

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 19 日現在

機関番号：13301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K18997

研究課題名（和文）ラセン高分子鎖の伸縮に由来する運動性を示す機能性マテリアルの創製

研究課題名（英文）Development of Functional Materials Exhibiting Mobility Based on Expansion and Contraction of Helical Polymer Chains

研究代表者

前田 勝浩（Maeda, Katsuhiko）

金沢大学・ナノ生命科学研究所・教授

研究者番号：90303669

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）：申請者が開発した「両末端の官能基化が可能なポリフェニルアセチレン類(PPA)の精密合成技術」を利用して、ラセン高分子鎖の伸縮に由来する運動性を示す機能性マテリアルの創製について検討した。溶媒に反応して主鎖の可逆的なラセンピッチの伸縮を示すPPA鎖からなる濃厚ポリマーブラシを基板上に作製することに成功し、その膜厚がラセンピッチの伸縮に対応して可逆的に大きく変化し、分子アクチュエーターとして機能する可能性を実証した。また、両末端にホスト-ゲスト相互作用が可能な置換基を導入したPPAが、超分子ポリマーを形成し、主鎖の剛直性の変化に伴って、そのモルフォロジーが直線状と環状の間で変化することを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

人工ラセン高分子は、ラセン構造に基づく情報の増幅・記憶・転写や外部刺激応答性などの機能性に加え、構造面においても高い剛直性・規則性・アスペクト比・官能基超集積構造などの他の分子では見られない特徴を有している。本研究成果は、申請者らが独自に開発した簡便かつ適用範囲の広いラセン高分子の精密合成技術を活用することにより、ラセン高分子鎖からなる高次集積構造体の高度な機能の開拓に繋がる可能性がある。したがって、ナノアーキテクチャー分野にラセン高分子を織り交ぜた新たな研究領域を開拓するといった学術的な興味だけでなく、全く新しい機能を有するキラルマテリアルの効率的な合成法としての応用も期待される。

研究成果の概要（英文）：We investigated the development of functional materials exhibiting kinetic properties derived from the expansion and contraction of the helical polymer chain using the 'precise synthesis technique of poly(phenylacetylene)s (PPA), which allows functionalization of both ends' recently developed by our group. A concentrated polymer brush consisting of PPA chains that exhibits reversible helical pitch expansion and contraction of the main chain in response to solvent was successfully synthesized on a substrate. The film thickness changed reversibly and significantly in response to the expansion and contraction of the helical pitch, demonstrating its potential to function as a molecular actuator. We also found that PPAs with substituents capable of host-guest interactions introduced at both chain ends can form supramolecular polymers and their morphology significantly changes between linear and cyclic as the rigidity of the main chain changes.

研究分野：高分子合成

キーワード：らせん ポリアセチレン 機能性高分子 リビング重合 刺激応答

1. 研究開始当初の背景

人工ラセン高分子は、ラセン構造に基づく情報の増幅・記憶・転写や外部刺激応答性などの機能性に加え、構造面においても高い剛直性・規則性・アスペクト比・官能基超集積構造などの他の分子では見られない特徴を有する。これまでに、リビングラジカル重合を用いたビニルポリマーの自在設計を用いたマイクロ相分離構造形成などの研究はよく行われているが、高い剛直性・規則的な官能基超集積構造を持つラセン高分子を用いることでより精密な集合体を設計することが可能になると考えられる。しかし、合成上の制約から、構造の精密に制御された人工ラセン高分子の高次集積構造体の意図的なデザインは今なお困難であり、その運動性の制御に関する研究についての報告例はほとんどない。

2. 研究の目的

本研究では、ラセン状ポリ(フェニルアセチレン)誘導体[以下、PPA]の精密合成法を活用して、従来のラセン高分子の合成手法では設計・合成が困難であった、固体基板上でプログラミングされた運動性を示すラセン高分子鎖からなる機能性材料の創製を行うことを目的とした。申請者は、フェニルアセチレン類の新しい精密重合法をごく最近開発した[1]。本手法は、リビング重合の特性をすべて兼ね備えており、分子量の精密な制御はもとより、開始末端と終末端に任意の官能基を自在に導入したテレケリック PPA の合成が可能である点が最大の特徴である。すなわち、開始剤として用いる有機ホウ素化合物の構造が開始末端に組み込まれるとともに、重合の停止剤としてソフトな求電子剤を用いることで終末端にも停止剤由来の別の官能基を自由に導入できる。また、本重合技術の官能基許容性は非常に高く、多種多様な官能基を持つ出発原料を幅広い条件下で用いることが可能である。一方、PPA には、高い剛直性、規則性、アスペクト比、官能基集積構造等のラセン高分子の一般的な特徴に加え、外部刺激に応答してラセンピッチが協同的に変化し、ポリマー鎖がバネのように伸び縮みするといった運動性を賦与できる点に明確な優位性がある。そこで本研究では、独自に開発したテレケリック PPA の新規精密合成法を利用して、外部刺激に応答してラセンのピッチや巻き方向が変化するラセン状 PPA 鎖からなる機能性材料の創製を行った。

3. 研究の方法

1) 表面開始重合による PPA 鎖からなる濃厚ポリマーブラシの合成

シリコン基板上にフェニルボロン酸のピナコールエステルを修飾し、我々の開発した多成分触媒を用いて、基板上的フェニルボロン酸部位を開始点としてフェニルアセチレン類をリビング重合し、PPA 鎖からなるポリマーブラシ基板を合成した。各種測定により、基板上的ポリマーブラシの構造解析を行った。

2) 外部刺激に応答してラセンの巻き方向が反転する PPA の濃厚ポリマーブラシの合成

外部刺激に応答してラセンの巻き方向が反転する PPA 鎖の一方の末端をシリカゲル表面に共有結合で固定したブラシ型キラル固定相(CSP)を合成し、その耐久性とキラル識別能の切替えが可能な CSP としての能力について検討した。具体的には、1 で確立した合成手法を利用して、大孔径シリカゲルをピナコールフェニルボロン酸を含むシランカップリング試薬で修飾し、これを開始剤として、対応するアセチレンモノマーの表面開始リビング重合によりブラシ型 CSP を合成した。得られたブラシ型 CSP は、スラリー法によりステンレス製カラムに充填し、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)用の CSP として、種々のラセミ体に対するキラル識別能を評価した。また、石英基板上にブラシ状 PPA を調製し、円偏光二色性(CD)測定により、その光学特性を調べた。

3) 分子アクチュエーターの創製

側鎖にアミノ酸由来のアミド基を有する PPA が、溶媒の極性によって側鎖アミド基間の分子内水素結合の組み換えを起こし、そのラセンのピッチが可逆的に伸縮することを見出した。そこで、この構造変化の詳細を明らかにするとともに、1 で確立した手法を用いて、本 PPA の濃厚ポリマーブラシを石英基板上に作製し、CD 測定によりその光学特性を調べ、溶液中と同様に基板上でもラセンのピッチが可逆的に伸縮するかどうかを調べた。さらに、基板上に作成した濃厚ポリマーブラシの膜厚を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察し、ポリマー鎖のラセンのピッチの伸縮によって膜厚が大きく変化し、分子アクチュエーターとして機能するかどうかを検討した。

4) 運動性を有する超分子ポリマーの創製

我々が独自に開発したテレケリック PPA の精密合成法を活用して、開始末端にホスト分子、終末端にゲスト分子として機能する部位をそれぞれ導入した PPA を合成し、ホスト-ゲスト相互作用を利用した PPA の超分子ポリマーの形成による高分子量化を試みた。さらに、PPA 鎖の外部刺激応答性を利用することによって、生成した超分子ポリマーのモルフォロジー制御が可能

かどうかを原子間力顕微鏡 (AFM) 観察などにより調べた。

4. 研究成果

1) 表面開始重合による PPA 鎖からなる濃厚ポリマーブラシの合成

シリコン基板上的フェニルボロン酸部位 (Si-Bpin) を開始点として、多成分触媒を用いてフェニルアセチレンをリビング重合することによって、PPA 鎖からなるポリマーブラシ基板を合成した (Si-PPA) (Figure 1)。得られた Si-PPA は、高分子膜上下面での光の多重反射 (干渉) の影響により青色光沢を示し、SEM 測定によりシリコン基板表面に 100 nm 程度のポリマー層が観察され、そのポリマー表面の厚みは均一に揃っていた (Figure 2)。さらに、AFM による観察から、基板の表面荒さ (R_q) は数 nm に抑えられており、基板の各高分子鎖がほぼ同じ長さであることが示唆された。以上の結果から、本研究で得られたポリマーブラシのグラフト密度は十分に高く、濃厚なブラシ構造が基板表面に形成されたと考えられる。また、ポリマーブラシの膜厚は、重合を開始してから 3 時間後までは、重合時間に対してほぼ比例関係を示して増加した。さらに、生長末端の触媒活性が保持されるリビング重合の特性を活かし、ブロック構造の形成を試みた。Si-Bpin を 2 種類の異なるフェニルアセチレンモノマー溶液に順番に浸漬したところ、それぞれ 200 nm の長さを持つブロックコポリマーからなるポリマーブラシの合成に成功した。

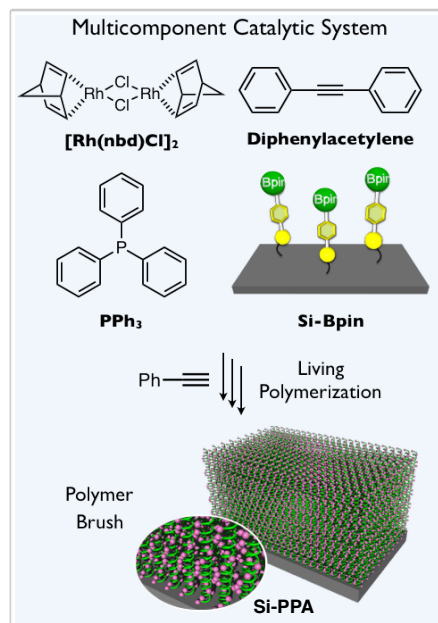


Figure 1. Synthesis of polymer brush.

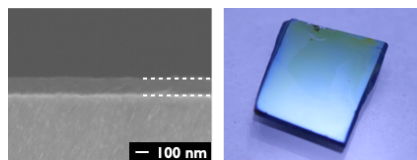


Figure 2. SEM image of Si-PPA.

2) 外部刺激にตอบสนองしてラセンの巻き方向が反転する PPA の濃厚ポリマーブラシの合成

外部刺激にตอบสนองしてらせん反転を示す以下の 2 種類の PPA に関して、1 で確立した合成手法を活用してブラシ型 CSP を作製した (Figure 3)。一つは、アミド結合を介して光学活性ペンダントを持つキラルなホモポリマー poly-1 であり、溶液中でアキラル金属カチオンを添加することによりらせんの巻き方向を制御できる [2]。もう一つは、(S)-1-フェニルエタノール ((S)-PEA) 由来のエステル基を側鎖に有するキラルユニットを 20% 含むキラル-アキラルコポリマー poly(2_{0.9}-co-3_{0.1}) である。Poly(2_{0.9}-co-3_{0.1}) は、(S)-PEA との非共有結合相互作用により、らせんの巻き方向が反転することがわかっている。

石英基板上に調製したブラシ型 poly-1 および poly(2_{0.9}-co-3_{0.1}) は、外部刺激にตอบสนองして溶液中と同様にらせん反転を示すことが、CD 測定によって確認された。

ブラシ型 poly-1 ベース CSP は、金属イオンとメタノールを含む溶離液で逐次処理することにより、繰り返し溶出順序の切り替えを示し、そのキラル認識能はコーティング型 CSP とほぼ同じであった。ブラシ型 poly(2_{0.9}-co-3_{0.1}) ベース CSP は、多くのラセミ体に対して良好なキラル認識能を示し、(S)-PEA のベンゼン溶液と THF で順次処理することにより、エナンチオマーの溶出順序を迅速に切り替えることができるスイッチャブル CSP として機能した (Figure 4)。これは、単一エナンチオマーを用いた溶出順序切替可能な CSP の最初の例である。以上の結果から、ブラシ構造がらせんポリマーの運動性を保ちながら固定化するのに適していることが実証された。

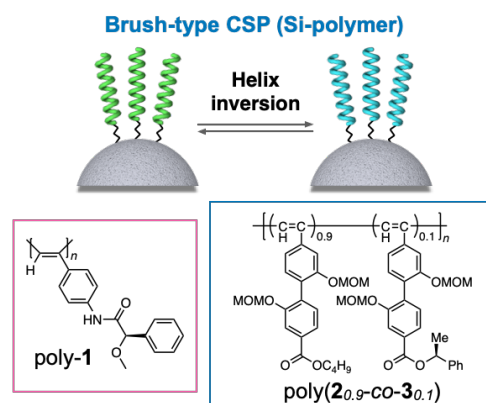


Figure 3. Schematic illustration of brush-type CSPs and chemical structures of stimuli-responsive PPAs.

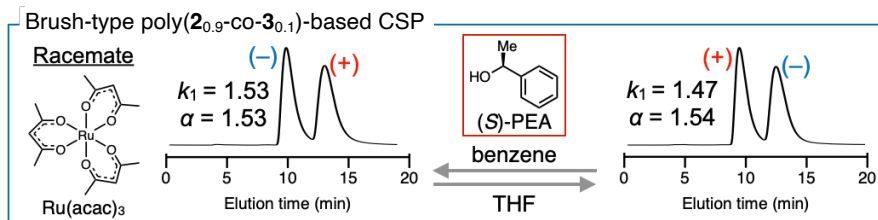


Figure 4. Chromatograms for the resolution of Ru(acac)₃ on brush-type poly(2_{0.9}-co-3_{0.1})-based CSP.

3) 分子アクチュエーターの創製

側鎖にアミノ酸由来のアミド基を有する poly-4 (Figure 5) は、 CCl_4 や CHCl_3 中では、 -10 — 25 °C の温度範囲において、*cis-transoid* 構造を有する一方向巻きのらせん状 PPA に特徴的な UV-CD スペクトルを示した[3]。一方、poly-4 のトルエン溶液は、 -10 °C では、同様の UV-CD スペクトルを示したが、 -5 °C 以上では短波長シフトを示し、 350 nm 以上の CD 吸収はほぼ消失することを見出した

(Figure 5a)。この UV-CD スペクトルの変化は、濃度依存性がないため会合体の形成によるものではなく、高分子 1 分子の主鎖構造の変化に基づいており、側鎖の水素結合が大きく関与していると考えられる。そこで、トルエン溶

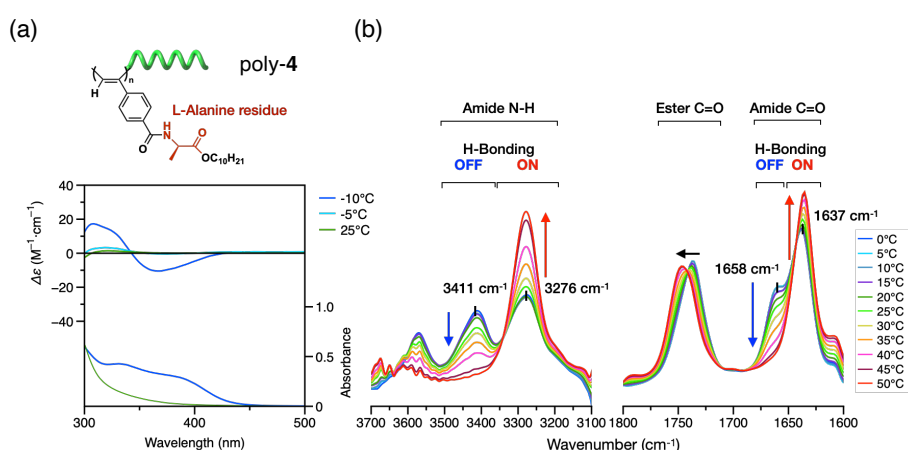


Figure 5. UV-CD (a) and IR spectra (b) of poly-4 in toluene at various temperatures.

液の温度変化 IR を測定した (Figure 5b)。0 °C での IR スペクトルは、アミド C=O 伸縮振動 (アミド I) に由来する 1637 cm^{-1} の鋭いピークに加え、 1658 cm^{-1} にショルダーピークが観測された。前者のピーク (1637 cm^{-1}) は水素結合に関与するピークであり、後者は関与しないピークに帰属される。昇温するにつれ、水素結合を形成する振動 (1637 cm^{-1}) の強度が増加していき、対照的に水素結合を形成していない振動 (1658 cm^{-1}) の強度は低下していった。この変化は、N-H 伸縮振動領域でも確認され、UV-CD スペクトルの変化には側鎖の水素結合の関与が示された。

主鎖の立体構造に関する知見を得るため示差走査熱量計 (DSC) による測定を行った (Figure 6)。

トルエン溶液から作成したサンプルは、 150 °C 付近まで明確なピークは見られず、 162 °C において鋭い吸熱ピーク、続く発熱ピークを示した。これらのピークは水素結合の切断を伴う *cis-cisoid* から *cis-transoid* 構造への熱異性化、および *cis-transoid* から *trans-transoid* 構造への熱異性化によるものと考えられる。一方で、*cis-transoid* 構造を形成する CCl_4 溶液から作成したサンプルでは、このような吸熱・発熱ピークは見られず、 100 °C 付近に緩やかな吸熱ピークが見られた。以上の結果より、poly-4 はトルエン溶液中で側鎖の水素結合で安定化された *cis-cisoid* 構造を形成することが示された。この結果を元に poly-4 の *cis-transoid* 構造および *cis-cisoid* 構造の分子計算モデルを構築した (Figure 7a)。らせんピッチは、*cis-transoid* 構造で 2.34 nm、*cis-cisoid* 構造で 1.66 nm であった。

1 で確立した手法により、シリコン基板から poly-4 のポリマーブラシ (Si-poly-4) を作成し、その膜厚を SEM により観察した。同一の基板を 2 つに分割し、アセトンとトルエンにそれぞれ浸漬した。アセトンに浸漬した基板は 740 nm の膜厚であったのに対し、トルエンに浸漬した基板は 510 nm の膜厚であった (Figure 7b,c)。この厚みの比は、モデル計算により算出されたらせんピッチの比に対応しており、トルエンへの浸漬によってらせんが収縮したことを示している。したがって、ポリマー鎖のラセンのピッチの伸縮によってポリマーブラシの膜厚が大きく変化し、本ポリマーブラシが、分子アクチュエーターとして機能する可能性が実証された。

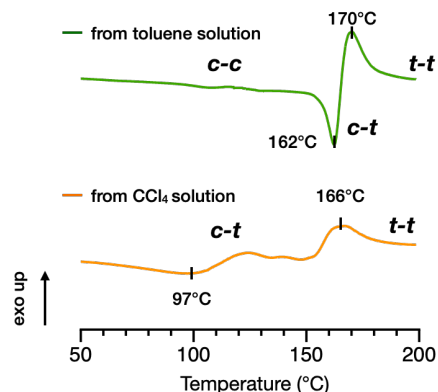


Figure 6. DSC curves of poly-4 dried from toluene (top) and CCl_4 (bottom) solution.

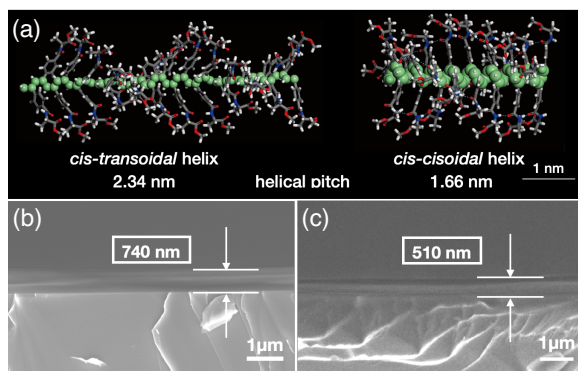


Figure 7. (a) Calculated helical structures of *cis-transoid* and *cis-cisoid* poly-4. (b, c) SEM images of Si-poly-4 immersed in acetone (b) and toluene (c).

4) 運動性を有する超分子ポリマーの創製

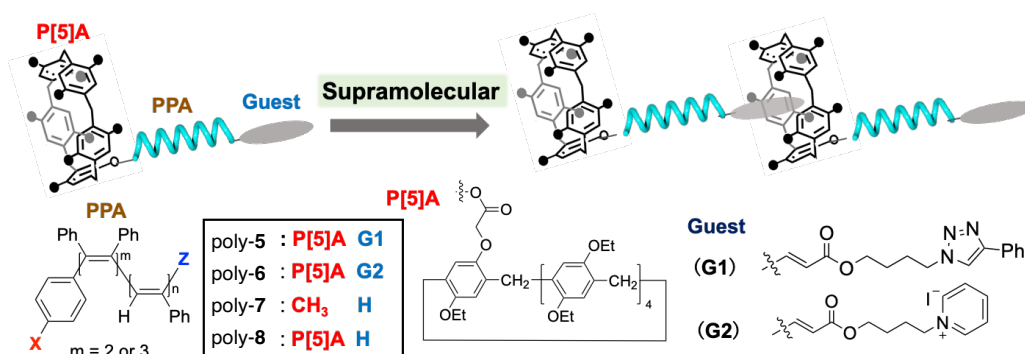


Figure 8. Structures of poly-5–poly-8 and schematic illustration of supramolecular polymer.

開始末端に環状ホスト分子として機能するピラー[5]アレーン(P[5]A)、終末端にそのゲスト分子として機能する G1 または G2 を有する poly-5 と poly-6、ホスト-ゲスト相互作用部位を有していない poly-7、終末端にゲスト部位を有していない poly-8 を我々が独自に開発したテレケリック PPA 精密合成手法を活用して合成した (Figure 8)。Poly-5 と poly-6 の THF に溶液は、室温で一晩静置するとゲル化した。一方、poly-7 と poly-8 の THF 溶液は、同じ濃度でもゲル化しなかった (Figure 9)。これらの結果から、poly-5 と poly-6 は、ポリマー鎖末端でのホスト-ゲスト相互作用を介して超分子ポリマー化することによって分子量が著しく増大し、ゲル化したものと考えられる。ゲル化した溶液 (3.0 M) を希釈し (50 mM)、動的光散乱 (DLS) 測定を行ったところ、ホスト-ゲスト部位を有する poly-5 の粒子径は、poly-7 や poly-8 の粒子径と比較して 100 倍程度であった。この結果からも、poly-5 が超分子ポリマーを形成していることが支持された。また、この DLS 測定の結果は、ゲル化した溶液を希釈した後も poly-5 が超分子ポリマーの状態を維持していることを示している。低分子化合物の場合とは異なり、poly-5 の開始末端のホスト部位に包接された終末端のゲスト部位は、poly-5 の運動性が低いために、解離が抑制されているものと考えられる。

この超分子ポリマーの形成が、側鎖に置換基を有する PPA に適用可能かどうかを確かめるため、終末端に G2、開始末端に P[5]A を有する poly-9 を合成した (Figure 10)。Poly-5 の場合と異なり、poly-9 は、ゲル化を起こさず、DLS 測定においても粒子径の増大は確認されなかったことから、超分子ポリマーを形成しないことが示唆された。Poly-9 においては、嵩高い側鎖構造のために終末端に導入したゲスト部位が遮蔽され、開始末端の P[5]A との相互作用が妨げられているためだと考えられる。そこで、終末端側に無置換のフェニルアセチレンを約 5 ユニット導入したブロック共重合体 poly-10 を合成した (Figure 10)。Poly-10 の DLS 測定を行ったところ、poly-9 に比べてポリマーの粒子径が著しく増大したことから、poly-10 の超分子ポリマーの形成が確認された。以上の結果から、poly-10 のようにブロック共重合体を合成することによって、様々な置換基を側鎖に持つ超分子ポリマーの形成が可能であることが示唆された。

Poly-10 と類似の構造を有する PPA は、溶媒に依存した側鎖アミド基間の分子内水素結合の On/Off を示し、それに伴い主鎖の剛直性が著しく変化することが報告されている [3]。AFM を用いて poly-10 からなる超分子ポリマーの形状を直接観察したところ、poly-10 が柔軟な主鎖構造を示す THF 溶液 (水素結合 Off) から HOPG にキャストすると、大環状の超分子ポリマーの構造が観察された。一方、poly-10 が剛直な主鎖構造を形成するトルエン溶液 (水素結合 On) からキャストすると、長い直線状の超分子ポリマーの構造が観察された。以上の結果は、溶媒による主鎖の剛直性の違いを利用して、超分子ポリマーの形態を自在に制御可能であることを示している。

参考文献

- [1] T. Taniguchi, T. Yoshida, K. Echizen, K. Takayama, T. Nishimura, K. Maeda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 8670-8680.
- [2] F. Freire, J. M. Seco, E. Quiñoá, R. Riguera, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11692-11696.
- [3] K. Okoshi, S.-i. Sakurai, S. Ohsawa, J. Kumaki, E. Yashima, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8173-8176.

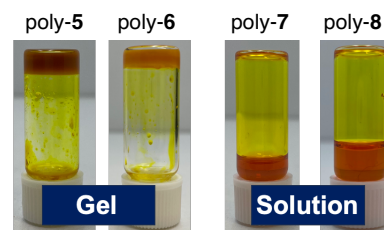


Figure 9. Photographs of poly-5, poly-6, poly-7, and poly-8 in THF (300 mg/mL).

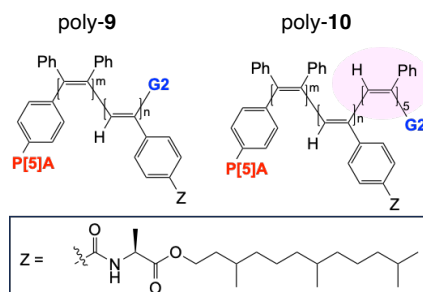


Figure 10. Structures of poly-9 and poly-10.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5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 Fukuda Mayu, Nishimura Tatsuya, Hirose Daisuke, Maeda Katsuhiro | 4. 巻 52 |
| 2. 論文標題 Synthesis of an Immobilized Three-state Switchable Chiral Stationary Phase for HPLC Using a Metal Cation-responsive Optically Active Poly(phenylacetylene) Derivative and Its Chiral Recognition Ability | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 Chemistry Letters | 6. 最初と最後の頁 136 ~ 139 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.220518 | 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 Echizen Kensuke, Taniguchi Tsuyoshi, Nishimura Tatsuya, Maeda Katsuhiro | 4. 巻 134 |
| 2. 論文標題 Well Controlled Living Polymerization of Phenylacetylenes in Water: Synthesis of Water Soluble Stereoregular Telechelic Poly(phenylacetylene)s | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Angewandte Chemie | 6. 最初と最後の頁 e202217020 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ange.202202676 | 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 Hirose Daisuke, Nozaki Mai, Maruta Miyuki, Maeda Katsuhiro | 4. 巻 34 |
| 2. 論文標題 Solvent dependent helix inversion in optically active poly(diphenylacetylene)s and their chiral recognition abilities as chiral stationary phases for high performance liquid chromatography | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Chirality | 6. 最初と最後の頁 597 ~ 608 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chir.23416 | 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 Nishikawa Yuki, Hirose Daisuke, Sona Shota, Maeda Katsuhiro | 4. 巻 59 |
| 2. 論文標題 Helicity induction and memory of a lipophilic Bronsted acid-type poly(phenylacetylene) in non-polar solvents | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 Chemical Communications | 6. 最初と最後の頁 8226 ~ 8229 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3CC01521A | 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 Sona Shota、Hirose Daisuke、Kurihara Yuki、Maeda Katsuhiro | 4. 巻 11 |
| 2. 論文標題 Thermally stable and rewritable circularly polarized luminescent helical poly(diphenylacetylene)s: stabilization of macromolecular helicity memory via reversible ion-pair formation | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C | 6. 最初と最後の頁 1271 ~ 1277 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2TC04847G | 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39件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 4件)

| |
|---|
| 1. 発表者名 野末 晴、Li Feng、谷口 剛史、西村 達也、生越 友樹、前田 勝浩 |
| 2. 発表標題 ホストゲスト相互作用を介したポリ(フェニルアセチレン)誘導体から成る超分子ポリマーの合成 |
| 3. 学会等名 第72回高分子学会北陸支部研究発表会 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 西川 裕基、惣名 翔大、廣瀬 大祐、前田 勝浩 |
| 2. 発表標題 ブレンステッド酸構造を側鎖に有する脂溶性ポリ(フェニルアセチレン)のらせん誘起と静的記憶 |
| 3. 学会等名 第72回高分子学会北陸支部研究発表会 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 岡 明里、谷口 剛史、西村 達也、前田 勝浩 |
| 2. 発表標題 らせんキラリティーを持つロジウム錯体によるフェニルアセチレン類のらせん選択重合法の開発 |
| 3. 学会等名 令和5年度高分子学会北陸支部若手研究会 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 谷口 駿哉、末吉 信暁、中口 大輔、谷口 剛史、西村 達也、前田 勝浩 |
| 2. 発表標題 モリブデン触媒によるフェニルアセチレンの重合の再検討 |
| 3. 学会等名 令和5年度高分子学会北陸支部若手研究会 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 西川 裕基、惣名 翔大、廣瀬 大祐、前田 勝浩 |
| 2. 発表標題 スルホニルホスホロアミド酸構造を有するポリ(フェニルアセチレン)の疎水性溶媒中におけるらせん誘起と記憶 |
| 3. 学会等名 2023年度日本化学会近畿支部北陸地区研究発表会 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 菊池 尚貴、谷口 剛史、西村 達也、八島 栄次、前田 勝浩 |
| 2. 発表標題 ポリ(ビフェニルイルアセチレン)誘導体の会合体形成に基づく低光学純度のアラニンボレート塩のキラルセンシング |
| 3. 学会等名 2023年度日本化学会近畿支部北陸地区研究発表会 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 野末 晴、Li Feng、谷口 剛史、西村 達也、生越 友樹、前田 勝浩 |
| 2. 発表標題 ホストゲスト相互作用を介したポリ(フェニルアセチレン)誘導体から成る超分子の合成 |
| 3. 学会等名 2023年度日本化学会近畿支部北陸地区研究発表会 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 朝倉 尚也、谷口 剛史、西村 達也、前田 勝浩 |
| 2. 発表標題 側鎖にアラニンデシルエステル基を有するポリ(フェニルアセチレン)誘導体の溶媒および温度によるらせん構造の制御とその応用 |
| 3. 学会等名 2023年度日本化学会近畿支部北陸地区研究発表会 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Zeyang Lin, Shota Sona, Daisuke Hirose, Katsuhiro Maeda |
| 2. 発表標題 Synthesis of Helical Poly(diphenylacetylene)s Using Chiral Bio-Based Solvents as a Chiral Source and Their Use as Chiral Stationary Phases for HPLC |
| 3. 学会等名 第72回高分子討論会 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 朝倉 尚也、谷口 剛史、西村 達也、前田 勝浩 |
| 2. 発表標題 側鎖にアラニン残基を有するらせん状ポリ(フェニルアセチレン)誘導体の溶媒選択的かつ温度依存性コンホメーション変化 |
| 3. 学会等名 第72回高分子討論会 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 西川 裕基、惣名 翔大、廣瀬 大祐、前田 勝浩 |
| 2. 発表標題 プレnstेटド酸構造を側鎖に有するポリ(フェニルアセチレン)の疎水性溶媒中におけるらせん誘起と記憶 |
| 3. 学会等名 Molecular Chirality 2023 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 朝倉 尚也、谷口 剛史、西村 達也、前田 勝浩 |
| 2. 発表標題 アラニンデシルエステル基を側鎖に有するポリ(フェニルアセチレン)誘導体の溶媒選択的な温度依存性らせん構造変化 |
| 3. 学会等名 Molecular Chirality 2023 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Nina Adriani, Kensuke Echizen, Tsuyoshi Taniguchi, Tatsuya Nishimura, Katsuhiko Maeda |
| 2. 発表標題 Terminal end-functionalization of poly(phenylacetylene)s by reactions with isocyanates and isothiocyanates in rhodium-catalyzed living polymerization of phenylacetylenes |
| 3. 学会等名 第72回高分子学会年次大会 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 菊池 尚貴、福田 茉佑、谷口 剛史、西村 達也、八島 栄次、前田 勝浩 |
| 2. 発表標題 ポリ(ビフェニルイルアセチレン)誘導体の会合体形成に基づく光学活性アンモニウム塩のキラルセンシング |
| 3. 学会等名 第72回高分子学会年次大会 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Yuki Nishikawa, Shota Sona, Daisuke Hirose, Katsuhiko Maeda |
| 2. 発表標題 Macromolecular helicity induction and memory of a Bronsted acid-type poly(phenylacetylene) derivative in non-polar solvents |
| 3. 学会等名 CHIRALITY 2023 (国際学会) |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Kensuke Echizen, Tsuyoshi Taniguchi, Tatsuya Nishimura, Katsuhiro Maeda |
| 2. 発表標題 Precise synthesis of chiral water-soluble poly(phenylacetylene)s by living polymerization of phenylacetylenes in water |
| 3. 学会等名 CHIRALITY 2023 (国際学会) |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 前田 勝浩 |
| 2. 発表標題 らせん構造を有するポリアセチレン類の精密合成とそのキラルマテリアルとしての応用 |
| 3. 学会等名 第71回高分子討論会 (招待講演) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 西川 裕基、惣名 翔大、廣瀬 大祐、前田 勝浩 |
| 2. 発表標題 脂溶性プレnstेटド酸型ポリ(フェニルアセチレン)誘導体のキロプティカル特性 |
| 3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 越前 健介、斉藤 未久里、谷口 剛史、西村 達也、前田 勝浩 |
| 2. 発表標題 ジアゾエステルを停止剤に用いるテレケリックポリ(フェニルアセチレン)類の合成 |
| 3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 朝倉 尚也、谷口 剛史、西村 達也、前田 勝浩 |
| 2. 発表標題 金基板におけるフェニルアセチレン誘導体の表面開始リビング重合法の開発 |
| 3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 西川 裕基、惣名 翔大、廣瀬 大祐、前田 勝浩 |
| 2. 発表標題 脂溶性スルホニルホスホリアミド酸構造を有するポリ(フェニルアセチレン)誘導体のラセン誘起と記憶 |
| 3. 学会等名 第56回有機反応若手の会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 野末 晴、Feng Li、谷口 剛史、西村 達也、生越 友樹、前田 勝浩 |
| 2. 発表標題 ホストーゲスト相互作用部位を末端に有するポリ(フェニルアセチレン)誘導体の合成 |
| 3. 学会等名 第56回有機反応若手の会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 栗原 夏海、福田 茉佑、廣瀬 大祐、谷口 剛史、西村 達也、八島 栄次、前田 勝浩 |
| 2. 発表標題 ポリ(ビフェニルイルアセチレン)誘導体のキラル会合体形成とキラルセンシングへの応用 |
| 3. 学会等名 第71回高分子討論会(北海道大学) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 伊藤 幸祐、谷口 剛史、西村 達也、前田 勝浩 |
| 2. 発表標題 ペンタアリールシクロブテニルロジウム錯体から構成される高分子化合物の合成 |
| 3. 学会等名 第71回高分子討論会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 福田 茉佑、廣瀬 大祐、谷口 剛史、西村 達也、八島 栄次、前田 勝浩 |
| 2. 発表標題 触媒量の光学活性アンモニウムを用いたポリ(ピフェニルイルアセチレン)へのらせん誘起・記憶とその機構 |
| 3. 学会等名 第71回高分子討論会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 野末 晴、Feng Li、谷口 剛史、西村 達也、生越 友樹、前田 勝浩 |
| 2. 発表標題 末端にホスト-ゲスト相互作用部位を有するポリ(フェニルアセチレン)誘導体の合成 |
| 3. 学会等名 第71回高分子討論会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Yuki Nishikawa, Shota Sona, Daisuke Hirose, Katsuhiko Maeda |
| 2. 発表標題 Helicity Induction and Memory of a Poly(phenylacetylene) Bearing Sulfonylphosphoramidic Acid Pendants |
| 3. 学会等名 Molecular Chirality Asia 2022 (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 菊池 尚貴、福田 茉佑、谷口 剛史、西村 達也、前田 勝浩 |
| 2. 発表標題 触媒量の光学活性アンモニウム塩を用いたポリ(ビフェニルイルアセチレン)誘導体の会合体形成に基づくキラルセンシング |
| 3. 学会等名 2022年度高分子学会北陸支部若手研究会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 古野 友樹、谷口 剛史、西村 達也、前田 勝浩 |
| 2. 発表標題 4本腕星型ポリフェニルアセチレンを用いるポリマーネットワークの精密合成 |
| 3. 学会等名 2022年度高分子学会北陸支部若手研究会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 朝倉 尚也、谷口 剛史、西村 達也、前田 勝浩 |
| 2. 発表標題 側鎖にアラニン残基を有するポリ(フェニルアセチレン)誘導体の溶媒効果 |
| 3. 学会等名 2022年度高分子学会北陸支部研究発表会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 触媒量のキラルアンモニウム塩によるポリ(ビフェニルイルアセチレン)誘導体へのらせん誘起と記憶：らせんの巻き方向に及ぼす微量の水の著しい影響 |
| 2. 発表標題 福田 茉佑、廣瀬 大祐、谷口 剛史、西村 達也、八島 栄次、前田 勝浩 |
| 3. 学会等名 日本化学会第103回春季年会 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 越前 健介、谷口 剛史、西村 達也、前田 勝浩 |
| 2. 発表標題 ロジウム触媒を用いたフェニルアセチレン類の水中リビング重合 |
| 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 山本 将人、菊地 守也、川口 正剛、谷口 剛史、西村 達也、前田 勝浩 |
| 2. 発表標題 ポリフェニルアセチレンから構成されるらせん状ボトムブラシポリマーの合成とその光学特性 |
| 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 伊藤 幸祐、坂本 栞、谷口 剛史、西村 達也、前田 勝浩 |
| 2. 発表標題 ロジウム触媒を用いたフェニルアセチレン類の水中リビング重合の開発と水溶性テレケリックポリマー合成への応用 |
| 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 越前 健介、谷口 剛史、西村 達也、前田 勝浩 |
| 2. 発表標題 ポリ(フェニルアセチレン)誘導体からなるポリマーブラシ基板の精密合成とその構造解析 |
| 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 西村 達也、高山 心路、Li Feng、谷口 剛史・前田 勝浩 |
| 2. 発表標題 ロジウム触媒を用いたフェニルアセチレン類の水中リビング重合の開発と水溶性テレケリックポリマー合成への応用 |
| 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 坂本 菜、谷口 剛史、酒田 陽子、秋根 茂久、西村 達也、前田 勝浩 |
| 2. 発表標題 フェニルアセチレン類のリビング重合触媒として働く新しい有機ロジウム()錯体の合成 |
| 3. 学会等名 第70回高分子学会北陸支部研究発表会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 越前 健介、谷口 剛史、西村 達也、前田 勝浩 |
| 2. 発表標題 光学活性な水溶性ポリ(フェニルアセチレン)類の水中での直接的精密合成 |
| 3. 学会等名 Symposium on Molecular Chirality 2021 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Katsuhiko Maeda, Mai Nozaki, Daisuke Hirose, Tatsuya Nishimura, Go Watanabe, Eiji Yashima |
| 2. 発表標題 Synthesis of Helical Poly(diphenylacetylene) Derivatives Based on Helicity Induction and Memory Effect and Their Helical Structures |
| 3. 学会等名 Pacifichem 2021 (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

金沢大学理工研究域物質化学系前田研究室ホームページ
<http://kohka.ch.t.kanazawa-u.ac.jp/lab5/lab5/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 |
|-------|--|-----------------------------------|----|
| 研究分担者 | 廣瀬 大祐 (Hirose Daisuke) (60806686) | 金沢大学・物質化学系・助教 (13301) | |
| 研究分担者 | 西村 達也 (Nishimura Tatsuya) (00436528) | 金沢大学・物質化学系・准教授 (13301) | |

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 |
|---------|---------|
|---------|---------|