

令和 4 年 6 月 7 日現在

機関番号：14301

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2017～2021

課題番号：17H06453

研究課題名(和文)ハイブリッド触媒による高分子配列科学の新展開

研究課題名(英文)Hybrid Catalyst-Driven New Prospects for Sequence Regulation in Polymer Science

研究代表者

大内 誠(Ouchi, Makoto)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：90394874

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 44,800,000円

研究成果の概要(和文)：変換できる結合を組み込んだかさ高いモノマーやジビニルモノマーを用い、その共重合や環化重合によって交互成長を制御し、重合の後にワンポット側鎖変換反応を行うことで、メタクリレート、アクリルアミド、スチレンなどの汎用モノマーから成る配列制御高分子の合成に成功した。所望の置換基を有するアルコール、アミンを重合後に添加するだけで、変換性ユニットを対応する(メタ)アクリレート、アクリルアミドユニットに変換でき、一つの重合から様々な配列制御高分子をシリーズ合成を達成した。組成比が同じである非配列制御共重合体との比較を通じ、配列制御がガラス転移温度、温度応答性、液晶特性に与える影響を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

タンパク質やDNAなどの天然高分子は繰り返し単位の並び方、すなわち配列を制御し、配列に基づいて構造を形成し、機能を発現している。一方、合成高分子に対しては、分子量、末端基、立体規則性などの構造因子の制御が実現されてきたが、配列を制御するのは難しかった。我々は本研究で、特殊な構造を側鎖に有するモノマーを用いて配列を制御し、さらに重合の後に酸加水分解、アルコリス反応、アミノリス反応をワンポットで行うことで、汎用モノマーから成る配列制御高分子の合成手法を開発した。さらに配列特異的な物性を明らかにし、合成高分子においても配列が重要な構造因子であること、高分子材料の新たな設計指針を提示した。

研究成果の概要(英文)：We have succeeded in synthesizing sequence-controlled polymers composed of commodity repeating monomer units, such as (meth)acrylate, acrylamide, styrene, via (co) polymerization of special monomers (bulky monomers or divinyl monomers) carrying transformable bonds in the pendant. The monomer design allows the alternating propagation as well as the one-pot transformation, leading to syntheses of a series of sequence-controlled polymers with various side-chain substituents from one polymerization. Consequently, we have clarified the great impacts of sequence on physical properties, such as glass transition temperature, thermoresponsiveness, and liquid crystalline behavior, through comparison with non-sequence-controlled polymers having the same composition ratio.

研究分野：高分子

キーワード：高分子合成 配列 ワンポット合成 変換 共重合 触媒

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

酵素は生物の体の中で起こる反応の触媒であり、我々がフラスコで行う反応に比べておだやかな条件であっても、特定の基質を見分けて高効率かつ高選択的に反応を進行させる。この驚くべき触媒機能を可能にしている要因として、酵素が構成するモノマーユニット (アミノ酸) の並び方、すなわち「配列 (シークエンス)」が制御された高分子であることが挙げられ、酵素は配列に基づいて最適な反応場を構築し、無駄なエネルギーを使わずに反応を進めている。

高分子合成の分野では、リビング重合によって高分子の長さ (分子量) の制御が、立体的異性重合によって置換基の向き (立体規則性) が制御されてきたが、配列を制御することは難しかった[1]。配列を制御するための方法論がいくつか提案されているが、効率的な制御手法の開発、シークエンス解析、配列に由来する機能の創出、などの課題が残されており、高分子合成において配列を制御する意義は明確ではなかった。

2. 研究の目的

我々は本新学術領域研究で配列を制御するためのハイブリッド触媒や連続反応の開発、配列制御による酵素様のハイブリッド触媒機能の創出を目的とした。

3. 研究の方法

汎用モノマーから成る共重合体に対して側鎖置換基の配列を制御するために、環化重合の利用、かさ高さや電子密度の設計による特異的な共重合を制御し、重合後に構造を変換して、狙いの側鎖を有する汎用モノマーユニットに変換する手法を独自に開発した。本来有しているモノマーの反応性を活かしながら、導入した「仕掛け」によって成長反応の選択性を制御し、これら「仕掛け」を反応後に「定量的に」置換変換することが重要であり、特に様々な化合物で置換できれば、それは生成する配列制御高分子の多様性につながり、配列に基づく特性や機能の解明につながる。

また、刺激 (温度や pH) に応答する繰り返し単位 (N イソプロピルアクリルアミドやメタクリル酸) と触媒に関与する側鎖置換基 (有機触媒, 金属触媒) を側鎖に有する繰り返し単位の交互配列共重合体を合成し、対応するランダム共重合体も合成して刺激応答型の触媒機能を比較することで、配列が根幹となる触媒機能の創出を目指した。

4. 研究成果

配列制御による酵素様のハイブリッド触媒機能の創出については現在も検討中であり、未だに論文発表につながる成果には至っていない。ここでは連続反応による配列制御高分子の合成と機能創出に関する研究成果を述べる。

4-1. メタクリル酸-N-イソプロピルアクリルアミドの交互共重合体の合成

エチルフェンコールを側鎖に有するメタクリレート (EFMA) がかさ高さのために単独ラジカル重合性を示さないことを見出した (図1)。しかし、その二重結合の反応性はメタクリレートと同様の性質を示し、例えばメタクリル酸メチルとの共重合においては、スムーズに消費される。このようなモノマーを M_1 とし、

モノマー反応性比 r_2 が小さいコモノマーと組み合わせると共重合すればかさ高さのために r_1 がゼロになるため交互共重合が進行すると考えられる。さらに EFMA の側鎖は三級エステルであり、酸によって汎用モノマーであるメタクリル酸に変換できる。コモノマーとして活性化エステル (N ヒドロキシコハク酸イミド) を有するアクリレート (NSA) を組み合わせると、 r_1 がほぼゼロ、 r_2 は 0.21 となり、1:1 の仕込みで交互性の高い共重合体が得られることがわかった。EFMA と NSA の RAFT 共重合の後に、イソプロピルアミンによるアミノリシス反応、トリフルオロ酢酸によるアシドリシス反応を経て、NIPAM (N-イソ

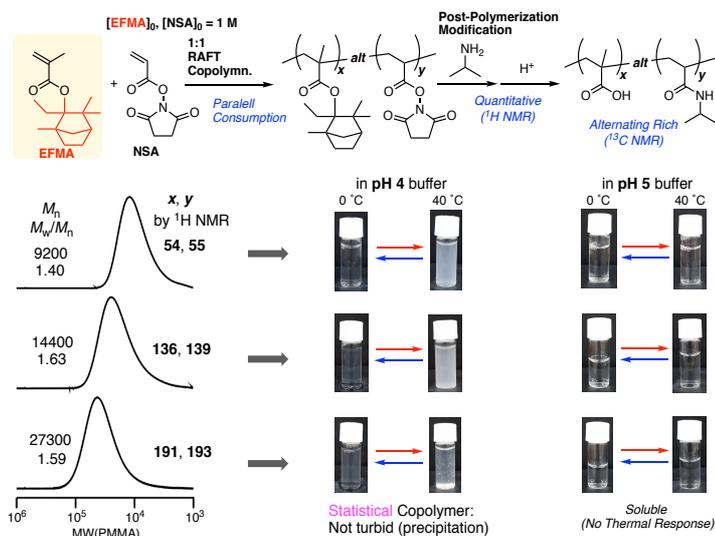


図1. EFMA と NSA のラジカル交互共重合, 酸分解, アミノリシス変換によるメタクリル酸と NIPAM の交互共重合体の合成と水中温度応答性

ロピルアクリルアミド) と MAA (メタクリル酸) の交互共重合体を得た。得られたポリマーは pH4 以下では温度応答性を示し、1:1 の統計的共重合ではこのような明確な温度温度応答性は観測されなかった。

4-2. 様々なアルキルメタクリレートとスチレンの交互共重合体の合成

単独重合性が低いことが知られている二置換メタクリルアミドに着目し、さらに重合後に変換してメタクリレートに変換することを指向して、脱離性の高いサッカリンを側鎖に有するメタクリルアミド (SMAm) を設計した (図2)。

SMAm に対し、ラジカル重合開始剤である AIBN を用いて 60°C で反応させても重合は起こらず、単独重合性が無いことが確認された。しかし、SMAm をスチレンと組み合わせると、速やかに等速度で両モノマーは消費され、ポリマーが得られた。仕込み比を変化させた共重合の重合初期のモノマー消費率からモノマー反応性比を見積もると、 r_1, r_2 ともに

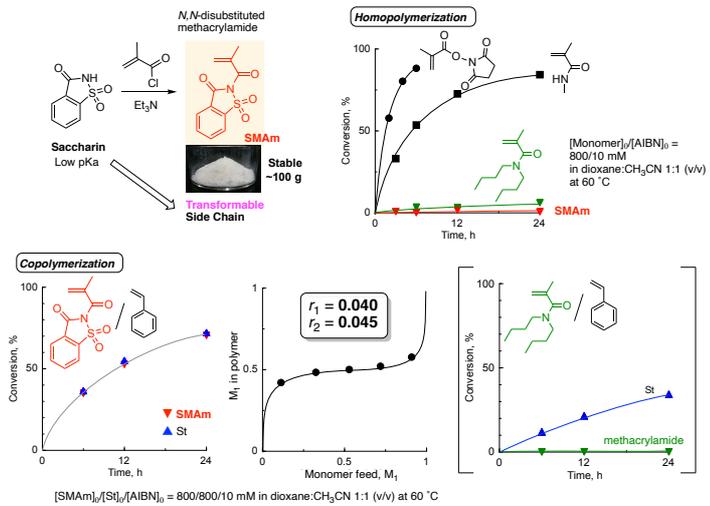


図2. SMAm のラジカル単独重合性とスチレンとの交互共重合特性

ほぼゼロとなったことからこの共重合では交互ポリマーが得られることがわかった。この共重合挙動は二置換メタクリルアミド (ジブチルアクリルアミド) とスチレンの組み合わせでは見られなかったことから SMAm の側鎖の電子求引性効果であることがわかった。重合後のサッカリンアミド側鎖の反応性をモノマーと比較したところ、繰り返し単位のモデル化合物の側鎖はモノマーである SMAm の側鎖に比べて、反応性がとても大きいことがわかった。すなわち、SMAm は空気中でも安定に取り扱えるモノマーであるが、共重合した後、その側鎖はアルコ

シス反応や加水分解反応によって変換され、メタクリレートやメタクリル酸に変換される可能性が示唆された。そこで、重合中に加水分解されることを抑制するために SMAm とスチレンの共重合をモレキュラーシーブス上でを行い、生成するポリマーを取り出すことなく、重合溶液に過剰のアルコールを直接添加することで、加えたアルコール由来のメタクリレートとスチレンの交互共重合体への変換に成功した (図3)。また、様々なアルコールを添加して変換したところ、アルキルメタクリレートとスチレンの 1:1 共重合で得られる統計的共重合体と比べて、SMAm から得られる共重合体はガラス転移温度 (T_g) が小さくなることがわかった。これはメタクリレート、あるいはスチレンの連続シークエンスがなくなり、主鎖が柔らかくなったためと考えられる。なお、スチレンをジエンにしても同様に交互共重合が可能であった。

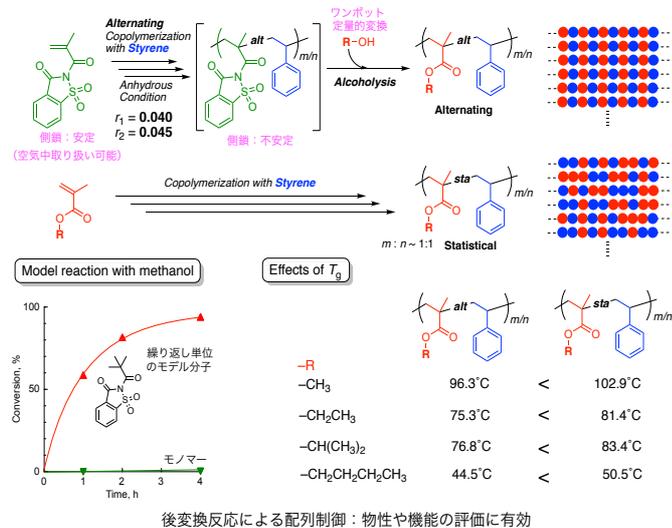


図3. SMAm とスチレンとの交互ラジカル共重合とワンポットアルコールシス変換によるメタクリレート-スチレン交互共重合体のシリーズ合成とそのガラス転移温度

4-3. アクリルアミド交互共重合体の合成

我々はこれまでに切断や変換が可能なスペーサーを有する非対称ジビニルモノマーの選択的環化重合を制御し、重合後に環化繰り返し構造を変換して、汎用モノマーから成る交互共重合体を合成してきた。交互共重合の制御においては、環化重合の制御のみならず、環化後の成長ラジカル種が異なるビニル基と反応する選択性が重要であり、この選択性は対応するモデルモノマーのモノマー反応性比 r_2 がゼロに近いことで評価できる。本研究では電子求引性基であるニトロ基をベンゼン環に有するサリチル酸をスペーサーとして、アクリレートとアクリルアミドから成るジビニルモノマー (AAm-NO₂) を設計した (図4)。この側鎖には2つのエステル基が設

計されており、両者ともニトロ基で活性化されており、アミノリシス反応によって、アクリルアミドと2-ヒドロキシアクリルアミドに変換される。また、アクリレート電子密度はニトロ基の影響で低下しており、そのためかモノマー反応性比 r_2 もゼロに近く選択的な環化重合が可能であることがわかった。しかし、ニトロ基があることでラジカル重合の進行が遅く、生成ポリマーの物性評価や精密重合による合成展開が難しかった。そこで新しいモノマーとして CF_3 基を有するジビニルモノマー (AAm- CF_3) を設計したところ、選択的環化重合が効率よく進行し、精密重合も可能であった。さらにアミノリシス後変換も問題なく制御でき、変換後の ^1H NMR スペクトルは対応するアルキルアクリルアミドと2ヒドロキシエチルアクリルアミドの1:1ランダム共重合体と全く同じ ^1H NMR スペクトルを示した。こうして、様々なアクリルアミド交互共重合体、あるいは交互共重合セグメントを含むブロック共重合体の合成に成功した。ブチルアミン(C4アミン)、ペンチルアミン(C5アミン)で変換して合成したアルキルアクリルアミド-2ヒドロキシエチルアクリルアミドの交互共重合体は、 n -ペンチルアミンで変換したポリマーをのぞいて、低温で水に溶けるが、温度を上げるとある温度で急激に濁る温度応答性挙動を示した(図5)。 n -ペンチルアミンで変換したポリマーは水に不溶であり、温度を変えても溶解性は変化しなかった。温度応答性における曇点はアルキル基の構造によって20-40°Cにわたって変化した。また、一部のアルキルアミンについては、対応する1:1統計的ランダム共重合体も合成し、同様に温度応答性挙動を調べたところ、明らかに鈍い温度範囲にわたって温度応答性を示した。これは組成分布があるために、親水性/疎水性にばらつきがあるためと考えられる。さらに光触媒を使った可逆的付加開裂連鎖移動ラジカル重合(PET-RAFT重合)を用いて、ホモポリマー(ポリ N-イソプロピルアクリルアミド)と交互共重合体(シクロヘキシルアクリルアミドと2-ヒドロキシエチルアクリルアミドの交互共重合体)のブロック共重合体の合成にも成功した(図6)。この3元配列制御共重合体は、対応するホモポリマーとランダム共重合体のブロック共重合体、3元ランダム共重合体とは全く異なる温度応答性挙動を示すことを明らかにした。配列制御を3元系に拡張することで、さらに配列制御の特徴が現れたと考えられる。

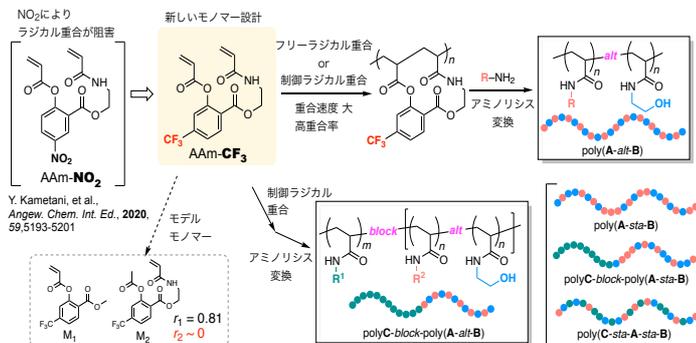


図 4. AAm- CF_3 の選択的環化重合とワンポットアミノリシス変換によるアクリルアミド交互共重合体の合成と制御ラジカル重合への展開

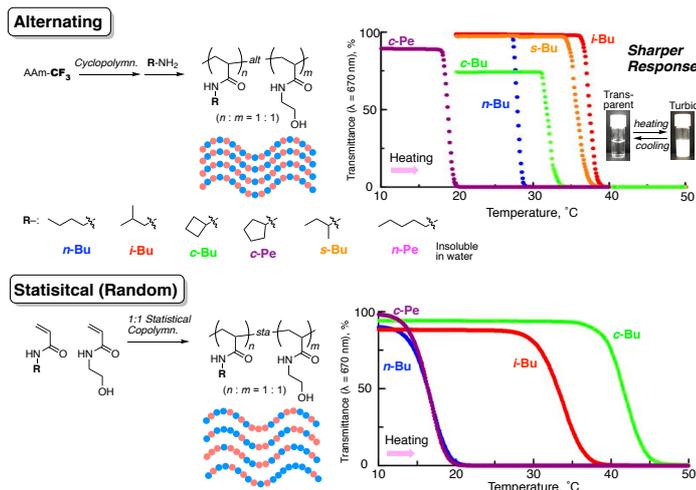


図 5. AAm- CF_3 の選択的環化重合とワンポットアミノリシス変換によるアクリルアミド交互共重合体の合成と制御ラジカル重合への展開

低温で水に溶けるが、温度を上げるとある温度で急激に濁る温度応答性挙動を示した(図5)。 n -ペンチルアミンで変換したポリマーは水に不溶であり、温度を変えても溶解性は変化しなかった。温度応答性における曇点はアルキル基の構造によって20-40°Cにわたって変化した。また、一部のアルキルアミンについては、対応する1:1統計的ランダム共重合体も合成し、同様に温度応答性挙動を調べたところ、明らかに鈍い温度範囲にわたって温度応答性を示した。これは組成分布があるために、親水性/疎水性にばらつきがあるためと考えられる。さらに光触媒を使った可逆的付加開裂連鎖移動ラジカル重合(PET-RAFT重合)を用いて、ホモポリマー(ポリ N-イソプロピルアクリルアミド)と交互共重合体(シクロヘキシルアクリルアミドと2-ヒドロキシエチルアクリルアミドの交互共重合体)のブロック共重合体の合成にも成功した

(図6)。この3元配列制御共重合体は、対応するホモポリマーとランダム共重合体のブロック共重合体、3元ランダム共重合体とは全く異なる温度応答性挙動を示すことを明らかにした。配列制御を3元系に拡張することで、さらに配列制御の特徴が現れたと考えられる。

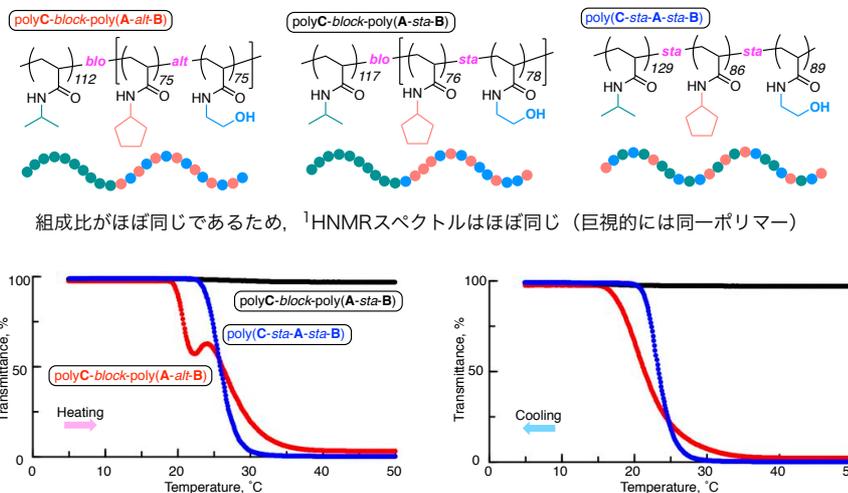


図 6. 3つのアクリルアミドから成るホモポリマーと交互共重合のブロック共重合体の配列特異的温度応答性挙動

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計12件（うち査読付論文 12件 / うち国際共著 2件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kametani Yuki, Ouchi Makoto	4. 巻 11
2. 論文標題 Saccharin-pendant methacrylamide as a unique monomer in radical copolymerization: peculiar alternating copolymerization with styrene	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 6505 ~ 6511
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0PY01079K	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 Daito Yuji, Kojima Reina, Kusuyama Naoyuki, Kohsaka Yasuhiro, Ouchi Makoto	4. 巻 12
2. 論文標題 Magnesium bromide (MgBr ₂) as a catalyst for living cationic polymerization and ring-expansion cationic polymerization	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 702 ~ 710
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0PY01584A	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 Makino Hiroshi, Nishikawa Tsuyoshi, Ouchi Makoto	4. 巻 9
2. 論文標題 Elucidating Monomer Character of an Alkenyl Boronate through Radical Copolymerization Leads to Copolymer Synthesis beyond the Limitation of Copolymerizability by Side-Chain Replacement	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Macro Letters	6. 最初と最後の頁 788 ~ 793
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsmacrolett.0c00287	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 Kusuyama Naoyuki, Daito Yuji, Kubota Hiroyuki, Kametani Yuki, Ouchi Makoto	4. 巻 -
2. 論文標題 Construction of ring-based architectures via ring-expansion cationic polymerization and post-polymerization modification: design of cyclic initiators from divinyl ether and dicarboxylic acid	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1PY00209K	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 Kametani Yuki、Tournilhac Francois、Sawamoto Mitsuo、Ouchi Makoto	4. 巻 59
2. 論文標題 Unprecedented Sequence Control and Sequence Driven Properties in a Series of AB Alternating Copolymers Consisting Solely of Acrylamide Units	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 5193 ~ 5201
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201915075	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 該当する

1. 著者名 Oh Dongyoung、Furuya Yousuke、Ouchi Makoto	4. 巻 52
2. 論文標題 Unusual Radical Copolymerization of Suprabulky Methacrylate with N-Hydroxysuccinimide Acrylate: Facile Syntheses of Alternating-Rich Copolymers of Methacrylic Acid and N-Alkyl Acrylamide	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 8577 ~ 8586
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.9b01807	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 Nishimori Kana、Cazares-Cortes Esther、Guigner Jean-Michel、Tournilhac Francois、Ouchi Makoto	4. 巻 10
2. 論文標題 Physical gelation of AB-alternating copolymers made of vinyl phenol and maleimide units: cooperation between precisely incorporated phenol and long alkyl pendant groups	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 2327 ~ 2336
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9PY00329K	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 該当する

1. 著者名 Nishimori Kana、Ouchi Makoto	4. 巻 52
2. 論文標題 Design of a maleimide monomer to achieve precise sequence control and functionalization for an alternating copolymer with vinylphenol	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-020-0326-9	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 Yuki Kametani, Mitsuo Sawamoto, Makoto Ouchi	4. 巻 57
2. 論文標題 Control of the Alternating Sequence for N Isopropylacrylamide (NIPAM) and Methacrylic Acid Units in a Copolymer by Cyclopolymerization and Transformation of the Cyclopendant Group	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 10905-10909
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201805049	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 Dongyoung Oh, Mitsuo Sawamoto, Makoto Ouchi	4. 巻 10
2. 論文標題 Precise control of single unit monomer radical addition with a bulky tertiary methacrylate monomer toward sequence-defined oligo- or poly(methacrylate)s via the iterative process	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 1998-2003
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9PY00096H	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 Ouchi Makoto, Sawamoto Mitsuo	4. 巻 50
2. 論文標題 Sequence-controlled polymers via reversible-deactivation radical polymerization	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 83 ~ 94
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/pj.2017.66	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 Shibata Kentaro, Kametani Yuki, Daito Yuji, Ouchi Makoto	4. 巻 -
2. 論文標題 Homopolymer- <i>block</i> -Alternating Copolymers Composed of Acrylamide Units: Design of Transformable Divinyl Monomers and Sequence-Specific Thermoresponsive Properties	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.2c02836	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28件（うち招待講演 12件 / うち国際学会 11件）

1. 発表者名 亀谷 優樹, 呉 東泳, 古谷 洋介, 柴田 健太郎, 大内 誠
2. 発表標題 ラジカル重合による 配列制御の実現と配列機能創出
3. 学会等名 第69回高分子討論会（オンライン発表）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 亀谷 優樹, 大内 誠
2. 発表標題 変換型ジビニルモノマーの環化重合による多様な配列制御高分子の合成
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会（発表中止, 発表実績有）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 亀谷 優樹, 大内 誠
2. 発表標題 サッカリンメタクリルアミドの特殊なラジカル重合性と配列制御鍵モノマーとしての展開
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会（発表中止, 発表実績有）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 柴田 健太郎, 大東 侑司, 亀谷 優樹, 大内 誠
2. 発表標題 アクリルアミドのみから成る交互共重合体の効率的合成と交互配列機能の創出
3. 学会等名 第66回高分子研究発表会（神戸）（発表中止, 紙面開催）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 柴田 健太郎, 亀谷 優樹, 大内 誠
2. 発表標題 変換性ジビニルモノマーの選択的環化重合制御による交互配列ポリアクリルアミドの合成と交互配列機能の創出
3. 学会等名 第69回高分子討論会 (オンライン発表)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 古谷 洋介, 大内 誠
2. 発表標題 かさ高さと電子密度による交互配列制御: かさ高い変換性モノマー設計
3. 学会等名 第69回高分子討論会 (オンライン発表)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 楠山 直征, 大内 誠
2. 発表標題 多官能性環状開始剤によるビニルエーテルの環拡大カチオン重合
3. 学会等名 第69回高分子討論会 (オンライン発表)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 亀谷 優樹, 大内 誠
2. 発表標題 アクリルアミドのみから成る交互配列制御ポリマーの合成と側鎖配列特性
3. 学会等名 第152回ポパール会 (京都) (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Makoto Ouchi
2. 発表標題 Precise Syntheses of Copolymers with Controlled Sequence and Topology toward Unique Self-Assembly
3. 学会等名 The 36th International Conference of Photopolymer Science and Technology (ICPTS-36) (Chiba, Japan) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Makoto Ouchi
2. 発表標題 Sequence-Controlled Vinyl Polymers
3. 学会等名 The 1st International Symposium on Hybrid Catalysis for Enabling Molecular Synthesis on Demand (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuki Kametani and Makoto Ouchi
2. 発表標題 Alternating sequence copolymer consisting solely of acrylamide units: Strategic monomer design and sequence driven properties
3. 学会等名 ACS Fall 2019 National Meeting & Expo (San Diego, USA) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 亀谷 優樹, 大内 誠
2. 発表標題 配列制御ポリマーが示す温度応答性機能
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会 (大阪)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 亀谷 優樹, 大内 誠
2. 発表標題 変換可能モノマーの合理的分子設計による機能性配列制御ポリマーの合成
3. 学会等名 第68回高分子討論会 (福井)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 古谷 洋介, 呉 東泳, 西川 剛, 大内 誠
2. 発表標題 かさ高さと電子密度による交互共重合制御と側鎖変換による配列触媒機能の創出
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 古谷 洋介, 呉 東泳, 西川 剛, 大内 誠
2. 発表標題 メタクリル酸-アクリルアミド交互共重合体の合成と配列触媒機能の創出
3. 学会等名 第68回高分子討論会 (福井)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Makoto Ouchi
2. 発表標題 Syntheses of Alternating Copolymers: Functions Specific to the Sequence
3. 学会等名 The 13th International Symposium on Ionic Polymerization (IP 2019) (Beijing, China) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大内 誠
2. 発表標題 合理的分子設計による モノマー配列と環拡大重合の精密制御
3. 学会等名 高分子学会 第65回高分子年次大会（名古屋）（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Makoto Ouchi
2. 発表標題 Sequence-Controlled Polymers via Chain-Growth Polymerization
3. 学会等名 FBPOL 2018 - 5th French Brazilian Meeting on Polymers (Florianopolis, Brazil)（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Makoto Ouchi
2. 発表標題 Rational Molecular Design toward Control of Monomer Sequence and Cyclic Topology for Vinyl Polymers
3. 学会等名 MACRO 18 (Cairns, Australia)（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yuki Kametani, Takaya Terashima, Makoto Ouchi
2. 発表標題 Alternating Sequence Control of NIPAM and Methacrylic acid via Selective Cyclopolymerization and Side-Chain Transformation
3. 学会等名 IPC 2018 The 12th SPSJ International Polymer Conference (Hiroshima)（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shinsuke Segawa, Yuki Kametani, Takaya Terashima, and Makoto Ouchi
2. 発表標題 Control of Alternating Sequence for Amino Acid Pendant Unit via Selective Cyclopolymerization
3. 学会等名 1st G' L'owing Polymer Symposium in KANTO (Tokyo) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 西森 加奈, 寺島 崇矢, 大内 誠
2. 発表標題 精密交互ラジカル共重合: 交互配列に基づく集合構造制御と機能創出
3. 学会等名 高分子学会 第27回ポリマー材料フォーラム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Makoto Ouchi
2. 発表標題 Hemiacetal Ester Bond in Precision Polymerization: Ring-Expansion Cationic Polymerization and Sequence-Controlled Polymer
3. 学会等名 International Symposium on Ionic Polymerization (IP2017) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 大内 誠
2. 発表標題 共重合体の精密構造制御: 側鎖配列と主鎖形態の制御に向けて
3. 学会等名 技術情報協会セミナー
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Makoto Ouchi
2. 発表標題 Rational Design for Syntheses of Sequence-Controlled Polymers and the Sequence-Oriented Functions
3. 学会等名 The 48th World Polymer Congress IUPAC-MACRO2020+ (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大内 誠
2. 発表標題 高分子のオンデマンド精密合成：配列制御による配列機能の創出
3. 学会等名 第30回ポリマー材料フォーラム (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大内 誠
2. 発表標題 汎用モノマー配列が制御された共重合体の精密合成と配列に基づく物性評価
3. 学会等名 第100回千葉地域活動高分子研究交流講演会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Makoto Ouchi
2. 発表標題 Strategic Syntheses of Sequence-Controlled Vinyl Polymers and the Sequence-Oriented Functions
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

研究室ホームページ
<http://www.living.polym.kyoto-u.ac.jp/index.html>
研究室ホームページ
<http://www.living.polym.kyoto-u.ac.jp>
論文がPaper of the monthに選出
<https://blogs.rsc.org/py/2019/05/02/>
プレスリリース
http://www.kyoto-u.ac.jp/ja/research/research_results/2019/200114_3.html
所属研究室のHP
<http://www.living.polym.kyoto-u.ac.jp>
学会発表で学生（亀谷優樹）がポスター賞を受賞
<http://main.spsj.or.jp/ipc2018/awardwinners.htm>
学会発表で学生（西森加奈）がポスター賞を受賞
<http://www.spsj.or.jp/pmf.html>
学会発表で学生（清川慎介）がポスター賞を受賞
<https://sites.google.com/nano-imaging.org/gpsk2018/program?authuser=0>
所属する研究室のホームページ
<http://www.living.polym.kyoto-u.ac.jp>

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