

令和 6 年 6 月 17 日現在

機関番号：14401  
研究種目：基盤研究(C)（一般）  
研究期間：2021～2023  
課題番号：21K05168  
研究課題名（和文）立体構造/シーケンス/分子量の複数制御型重合：分解性を有する機能性高分子の合成  
  
研究課題名（英文）Multiple controlled polymerization of stereoregularity/sequence/molecular weight: synthesis of functional polymers with degradability  
  
研究代表者  
青島 貞人 (Aoshima, Sadahito)  
  
大阪大学・大学院理学研究科・教授  
  
研究者番号：50183728  
  
交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：近年リビング重合により多数の機能性高分子材料が創成されているが、生体高分子とは構造の緻密さや組織化においてまだ隔たりが大きい。本研究では、立体構造/シーケンス/分子量・リビング性の複数が同時に制御された重合系の開拓、高機能温度応答性ポリマーの合成、選択的分解性を有するポリマーの精密合成を行い、最終的には機能性および分解性を併せ持つ次世代型新材料を創成した。具体的には、立体的異性ブロックポリマー、分解性ポリスチレン類、ワンポット法でのABC型定序配列ポリマー、多様な温度応答性ポリマーなどを精密合成するとともに、光照射によるメタルフリー重合系の超加速や高度な構造制御による分解法的设计も行った。

#### 研究成果の学術的意義や社会的意義

生体高分子を目標にし、立体構造やシーケンスの制御などの検討を、ポリマーの分子量や形態の制御が可能なリビング重合と様々な重合との融合で行った。さらに生体系では、機能をつかさどるのは刺激応答性部位であり、高分子の切断も重要な役割を果たしている。そこでこれらを合成高分子で実現させるため、多くの相互作用を開拓しその官能基や機能部位が協調して働けるよう検討した。これらは学術的に大きな意義がある。そして、カチオン重合を用いてポリマーの合成/刺激応答性/分解性をデザインし直して創成した各種機能性ポリマーは、社会的にも次世代型刺激応答材料として大きな意義があると考えられる。

研究成果の概要（英文）：Although many functional materials have been created by living polymerization in recent years, there is still a large gap with biopolymers in terms of structural fineness and organization. In this study, (i) polymerization systems in which stereostructure, sequence, and molecular weight are controlled simultaneously, (ii) precisely synthesized highly functional thermoresponsive polymers, (iii) polymers programmed for selective degradation, were created. Finally, new next-generation materials with both functionality and degradability were produced. Specifically, stereospecific block polymers, degradable polystyrenes, ABC-type ordered-sequence polymers, and new temperature-responsive polymers were precisely synthesized. Furthermore, the super-acceleration of metal-free polymerization systems by light irradiation and the design of various degradation methods with advanced structural control were also carried out.

研究分野：高分子合成

キーワード：カチオン重合 リビング重合 立体構造/シーケンス/分子量の複数制御型重合 分解性ポリマー 刺激応答性ポリマー 分解性ポリスチレン類 ステレオブロックポリマー 次世代型刺激応答材料

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。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

## 1. 研究開始当初の背景

リビング重合が多く種の重合系で可能になり、多彩な機能性材料が創成されるようになったが、未到達の問題としては、(i) 立体構造、シーケンス、分子量 (分布) の各要素が制御されても、その複数を兼ね備えた重合系に限られる、(ii) 一種類の刺激応答だけでなく、複数の動的な応答をする刺激応答性ポリマーの合成が困難、(iii) 酵素によるタンパク質の分解のように、選択的かつ多様な分解性を有するポリマーの設計指針が無いことであった。

一方著者らは、カチオン重合で挑戦的課題であった立体特異性重合、メタルフリー重合系も見いだした。また、刺激応答性を有するリビングポリマーの有用性・可能性を明らかにし、高感度温度応答性ポリマーやそのブロック・星型ポリマーを合成していた。

## 2. 研究の目的

特異な刺激応答性・分解性を有する機能性ポリマーを精密合成する新しい重合系を、下記の**テーマ I~III**に従い開拓する。**テーマ I**: 新重合法として、立体構造 / シーケンス / 分子量 (リビング性)の複数が制御された重合系の開拓、**テーマ II**: 新しい刺激や相互作用の探索による高機能刺激応答性ポリマーの創成、**テーマ III**: 選択的な分解・切断部位の導入による、プログラムされたポリマーの合成法の確立を行う。さらに **テーマ I~III**の融合により、切断や分解が可能で各官能基や機能部位が組織的に働く次世代型刺激応答材料を創成する。

## 3. 研究の方法

**テーマ I 緻密な構造制御が可能な重合法の探索**: 芳香環を有するモノマーや種々のビニルエーテル(VE)のリビング型立体特異性重合を開拓した。配位子や重合条件の検討により高立体特異性型リビング重合を確立し、ステレオブロック重合にも挑戦した。ヨードニウム塩系重合に光照射して超高速化することで、超高速光リビング重合へ進化させた。

**テーマ II 高度にポリマー構造や機能が設計された刺激応答性ポリマーの創成**: イオン液体型側鎖を有するポリマーを種々のカルボン酸などと錯形成させることにより、UCST 型相分離及び LCST 型の温度応答性を見いだした。特に、**テーマ I**のリビング重合法を用いて、シーケンスや形が制御された、多様な刺激応答性セグメントを有するポリマーを精密合成した。

**テーマ III 選択的で多様なポリマー切断・分解法の確立**: シリルアセタールを主鎖に多数有するポリマーを合成し、脱シリル化をトリガーとする温和で多様なポリマー切断を行った。また、ジアルデヒドや環状アセタールをモノマーに用いて選択的切断 / 分解する最適条件を探索し、新設計を進めた。さらに、それらの分解の多様性を増大させた。

## 4. 研究成果

### <テーマ I 緻密な構造制御が可能な重合法の探索>

**(I-1) 立体構造 + 分子量の制御：TADDOL/TiCl<sub>4</sub> 開始剤系による VE のカチオン重合における立体特異性と分子量の同時制御** *N*-ビニルカルバゾール誘導体の立体特異性リビングカチオン重合を用いて、ステレオブロックポリマーや立体制御されたブロックポリマーを数種合成した。また反応機構の検討結果に基づき、芳香環を有する VE 類の立体特異性重合も試みた。

一方、酒石酸から誘導されるTADDOLとTiCl<sub>4</sub>を組み合わせた開始剤系を用いた立体特異性カチオン重合において、アリール置換基の効果を調べ、ポリ(イソブチルVE)の立体規則性と分子量を同時に制御するシステムを開発した。置換基を設計することにより、0°C と -78°C で比較的高いメソ値と狭い分子量分布を持つポリマーが得られるようになった。

**(I-2) シークエンス + 分子量の制御：スチレン類とアルデヒドのカチオン共重合による分解性ポリスチレン類の合成** 従来の VE 類とアルデヒド類のリビング交互カチオン重合に加えて、新しくスチレン類とベンズアルデヒドとのカチオン共重合に関する研究が進んだ。最適条件ではリビング「交互」カチオン重合が進行するようになり、主鎖に第二級ベンジルエーテル構造が生成し、酸によって低分子まで分解された。この結果、分解性ポリスチレン類の合成が初めて可能になった。具体的には、まず多数のスチレン類を検討した結果、ほとんどの場合、単独ポリマー、オリゴマー、環状三量体が生成したが、*p*-アルキルスチレンを用いた場合、制御重合が進行し交互性の高い共重合体が得られた。また生成ポリマーは、トリフルオロ酢酸との反応により分子量数百まで選択的に分解された。

**配列組み込みモノマーの合成と ABC 型定序配列ポリマーのワンポット合成** 2種のモノマーを原料とする環状アセタールの選択的な合成反応を設計し、さらに生成した配列組み込みモノマーをビニルモノマーと交互共重合させるワンポットでの配列制御重合法を開発した。具体的には、オキシランとカルボニル化合物の環化二量化反応により配列組み込み環状アセタールを系中で選択的に合成し、ここに続けて VE を添加し交互共重合を進行させた。生成したポリマーは分子量、末端構造、分子配列が制御されていた。さらに、他の組み合わせの重合法として、アルコールと環状エノールエーテルからの配列組み込みモノマー合成と、続く VE とのリビング交互共重合も達成された。また、ABC 型配列や統計的配列などの配列の違いがポリマーの熱的性質に影響を及ぼすことも示された。

ビニルエステル類の交互カチオン共重合及び糖由来環状のビニル付加・開環カチオン共重合も行った。

**(I-3) 特異なリビング重合系の開発：メタルフリー重合系の光照射による超加速** 以前、ジアリールヨードニウム塩を有機ルイス酸として用いた VE のメタルフリー型リビングカチオン重合系を開発した。この重合中に光を照射すると、リビング性を保ったまま重合が数百倍も超加速された。この系の反応機構を考察するとともに、種々の官能基を有する VE や低カチオン重合性のスチレン類の光照射による高速制御重合を検討した。

光開始によるリビング配列制御カチオン三元共重合 これまで困難とされてきたオキシランの開環リビング重合系として、適切な塩基性の環状エーテルを添加物として用いてドーマント種を生成させることにより、シクロヘキセンオキシドのリビングカチオン重合系を設計し、重合機構についても調べた。

さらに、そのオキシランのリビングカチオン重合系とジアリールヨードニウム塩光開始剤を、以前報告したVE・オキシラン・ケトンの配列制御カチオン三元共重合系に組み合わせることにより、光開始により分子量とモノマー配列を同時に制御する重合が可能になった。特長としては、長寿命生長種の生成を伴う重合が進行し、ABC型周期に近いモノマー配列のポリマーも生成するようになった。

アルコキシフタリドやジオキサランを用いた選択的かつ特異的な共重合 単独カチオン重合性を示さない環状ヘミアセタールエステル構造を有する 3-アルコキシフタリドや 1,3-ジオキサラン-4-オンを用いた共重合を検討した。その結果、前者の系からはオキシランとの共重合や VE を加えた系でモノマーの繋がる順番が一方方向に制御された三元共重合が可能になった。後者の環状アセタールとの共重合では、従来の機構とは異なる活性化モノマー機構やアセタール交換反応を伴う交差生長反応で共重合することがわかった。

## <テーマ II 高度にポリマー構造や機能が設計された刺激応答性ポリマーの創成>

(II-1) 新しい刺激応答や相互作用の探索: 高機能温度応答性ポリマーの精密合成としては、イオン液体型側鎖を有するリビングポリマーの研究が進み、対アニオンを変えることで水への溶解性と温度応答性を大きく変化させることができた。具体的には、イミダゾリウム塩部位を含む高分子イオン液体の対アニオンとしてカルボン酸アニオンに注目した。脂肪族カルボン酸アニオンのアルキル鎖長を変えることで親水性と疎水性のバランスを調整し、水中での LCST 型温度応答性を示すことを見いだした。また、芳香環をカルボン酸アニオンに組み込むことにより、水中で脂肪族とは逆の UCST 型温度応答性が示すことがわかった。

さらに、温度応答性ポリマーのリチウム電解質におけるポリマー構造とイオン伝導度や誘電率との関係を検討したり、温度応答性ブロックポリマーと無機化合物との相互作用の違いを利用したリング状シリカナノ粒子の生成も行った。

(II-2) 高度な制御による刺激応答性発現法の検討: 多官能性開始剤を用いたリビングカチオン重合による温度応答性ポリマーの合成 カリックスアレーンから合成した四官能性・八官能性開始剤や、数十個の開始点をもつグラフトポリマー型マクロ開始剤を用いたリビングカチオン重合により、多分岐型ポリ VE の合成を検討した。適切に設計された条件下、開始点からリビング重合が進行し、長さの揃った多数の分岐鎖をもつポリマーが得られた。水中で温度応答性を示す VE を用いた場合には、分岐数によって異なる応答挙動を示すことがわかった。

温度変化による配列構造の制御 環状アセタールと環状エステルのカチオン開環共重合において、様々な配列を有する共重合体の合成法を設計した。モノマーとして 2-メチルジオ

キセパンとバレロラクトン (VL)、触媒に  $\text{EtSO}_3\text{H}$  を用いて重合を行い、種々の配列をもつ共重合体を得た。ポリマー構造を詳細に調べると、重合中にアセタールユニットの解重合反応と主鎖組替え反応が進行していることがわかった。そこでこれらの反応の特徴を利用し、重合温度変化による配列制御も設計した。これらを適切な濃度で  $30^\circ\text{C}$  で重合することにより VL 単独連鎖の無いポリマーが得られた。続いてこの系を  $100^\circ\text{C}$  に昇温すると、交互性配列のポリマーへ変換された。また、単独重合性が極めて低く解重合しやすいブチロラクトンを用い環状アセタールと共重合を行い、減圧や温度変化により交互型の配列制御や分解を検討した。特に温度変化による配列制御では、長時間の加熱により交互ポリマーがオリゴマーまで分解し、元の温度に戻すと再び重合する可逆的な挙動を示した。

### <テーマ III 選択的で多様なポリマー切断・分解法の確立>

**(III-1) 温和な条件でのポリマー切断：** ケイ素含有環状アセタールを用いた配列制御型三元共重合体の精密合成と分解 ケイ素含有環状アセタールの 1,3-ジオキサ-2-シラシクロアルカンを 2-クロロエチル VE と共重合を行うと、ジブロックポリマーしか得られなかったが、アルデヒドを加えて三元共重合を試みたところ、3万程度の  $M_n$  を有する ABC 型交互配列に近い共重合体が見いだした。生成した共重合体は Si-O 結合を主鎖に有するため、酸、アルカリ、フッ化物イオンのいずれを用いても低分子まで分解された。

**(III-2) 高度な構造制御による多様な分解法の設計：** o-フタルアルデヒドを用いた、選択的な分解性を有するポリマーの合成 選択的な分解がプログラムされたポリマーの合成として、二官能性芳香族アルデヒドの o-フタルアルデヒドに着目し、その環状生長カチオンの小さな立体障害と高い重合活性を生かした新しい共重合系を構築した。まず、モノマーの構造や反応性が o-フタルアルデヒドとの共重合挙動に及ぼす影響について系統的に調べ、リビング重合、配列制御、多様なモノマーを用いた分解性共重合体の合成が可能であることを示した。さらに新規モノマーとして、脂肪族アルデヒドとアルコールの組み合わせにより様々なかさ高いエノールエーテルの設計を行い、従来重合の報告例が無かった多くのかさ高い分解性ポリマーを合成できた。

環状三量化反応を基盤とした配列制御された分解性ポリマーの合成 以前の VE とアルデヒドのカチオン交互共重合において、副反応として環状三量化反応を見いだした。そこでこの副反応を基盤として、特異な主鎖構造を有する分解性ポリマーの新規合成法を構築した。まず、環状三量化反応によって配列組み込み型モノマーを選択的に合成し、これを用いた重合により 2 種類の置換基が環状アセタール上に交互に配列した ABAC 型周期配列ポリ環状アセタールを合成した。また、この環状三量体をモノマーとして用いたビニル付加・開環同時カチオン共重合を行い、83% が ABCC 型周期配列に制御されたポリマーが合成できた。いずれのポリマーも酸性条件下で容易に分解することができることがわかった。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計24件（うち査読付論文 24件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Naito T.; Kanazawa, A.; Aoshima, S.	4. 巻 13
2. 論文標題 Tandem Polymerization Consisting of Cyclotrimerization and Tishchenko Reaction: Synthesis of Acid- and Alkali-Degradable Polymers with Cyclic Acetal and Ester Structures in the Main Chain	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 5757-5768
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2PY01038K	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 Nara, T.; Kanazawa, A.; Aoshima, S.	4. 巻 55
2. 論文標題 Alternating-Like Cationic Copolymerization of Styrene Derivatives and Benzaldehyde: Precise Synthesis of Selectively Degradable Copoly(styrenes)	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 6852-6859
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.2c01147	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 Azuma, J.; Kanazawa, A.; Aoshima, S.	4. 巻 55
2. 論文標題 Cationic Polymerizability of Vinyl Acetate: Alternating Copolymerization with 1,3-Dioxolan-4-ones and Branched Copolymer Formation with Cyclic Acetals	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 6110-6119
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.2c00979	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 Hada, R.; Kanazawa, A.; Aoshima, S.	4. 巻 15
2. 論文標題 Degradable Silyl Ether Polymers Synthesized by Sequence-Controlled Cationic Terpolymerization of 1,3-Dioxo-2-silacycloalkanes with Vinyl Ethers and Aldehydes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 5474-5484
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.2c00857	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, H.; Kanazawa, A.; Okumoto, S.; Aoshima, S.	4. 巻 55
2. 論文標題 Role of the Counteranion in the Stereospecific Living Cationic Polymerization of N-Vinylcarbazole and Vinyl Ethers: Mechanistic Investigation and Synthesis of Stereo-Designed Polymers	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 4378-4388
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.2c00090	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, K.; Kanazawa, A.; Aoshima, S.	4. 巻 55
2. 論文標題 Alternating Cationic Copolymerization of Vinyl Ethers and Aryl-Substituted Cyclic Acetals: Structural Investigation of Cyclic Acetals on the Copolymerizability	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 4034-4045
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.2c00354	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 Hayashi, K.; Kanazawa, A.; Aoshima, S.	4. 巻 55
2. 論文標題 Cationic Copolymerization of o-Phthalaldehyde and Vinyl Monomers with Various Substituents on the Vinyl Group or in the Pendant: Effects of the Structure and Reactivity of Vinyl Monomers on Copolymerization Behavior	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 3276-3286
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.2c00470	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, K.; Kanazawa, A.; Aoshima, S.	4. 巻 55
2. 論文標題 ABC-Type Periodic Terpolymer Synthesis by a One-Pot Approach Consisting of Oxirane- and Carbonyl-Derived Cyclic Acetal Generation and Subsequent Living Cationic Alternating Copolymerization with a Vinyl Monomer	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 799 ~ 809
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.1c02468	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 Hayashi, K.; Kanazawa, A.; Aoshima, S.	4. 巻 55
2. 論文標題 Living and Alternating Cationic Copolymerization of o-Phthalaldehyde and Various Bulky Enol Ethers: Elucidation of the "Limit" of Polymerizable Monomers	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 1365 ~ 1375
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.1c02398	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 Kawamura, Y.; Hotta, D.; Kanazawa, A.; Aoshima, S.	4. 巻 54
2. 論文標題 Copolymerizability Evaluation in Cationic Vinyl-Addition and Ring-Opening Copolymerization of Vinyl Ethers and Oxiranes: Effects of Bulkiness and the Number of Substituents Introduced into Oxiranes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 7460 ~ 7468
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.1c01209	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 Inoue, M.; Kanazawa, A.; Aoshima, S.	4. 巻 54
2. 論文標題 Living Cationic Ring-Opening Homo- and Copolymerization of Cyclohexene Oxide by "Dormant" Species Generation Using Cyclic Ethers as Lewis Basic Additives	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 5124 ~ 5135
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pol.20210197	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 59
2. 論文標題 Unzipping and scrambling reaction induced sequence control of copolymer chains via temperature changes during cationic ring opening copolymerization of cyclic acetals and cyclic esters	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Polymer Science	6. 最初と最後の頁 2730 ~ 2741
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pol.20210197	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 Eguchi Yuto, Kanazawa Arihiro, Aoshima Sadahito	4. 巻 57
2. 論文標題 Metal-Free, Photoinitiated Cationic Terpolymerization of Vinyl Ethers, Oxiranes, and Ketones: Simultaneous Control of Monomer Sequence and Molecular Weight by the Formation of Long-Lived Propagating Species	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 3346 ~ 3357
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.4c00179	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, Mishima Yuji, Kanazawa Arihiro, Aoshima Sadahito	4. 巻 15
2. 論文標題 Dual control of stereoregularity and molecular weight in cationic polymerization of vinyl ether by tunable TADDOLs/TiCl <sub>4</sub> initiating systems	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 1062 ~ 1069
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3PY01353G	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 Takebayashi Kana, Kanazawa Arihiro, Aoshima Sadahito	4. 巻 56
2. 論文標題 Cationic ring-opening copolymerization of a cyclic acetal and $\epsilon$ -butyrolactone: monomer sequence transformation and polymerization-depolymerization control by vacuuming or temperature changes	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 309 ~ 317
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-023-00847-9	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 Matsuo Naoki, Ueda Masahiro, Kanazawa Arihiro, Aoshima Sadahito	4. 巻 14
2. 論文標題 Imidazolium-based polymeric ionic liquids with diverse carboxylates: precision synthesis and LCST- and UCST-type thermoresponsivity in water	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 4804 ~ 4808
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3PY00831B	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 Mishima Yuji, Kanazawa Arihiro, Aoshima Sadahito	4. 巻 56
2. 論文標題 Photoinduced Superacceleration of Metal-Free Living Cationic Polymerization Using Diaryliodonium Salts as Organic Lewis Acid Catalysts	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 6941 ~ 6950
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.3c01177	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 Takahashi Rintaro, Yamamoto Kazuki, Sugahara Ryo, Otake Ryusuke, Hayashi Keisuke, Nakamura Jin, Ohtsuki Chikara, Aoshima Sadahito, Sugawara-Narutaki Ayae	4. 巻 39
2. 論文標題 In Situ and Ex Situ Studies of Ring-Like Assembly of Silica Nanoparticles in the Presence of Poly(propylene oxide)-Poly(ethylene oxide) Block Copolymers	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 11379 ~ 11387
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.3c01210	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 Takebayashi Kana, Kanazawa Arihiro, Aoshima Sadahito	4. 巻 56
2. 論文標題 Cationic Ring-Opening Copolymerization of Cyclic Acetals and 1,3-Dioxolan-4-ones via the Activated Monomer Mechanism and Transacetalization Reaction	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 5524 ~ 5533
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.3c00938	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 Pedretti Benjamin J., Zhu Congzhi, Watanabe Hironobu, Aoshima Sadahito, Lynd Nathaniel A.	4. 巻 56
2. 論文標題 Cascade Ring Strain Release Polymerization of Cyclohexene Oxide and Derivatives Using a Mono( $\mu$ -Alkoxo)bis(alkylaluminum) Initiator	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 4884 ~ 4894
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.3c00473	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 Takahashi Yuka, Kanazawa Arihiro, Aoshima Sadahito	4. 巻 56
2. 論文標題 3-Alkoxyphthalides as Nonhomopolymerizable, Highly Reactive Comonomers for ABC Pseudo-Periodic Terpolymers and Degradable Polymers via Cationic Co- and Terpolymerizations with Oxiranes and/or Vinyl Ethers	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 4198 ~ 4207
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.3c00647	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 Naito Tadashi, Kanazawa Arihiro, Aoshima Sadahito	4. 巻 14
2. 論文標題 Alternating cationic copolymerizations of vinyl ethers and sequence-programmed cyclic trimer consisting of one vinyl ether and two aldehydes for ABCC-type periodic terpolymers	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 2829 ~ 2837
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3PY00278K	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 Maruyama Kazuya, Kanazawa Arihiro, Aoshima Sadahito	4. 巻 56
2. 論文標題 Sequence-Controlled Polymer Synthesis Derived from Alcohols, Cyclic Enol Ethers, and Vinyl Ethers: Selective Generation of 2-Alkoxy Cyclic Ethers Followed by Living Cationic Alternating Copolymerization by the One-Pot Process	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 4190 ~ 4197
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.3c00504	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 Naito Tadashi, Kanazawa Arihiro, Aoshima Sadahito	4. 巻 14
2. 論文標題 Two-step degradable ABAC-type periodic poly(cyclic acetal)s synthesized by sequence-programmed monomer formation and subsequent polyaddition based on cyclotrimerization of one vinyl monomer and two aldehydes	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Giant	6. 最初と最後の頁 100159 ~ 100159
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.giant.2023.100159	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 -

[学会発表] 計29件(うち招待講演 3件/うち国際学会 3件)

1. 発表者名 S. Aoshima, A. Kanazawa
2. 発表標題 Precision Synthesis of Various Functional Polymers via Controlled/living Cationic Polymerization
3. 学会等名 14th International Symposium on Ionic Polymerization (IP' 22) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 三島 祐司・金澤 有紘・青島 貞人
2. 発表標題 ジアリールヨードニウム塩を有機ルイス酸触媒として用いたメタルフリーリビングカチオン重合: 光照射によるリビング的高速化の反応機構と適用モノマーの拡大
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 古木 結夢・金澤 有紘・青島 貞人
2. 発表標題 リビングカチオン重合による多官能性化合物を用いた種々の構造を持つ温度応答性ポリマーの合成と水中における温度応答挙動
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 松尾 尚紀・金澤 有紘・青島 貞人
2. 発表標題 温度応答性を示すイオン液体型側鎖含有ビニルエーテルポリマーの精密合成と特異な応答挙動
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 沼尾 彬久・金澤 有紘・青島 貞人
2. 発表標題 酵素によるタンパク質分解機構から着想を得た分解性疎水性高分子の設計と水中での選択的分解系の開発
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 江口 優人・金澤 有紘・青島 貞人
2. 発表標題 ビニルエーテル、オキシラン、ケトンの光開始リビングカチオン配列制御三元共重合に向けた検討
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 甲藤 絢・金澤 有紘・青島 貞人
2. 発表標題 糖由来環状アセタールのカチオン共重合
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 松尾 尚紀・金澤 有紘・青島 貞人
2. 発表標題 温度応答性を示すイオン液体構造を有するビニルエーテルポリマーの精密合成と特異な応答挙動
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 S. Aoshima, A. Kanazawa
2. 発表標題 Synthesis of Well-Defined Functional Polymers via Controlled/Living Cationic Polymerization
3. 学会等名 Pacifichem2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 秦 涼佑, 金澤 有紘, 青島 貞人
2. 発表標題 1,3-ジオキサ-2-シラシクロアルカンとビニルエーテル, 環状エーテル, カルボニルモノマーとの二元・三元カチオン共重合
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 内藤 理, 金澤 有紘, 青島 貞人
2. 発表標題 アルデヒドとビニルエーテルの環状三量化反応を基盤とした新しいタンデム重合と配列制御に向けたカチオン開環共重合
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 奈良 友貴, 金澤 有紘, 青島 貞人
2. 発表標題 ビニルモノマーと共役アルデヒドのカチオン交互共重合: モノマー配列/末端構造の精密制御に向けた主鎖分解性ポリマーの選択的合成
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 三島 祐司, 金澤 有紘, 青島 貞人
2. 発表標題 ジアリールヨードニウム塩を有機ルイス酸触媒として用いたメタルフリーリビングカチオン重合：光照射によるリビング的高速化
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 松尾 尚紀, 金澤 有紘, 青島 貞人
2. 発表標題 イミダゾリウムのカルボン酸塩からなるイオン液体構造を有するビニルエーテルポリマー：精密合成と特異的な温度応答挙動
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 梅基 幹也, 金澤 有紘, 青島 貞人
2. 発表標題 長鎖アルキルビニルエーテルのリビングカチオン重合による温度応答性ブロックポリマーの精密合成および有機溶媒中における温度応答挙動および物理ゲル化
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 林 恵佑, 金澤 有紘, 青島 貞人
2. 発表標題 1,4-二置換エノールエーテルの交互リビングカチオン重合：o-フタルアルデヒド由来の特異的な生長種に基づくかさ高いエノールエーテルとの交互共重合
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 丸山 和也, 金澤 有紘, 青島 貞人
2. 発表標題 ABC型定序配列ポリマー合成: オキシランとアルデヒドの選択的環化二量化による環状アセタール合成とそれに続くビニルモノマーとの制御カチオン交互共重合
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 渡邊 大展, 金澤 有紘, 青島 貞人
2. 発表標題 ビニルエーテル類の立体特異性リビングカチオン重合系の設計
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 浅田 勇弥, 金澤 有紘, 青島 貞人
2. 発表標題 制御カチオン共重合によるポリ乳酸グラフト鎖と温度応答性ポリビニルエーテルからなるグラフトポリマーの精密合成
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 古木 結夢・金澤 有紘・青島 貞人
2. 発表標題 リビングカチオン重合による多官能性開始剤を用いた種々の構造を持つ温度応答性ポリマーの合成と特異な応答挙動
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 沼尾 彬久・金澤 有紘・青島 貞人
2. 発表標題 バイオミメティクスの発想による高分子分解機構の構築：ビニルエーテルとラクチドからなる分解性高分子の精密合成
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 丸山 寧子・松尾 尚紀・金澤 有紘・青島 貞人
2. 発表標題 イミダゾリウムのカルボン酸塩を側鎖に有するビニルエーテルブロックポリマーの精密合成と特異的温度応答挙動
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 斉藤 未久里・奈良 友貴・金澤 有紘・青島 貞人
2. 発表標題 種々のスチレン類と芳香族アルデヒドのカチオン交互共重合および選択的な切断部位を有するスチレン系ポリマーの精密合成
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 江口 優人・金澤 有紘・青島 貞人
2. 発表標題 光開始りピングカチオン配列制御三元共重合系の開発：開始反応、分子量、モノマー配列の同時制御による高分子の精密合成に向けて
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 古木 結夢・金澤 有紘・青島 貞人
2. 発表標題 リビングカチオン重合による多官能性開始剤を用いた多分岐型温度応答性ポリマーの精密合成と特異な応答挙動
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 東島 直己・金澤 有紘・青島 貞人
2. 発表標題 環状ヘミアセタールエステル構造を持つフルフラール由来5-アルコキシ-2(5H)-フラノンのカチオン共重合
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 甲藤 絢・金澤 有紘・青島 貞人
2. 発表標題 糖由来モノマーを用いたポリマー合成：環状アセタールの特徴を活かしたカチオン共重合
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 横川 侑恭・三島 祐司・金澤 有紘・青島 貞人
2. 発表標題 光照射による低反応性スチレン類のカチオン重合の高速化：有機ルイス酸触媒としてジアリアルヨードニウム塩を用いたメタルフリー重合系
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 Sadahito Aoshima, Arihiro Kanazawa
2. 発表標題 Precision synthesis of various functional polymers via controlled/living cationic polymerization
3. 学会等名 The 13th SPSJ International Polymer Conference (IPC2023) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 青島 貞人, 金澤 有紘	4. 発行年 2022年
2. 出版社 朝倉書店	5. 総ページ数 648
3. 書名 高分子材料の事典	

〔産業財産権〕

〔その他〕

大阪大学大学院理学研究科 旧青島研究室HP <a href="https://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/aoshima/">https://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/aoshima/</a>
--

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