cheng, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko, Toshiki Aoki	4. 巻 228
2. 論文標題 Improved oxygen permeation of a multi-stranded network two-dimensional polymer synthesized by three-step polymerizations of a novel monomer bearing three different polymerizable groups followed by photoexfoliation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 123857
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymer.2021.123857	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, Yinghui Lun, Masahiro Teraguchi, Takashi kaneko, Hongge Jia, Fengjuan Miao, Xunhai Zhang, Toshiki Aoki	4. 巻 10(9)
2. 論文標題 Synthesis of cis-cisoid or cis-transoid poly(phenyl- 2 acetylene)s having one or two carbamate groups as 3 oxygen permeation membrane materials	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Membranes	6. 最初と最後の頁 199
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/membranes10090199	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, Xiaoyu Du, Kehan Cheng, Yu Zang, Liang Xu, Ken-ichi Shinohara, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko, Toshiki Aoki	4. 巻 2
2. 論文標題 Synthesis and Permselectivity of a Soluble Two-Dimensional Macromolecular Sheet by Solid-Solid Interfacial Polycondensation followed by Chemical Exfoliation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Materials Lett.	6. 最初と最後の頁 1121-1128
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsmaterialslett.0c00178	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, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko, Liqun Ma, Hongge Jia, Fengjuan Miao	4. 巻 2(2)
2. 論文標題 Synthesis of well-defined chiral oligopinanylsiloxane graft copolyphenylacetylenes by macromonomer method and their enantioselective permeability	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Appl. Polym. Mater.	6. 最初と最後の頁 853-861
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsapm.9b01111	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, Toshiki Aoki, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko	4. 巻 187
2. 論文標題 Synthesis, In-situ Membrane Preparation, and Good Gas Permselectivity of Insoluble Poly(substituted acetylene)s Loosely Cross-linked with Short and Soft Siloxane and Silanol Linkages	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 122081
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymer.2019.122081	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, Jianjun Wang, Masahiro Teraguchi, Toshiki Aoki, Takashi Kaneko	4. 巻 11(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
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 Takashi Kaneko, Yosuke Araki, Ken-ichi Shinohara, Masahiro Teraguchi, Toshiki Aoki	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 Bull. Chem. Soc. Jpn.	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 Yu Zang, Toshiki Aoki, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko, Hongge Jia, Liqun Ma, Fengjuan Miao	4. 巻 9(6)
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
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 Yu Zang, Yanqing Qu, Toshiki Aoki, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko, Hongge Jia, Liqun Ma, Fengjuan Miao	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 Guanwu Yin, Junpei Suzuki, Toshiki Aoki, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko	4. 巻 48(6)
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 Chem. Lett.	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 Masahiro Teraguchi, Nobuyuki Nahata, Takahiro Nishimura, Toshiki Aoki, Takashi Kaneko	4. 巻 11(2)
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
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 該当する

1. 著者名 Yanan Tang, Lijia Liu, Junpei Suzuki, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko, Toshiki Aoki	4. 巻 50(9)
2. 論文標題 Highly efficient absolute optical resolution with circularly polarized light via two serial enantioselective reactions of acetylene monomers bearing a racemic substituent	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 1688-1690
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.210341	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, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko, Toshiki Aoki	4. 巻 50(9)
2. 論文標題 Synthesis and oxygen permeation of novel alternating copolymers containing disiloxane and imido groups by hydrosilylation polyaddition	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 1617-1619
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.210306	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, Lijia Liu, Kazuomi Mottate, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko, Toshiki Aoki	4. 巻 237
2. 論文標題 On-off reversible switching of the chirality of one-handed helical Poly(phenylacetylene)s by polarity stimuli	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 124347
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymer.2021.124347	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 Jia Shi, Yuka Kimura, Shohei Takeda, Chenxi Xu, Kazuki Shoji, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko, Toshiki Aoki	4. 巻 228
2. 論文標題 Improvement of oxygen permselectivity of a rigid helical polyphenylacetylene : Effect of flexible groups, degree of polymerization, composites, thickness, orientation, and network formation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 123900
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymer.2021.123900	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 Kehan Cheng, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko, Toshiki Aoki	4. 巻 228
2. 論文標題 Improved oxygen permeation of a multi-stranded network two-dimensional polymer synthesized by three-step polymerizations of a novel monomer bearing three different polymerizable groups followed by photoexfoliation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 123857
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymer.2021.123857	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29件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 山口 湧也、寺口 昌宏、金子 隆司、青木 俊樹
2. 発表標題 水酸基とアルキル鎖を持つフェニルアセチレンのコポリマー膜の酸素選択透過性
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 程 柯涵、寺口 昌宏、金子 隆司、青木 俊樹
2. 発表標題 3種の重合官能基を持つモノマーの段階的な重合によるトリプルストランドネットワーク2Dポリマー膜の合成と酸素選択透過性の向上
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 阿部 幸也、金子 隆司、青木 俊樹、寺口 昌宏
2. 発表標題 4位にかさ高いトリアルキルシリル基を持つシスシソイダル型ポリ[3,5-ビス(ヒドロキシメチル)フェニルアセチレン]の合成および高選択的環化芳香族化分解(SCAT)
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 澤 真弘、金子 隆司、青木 俊樹、寺口 昌宏
2. 発表標題 ターフェニル基を含むシス-シソイダル型ポリ[3,5-ビス(ヒドロキシメチル)フェニルアセチレン]の合成とそれらの光学的特性
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 青山 潤太、寺口 昌宏、青木 俊樹、金子 隆司
2. 発表標題 4,10位に安定フェノキシラジカルを置換したピレンの合成および電子状態・磁氣的性質
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 近 祐希、寺口 昌宏、青木 俊樹、金子 隆司
2. 発表標題 側鎖にガルピノキシル残基を有するポリ(アントリルアセチレン)の合成と磁氣的性質
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高野泰地、寺口昌宏、青木俊樹、金子隆司
2. 発表標題 テトラヘドラルな連結を中心に有するフェニルフェノキシル置換ポリ(p-フェニレン)の合成と磁氣的性質
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 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、ポリマーのミ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 柴田 みちる、寺口 昌宏、金子 隆司、青木 俊樹
2. 発表標題 らせん置換アセチレンポリマーの環化芳香族化光分解を利用した各種光学分割膜の調製と光学異性体選択透過
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 桑原 薫、寺口 昌宏、金子 隆司、青木 俊樹
2. 発表標題 異なるタイプのアセチレンモノマーの共重合体の環化芳香族光分解による主鎖構造の分析
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小澤 諒将、寺口 昌宏、青木 俊樹、金子 隆司
2. 発表標題 側鎖にアルキルイミダゾリウム塩部位を有するらせんポリフェニルアセチレンの合成と生成ポリマーの性質
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 三浦 悠、寺口 昌宏、青木 俊樹、金子 隆司
2. 発表標題 2,6-ビス(4-アセトキシ-3,5-ジ-t-ブチルフェニル)ベンゾ[1,2-b:5,4-b']ジフラン誘導体の合成と重合および対応するフェノキシラジカルの電子状態
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 程 柯涵、Yanqing Qu、寺口 昌宏、金子 隆司、青木 俊 樹
2. 発表標題 側鎖に相補的な官能基を持つ二種ポリマーの重ね合わせ膜間の固固界面重縮合とポリマー主鎖の環化芳香族光分解による二次元ポリマー含有膜の合成と気体透過性
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 浅井 陸、徐 晨曦、成田 隼也、寺口 昌宏、金子 隆司、青木 俊樹
2. 発表標題 置換アセチレンポリマーの選択的環化芳香族化分解で得た 6 つの水酸基を持つ 3 官能性モノマーよりの水素結合性、イオン性、共有結合性多分岐またはネットワークポリマー膜の合成と透過性
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高橋 基、寺口 昌 宏、金子 隆司、青木 俊樹
2. 発表標題 主鎖と側鎖に官能基を持つフェニレンエチニレン重縮合体の合成、反応と気体透過性
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大川 恵輔、寺口 昌宏、金子 隆司、青木 俊樹
2. 発表標題 末端と側鎖に官能基を持つ全共役ジエチニレン/ジフェニレン/フェニレンエチニレン重縮合体の合成、反応と気体透過性
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石 佳、武田 翔平、木村 優香、寺口 昌宏、金子 隆司、青木 俊樹
2. 発表標題 膜状態でのポリマー側鎖間の重縮合と主鎖の光環化による二次元ネットワークポリマーの合成と膜性能
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小澤 諒将、金子 隆司、青木 俊樹、寺口 昌宏
2. 発表標題 3,5 位にアルキルイミダゾリウム基および 4 位にドデシルオキシ基を有するらせんポリフェニルアセチレンの合成と性質
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	青木 俊樹 (AOKI Toshiki) (80212372)	新潟大学・自然科学系・教授 (13101)	
研究 分担者	金子 隆司 (KANEKO Takashi) (90272856)	新潟大学・自然科学系・教授 (13101)	

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