

アニュアルレポート 2017

大阪大学
大学院理学研究科
高分子科学専攻

目 次

巻頭言	1
高分子科学専攻の構成	3
研究活動概要	5
高分子合成化学研究室	6
高分子反応化学研究室	8
高分子物理化学研究室	10
高分子精密科学研究室	12
超分子機能化学研究室.....	14
高分子構造科学(高分子固体構造論)研究室	16
高分子集合体科学研究室	18
論文リスト	21
Original Papers	22
Review Articles	26
Books	27
Miscellaneous Publications	28
修士・博士論文題目と修了者の進路	31
修士論文題目	32
博士論文題目	34
平成29年度博士前期・後期課程修了者進路	35

巻頭言

青島貞人前高分子科学専攻長よりバトンを引き継ぎ、平成 29 年度の専攻長を拝命しました。ご承知の通り右も左もわからない状態での専攻長就任でしたが、専攻の教職員および関係の皆様方のご協力のおかげで、なんとか折り返し地点を迎えることができました。この場をお借りして心より深く御礼申し上げます。

平成 29 (2017) 年は、大政奉還から数えて 150 年目の節目の年でした。150 年前の激動の時代には及ばないかもしれませんが、大阪大学にとって 2017 年度は激動の年となりました。そのことは後述することとして、まず高分子科学専攻の 2017 年度を振り返りたいと存じます。

4 月には、博士前期課程と博士後期課程にそれぞれ 30 名、5 名の学生が、そして、10 月には、英語コース (統合特別理学コース、SISC) の博士後期課程に外国人留学生 3 名が入学し、合計 38 名の新生を迎えました。6 月には、スーパーグローバル大学創成支援事業の一環で、モンリオール大学の Françoise Winnik 先生がクロスアポイントメント制度による特任教授として高分子精密科学研究室に 1 ヶ月間滞在され、SISC およびリーディング大学院カデットプログラムの集中講義をご担当くださいました。さらに 10 月には、学位を 9 月に取得した高分子集合体科学研究室の Yan Li 先生が特任助教として着任され、国際性豊かな専攻となりました。専攻の教員・学生の受賞としては、高島義徳先生の平成 29 年度大阪大学賞 (若手教員部門) の受賞をはじめとして、多くの大学院生が様々な学会でポスター賞や優秀研究発表賞などを受賞し、専攻として高いアクティビティを示すことができました。1 月には、学部 3 年生 32 名が専攻の研究室に配属されました。化学科学生にとって高分子科学専攻の人気は高いものとなっています。3 月には、博士前期課程 24 名と博士後期課程 6 名が無事に修了し学位を取得しました。このように、高分子科学専攻は例年通り研究と教育に精一杯努めてまいりました。高分子科学専攻の 1 年間の活動をアニュアルレポートとしてまとめましたので、是非ご高覧賜りご指導ご鞭撻をいただきますようお願いいたします。

先に述べました通り、平成 29 年度は大阪大学にとって激動の年となりました。極めて遺憾なことに、情報漏洩、個別学力検査における出題ミス、そして大学入試センター試験における監督者の不適切行為などの不祥事がマスコミに大きく取り上げられ、大阪大学の社会的信頼は大きく失墜しました。この難局を乗り切り、信頼を回復するためには、初心、すなわち大阪帝国大学理学部設立当初の目的である「産業振興のための基礎的純正科学の研究」に立ち返り、教職員・学生が一丸となって研究と教育に邁進することが必要であると考えます。その中で、高分子科学専攻は「理工の間に位する鼠色の学科」として中心的な役割を担えるようさらに努力してまいります。今後とも、高分子科学専攻にご支援を賜りますよう平にお願い申し上げます。

(平成 29 年度高分子科学専攻長 橋爪章仁)

最新の情報は高分子科学専攻ホームページ

<http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/graduate/mms/index.html>

をご覧ください。

大阪大学大学院 理学研究科 高分子科学専攻

Department of Macromolecular Science, Graduate School of Science, Osaka University

ホーム > 研究室紹介

専攻概要	→
研究室紹介	→
教員一覧	→
アニュアルレポート	→
入試情報	→
カリキュラム	→
公衆情報	→
高分子研究所	→
内部限定	→

研究室紹介



高分子科学専攻は3つの基幹講座と一つの協力講座からなり、各講座がそれぞれ複数の研究室から構成されています。(図の講座名をクリックすると、概要紹介へジャンプします。)

基幹講座の研究については[アニュアルレポート](#)にも紹介されています。
[こちら](#)も合わせてご覧ください。

高分子科学専攻

検索

高分子科学専攻の構成（平成 29 年度）

○ 高分子合成・反応化学大講座

高分子合成化学研究室

教授 青島貞人

助教 金澤有紘

高分子反応化学研究室

教授 鬼塚清孝

准教授 岡村高明

助教 神林直哉

○ 高分子構造・物性・機能論大講座

高分子物理化学研究室

教授 井上正志

講師 浦川理

助教 片島拓弥

高分子精密科学研究室

教授 橋爪章仁

高分子機能化学研究室

教授 山口浩靖

講師 高島義徳

○ 高分子凝集系科学大講座

高分子構造科学（高分子固体構造論）研究室

教授 今田勝巳

准教授 金子文俊

助教 川口辰也

高分子集合体科学研究室

教授 佐藤尚弘

准教授 寺尾憲

○ 情報高分子大講座（蛋白質研究所）

蛋白質構造形成研究室

教授 後藤祐児

講師 Lee Young-Ho

助教 宗正智

蛋白質結晶学研究室

教授 栗栖源嗣

准教授 田中秀明

超分子構造解析学研究室

教授 中川敦史

准教授 鈴木守

助教 東浦彰史

准教授 山下栄樹

○ 安全衛生管理部

環境安全化学研究室

教授 山本仁

研究活動概要 (2017年度)

各研究室の研究活動

高分子合成化学研究室

<スタッフ> 青島貞人 (教授) 金澤有紘 (助教)

<研究のキーワード>

- (1) 高分子合成 (2) リビングカチオン重合 (3) 刺激応答性ポリマー
(4) ビニル付加・開環同時カチオン共重合 (5) 三元共重合

<平成29年度の主な研究活動概要>

これまで我々は、リビングカチオン重合系の開拓および様々な刺激応答性ポリマーの合成を検討してきた。29年度は、以下の検討などを行った。

(1) 新しい錯体触媒による制御カチオン重合系の検討

新しい錯体触媒によるリビングカチオン重合の確立を目指し、系中での配位子交換反応を介して生成する錯体を触媒に、同時に生成するプロトン酸 (HCl) を開始剤にする重合系を設計した。これまでは、2つのフェノール部位を有する4座シッフ塩基配位子のサルフェン配位子やサレン配位子を用いて、ビニルエーテル (VE) の制御カチオン重合を検討してきた。29年度は、制御カチオン重合に有効な配位子構造を明らかにするために、まず種々の二座配位子を用いて適切な配位子骨格の探索を行い、[N,O]型のフェノキシイミン配位子が本開始剤系に有効に作用することを見出した (図1)。また、置換基効果に基づく触媒構造-触媒機能の相関関係を明らかにするため、種々のN-アリアルフェノキシイミン配位子を用いて置換基が触媒特性に及ぼす影響を検討した。

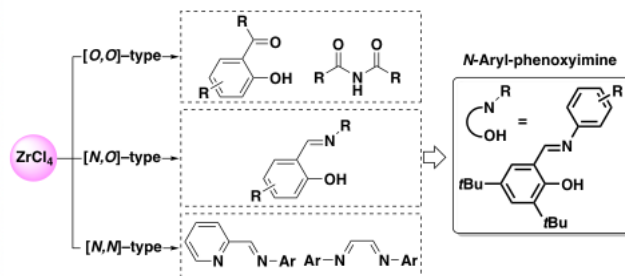


図1. 配位子骨格の探索および本重合系に有効なフェノキシイミン配位子

Hammett プロットを用いて検討したところ、錯体および対アニオンの電子状態が重合挙動やポリマーの立体構造を決定付ける要因の一つであることが示された。

(2) ビニル付加・開環同時カチオン共重合：リビング共重合へ向けて

我々はビニル付加・開環同時カチオン共重合において、モノマー構造や開始剤系を検討することにより、従来は困難であった VE と環状エーテル等のカチオン共重合が進行することを見いだしてきた。29年度は、この共重合をリビング的

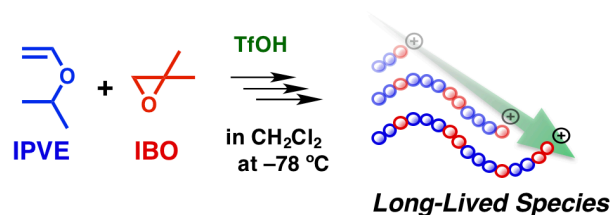


図2. 新しいリビング共重合系の設計

に進行させるため、様々な構造の超強酸を用いた開始剤系で共重合を行い（図2）、最適条件下では長寿命生長種が生成し制御カチオン共重合が進行することを見出した。また、 β 位にメチル基を有するグリシジルエーテルないしエピクロロヒドリンとVEとのビニル付加・開環同時カチオン共重合も検討し、最適な反応性のVEを組み合わせることで、交差生長反応を伴う共重合が可能になった。一方、オキシエチレン鎖を有する β -メチルグリシジルエーテルからは、水中で温度応答性を示すコポリマーも得られた。

(3) UCST型温度応答性ブロックコポリマーの精密合成と低濃度での物理ゲル化

我々は以前、水中でUCST型相分離挙動を示すイオン液体側鎖型ポリマーをリビングカチオン重合を用いて合成した。29年度は、シークエンスやモノマー構造が高度に設計・制御されたUCST型コポリマーを精密に合成するために副反応の解明、抑制の検討を行った。また生成した高分子量体のブロックコポリマー（図3）からは、1 wt%以下という希釈水溶液中での温度応答物理ゲル化挙動が見いだされた。

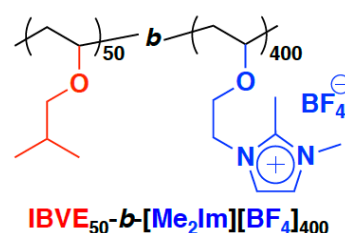


図3. 低濃度で物理ゲル化が可能なブロックコポリマー

(4) VEポリマーをテンプレートにした金ナノ微粒子のリング配列

金属ナノ粒子は、粒子配列の制御により電子物性や光学特性などの特異な性質を示す可能性がある。これまで我々は、温度応答性ジブロックコポリマーをテンプレートに用いることでシリカナノ粒子をリング状に配列できることを見だし、そのシークエンスや鎖長の影響についても検討してきた。29年度はカルボキシ基末端PEG鎖で化学修飾された金ナノ粒子の配列制御を試みたところ、リング状に配列可能なことを見出した（図4）。現在その特性を検討中である。

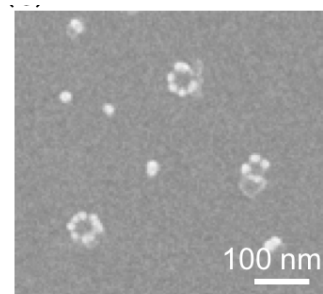


図4. VEポリマーをテンプレートにした金ナノ微粒子のリング状配列

<参考文献>

1. Yokoyama, N.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S. *Macromolecules* **2018**, *51*, 884–894.
2. Seki, Y.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Fujiwara, T.; Aoshima, S. *Macromolecules* **2018**, *51*, 825–835.
3. Miyamae, Y.; Kanazawa, A.; Tamaso, K.; Morino, K.; Ogawa, R.; Aoshima, S. *Polym. Chem.* **2018**, *9*, 404–413.
4. Kanazawa, A.; Aoshima, S. *Macromolecules* **2017**, *50*, 6595–6605.
5. Matsumoto, S.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 7713–7716.

高分子反応化学研究室

<スタッフ> 鬼塚清孝 (教授) 岡村高明 (准教授) 神林直哉 (助教)

<研究のキーワード>

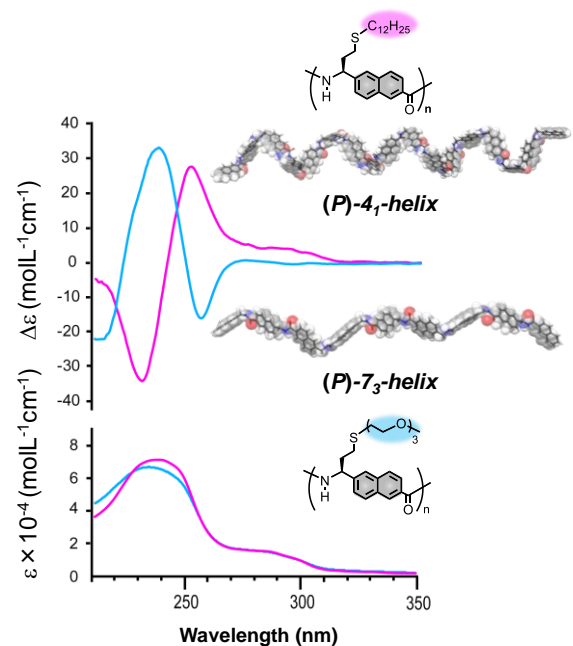
- (1) 高分子錯体 (2) 錯体触媒 (3) 不斉合成 (4) 不斉重合
(5) 非天然型ポリペプチド (6) 金属蛋白質 (7) 酵素モデル (8) 水素結合

<平成29年度の主な研究活動概要>

当研究室では、遷移金属元素を活用した高分子科学を基軸として、新しい高分子合成反応の開拓と機能性高分子の創出に関する研究を行っている。今年度は、面不斉金属錯体触媒を用いた光学活性高分子の合成と機能化、並びに金属酵素モデル錯体の合成と特性についての研究を中心に検討した。

(1) 不斉重合と重合後修飾による非天然型ポリペプチドの合成と二次構造形成

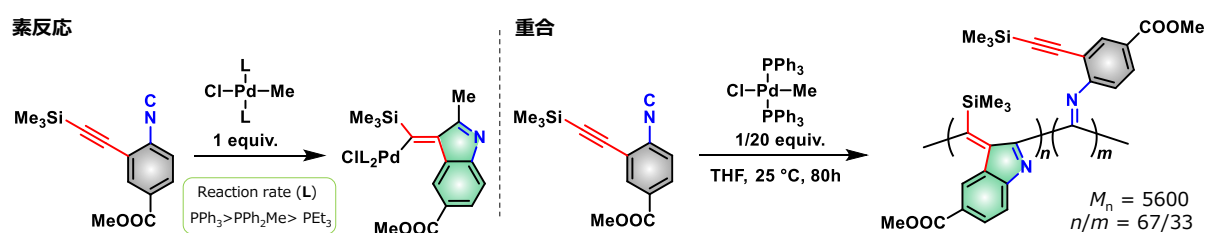
私たちは以前に、不斉重合反応と重合後変換を組み合わせることで、主鎖に *p* フェニレン骨格が導入されたこれまでにない非天然型ポリペプチドの合成し、それらが溶液中で安定な一方向巻の 3_1 らせん構造を形成することを明らかとしている¹。今年度は、以前に報告した方法を基に2,6-ナフチレン骨格を主鎖に有するポリペプチドを合成したところ、側鎖置換基に応じて 7_3 らせんと 4_1 らせん構造のどちらかが選択的に形成されることを各種分光測定および理論計算によって明らかとした。このようならせん構造選択性は低分子量体では見られず、高分子効果によって特定の二次構造が誘起されていると考えられる。



(2) イソシアニドとアルキンの交互挿入反応に基づく新規重合系の開発

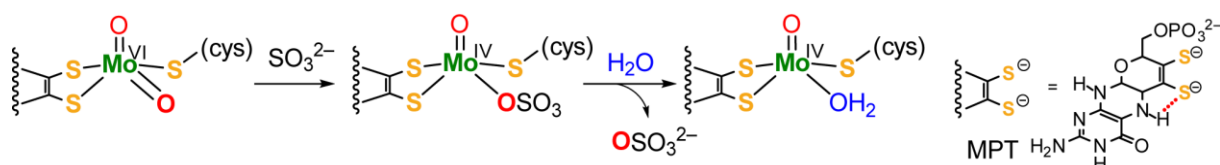
イソシアニド (CN-R) は有機金属錯体を触媒とする重合によりポリイソシアニドを与えることが知られているが²、異種モノマーとの交互共重合例はない。本研究では、イソシアニドとアルキン部位を同一分子内に持つ分子を設計し、モノマーとして用いることで、イソシアニドと不飽和炭化水素の交互反応に基づく重合に初めて成功した³。素反応であるパラジウム-炭素間へのイソシアニドとアルキンの交互挿入反応が速やかに進行するトリフェニルホスフィンパラジウム錯体を重合触媒に用い重合を行った所、ポリマーの生成を確認した。得られたポリマーの赤外吸収スペクトル測定の結果 67%の割合でイソシアニドとアルキンの分子内交互挿入反応に基づくが進

行していることが明らかとなった。

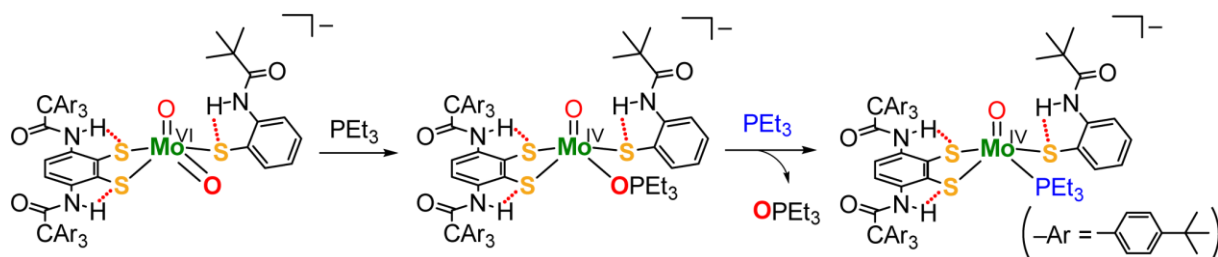


(3) 嵩高い疎水基と水素結合を有する亜硫酸オキシダーゼモデルの合成と反応性

これまでモリブドプテリン (MPT) を2つ有するモリブデン・タングステン酵素モデルについて系統的に研究を行ってきた⁴。MPT を1つ有する亜硫酸オキシダーゼ (SO、下図は活性部位の模式図) の構造モデル錯体は報告されているが、基質との反応性や低濃度で基質を取り込むことで高い酵素活性を達成する機構について言及された例はない。SO の酸化型(Mo^{VI})は亜硫酸イオン(SO_3^{2-})を硫酸イオン(SO_4^{2-})へと酸化して還元型(Mo^{IV})となると提唱されているが、配位した生成物は速やかに系中の水と置換し、酵素-基質複合体 (ES) に相当する中間体を直接観測する事は困難である。



そこで、嵩高い疎水基で金属中心を覆い非極性溶媒に可溶化する事で生成物の解離を抑制できるモデル錯体 (下図) を合成し、ES の安定化への分子内水素結合の寄与について調べた。PEt₃ を基質として用いたところ、生成物として OPEt₃ が生じ、Mo^{VI} は Mo^{IV} へと還元された。OPEt₃ の配位は非常に弱く、1 当量の基質を加えた場合でも、系中の PEt₃ と速やかに置換され、残念ながら中間体の単離には至らなかったが、モデル錯体の構造解析により、水素結合が ES の安定化に寄与している事が示唆された。



<参考文献>

1. Ishido, Y.; Kanbayashi, N.; Okamura, T.; Onitsuka, K. *Macromolecules* **2017**, *50*, 5301-5307.
2. Kanbayashi, N.; Tokuhara, S.; Sekine, T.; Kataoka, Y.; Okamura, T.; Onitsuka, K. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2018**, *56*, 496-504.
3. Kataoka, Y.; Kanbayashi, N.; Okamura, T.; Onitsuka, K. *Polym. Chem.*, **2018**, in press DOI: 10.1039/C8PY00381E
4. Okamura, T.; Omi, Y.; Onitsuka, K. *Inorg. Chim. Acta* **2017**, *467*, 379-384.

高分子物理化学研究室

<スタッフ> 井上 正志 (教授) 浦川 理 (講師) 片島 拓弥 (助教)

<研究のキーワード>

- (1) 補強効果 (2) 応力光学則 (3) 複合材料
(4) 広帯域誘電緩和 (5) 階層性ダイナミクス (6) β 緩和

<平成29年度の主な研究活動概要>

当研究室では、粘弾性測定、流動光学測定、誘電分散測定などを活用し、高分子などのソフトマターの物性とダイナミクスについて検討している。平成29年度は、(1) シリカナノ粒子充填ゴムの補強効果、(2) 高分子ダイナミクスの階層性に関する研究を行った。

(1) シリカナノ粒子充填ゴムの補強効果に関する研究

ゴムは柔らかい弾性材料として利用されるが、通常カーボンブラック、シリカ微粒子によって補強される。ゴムの補強強化に関する研究の歴史は古く、補強効果の起源をゴム相へのひずみの集中であるとする意見が広く流布しており、こうした解釈を支持する実験も多い。我々は、シリカナノ粒子補強 SBR において、SBR とシリカ粒子 (直径 16nm) の屈折率を一致させて透明なゴムを作成し、粘弾性と複屈折の同時測定を行った。シリカナノ粒子の応力光学係数は小さいので、複屈折測定はゴム相の配向 (応力) のみを検出することができる。本研究はゴム相の平均応力を観測した最初の研究事例である。測定結果は、シリカ微粒子の表面に 2nm のガラス化した高分子を想定すると、補強効果は等価物介在理論 (Eshelby/Mori-Tanaka 理論) 理論で説明できた。この結果は、補強効果はゴム相へのひずみの集中が主ではないことを示すものである。なお、ガラス化した高分子層の存在は、DSC 測定からも裏付けられた。また、大変形一軸伸長過程における補強効果も、この理論により説明できた。以上の結果は、分散性のよい系では、その補強効果は粒子の分布状態に関わらず、基本的な理論で説明できることを示すものである。

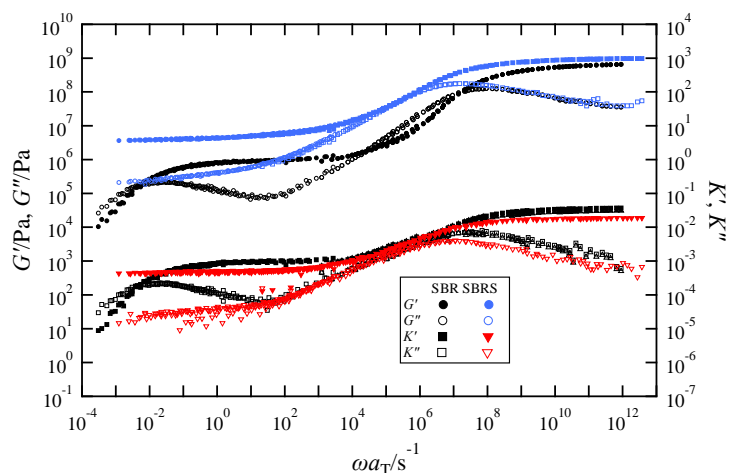


Fig. 1. 補強前(SBR)と補強後(SBRS)の複素弾性率 G^* と複素ひずみ光学係数 K^* の合成曲線。シリカナノ粒子の充填によって G^* は大きく増加するが、ゴム相の応力を反映した K^* の増加は小さい。

(2) 高分子ダイナミクスの階層性に関する研究

高分子の力学物性は、様々な時間空間スケールの分子運動と関係している。流動領域で観察される高分子鎖全体の運動である終端緩和から、ガラス転移に関する高分子セグメントが運動単位となるセグメント緩和 (α 緩和), さらに材料の耐衝撃性と強い相関があると古くから考えられているセグメントより小さい規模の主鎖の揺らぎによる局所緩和 (β 緩和) 等, それらのサイズと時間スケールの違いは数桁にもおよぶことが知られている。こうした高分子ダイナミクスの階層性を評価する目的で, 主鎖に平行な双極子 (Type-A 双極子) 成分持ち終端緩和が誘電的に活性となる poly(butylene oxide) (PBO) (ガラス転移温度 $T_g=199\text{K}$) (Fig.1) をモデル高分子として, 広帯域誘電緩和測定を, 周波数 $2.5\text{mHz}\sim 3\text{GHz}$, 温度 $80\text{K}\sim 350\text{K}$ の範囲で行い, 終端緩和, セグメント緩和, β 緩和の特性時間 (それぞれ $\tau_n, \tau_s, \tau_\beta$) の関係について詳しく検討した。

Fig.2 に一例として重量平均分子量 8.9×10^4 の PBO に関する 3 つの緩和時間の絶対温度の逆数に対する依存性を示す。このプロットで τ_β は直線 (Arrhenius 形) であるのに対し, τ_n と τ_s は Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) 形となっている。これは良く知られた挙動であるが, τ_n と τ_s の T 依存性を詳細に比較すると, τ_s のそれは τ_n と比べ, 低温側 ($T < T_g + 20\text{K}$) で強く, 高温側 ($T > T_g + 80\text{K}$) で弱いことがわかった。低温での T 依存性の違いは, 古くから“熱レオロジー的複雑性”として知られているが, 高温での挙動はあまり一般的に認識されていない。我々は, この高温複雑性に関して, セグメント緩和の素過程が局所のコンフォメーション変化であり, 高温ではその過程が律速となることが原因であると考えた。つまりセグメント緩和が, 分子内回転ポテンシャルで決まる非常に局所での運動に対応する初期過程と, その蓄積によって起こる少し大きなサイズのセグメント運動の, 2段階緩和であるとした。この考え方で, 高温での τ_n と τ_s の T 依存性の違いを定量的に説明することができた。この際見積もられた初期過程の緩和時間 τ^* は, τ_β に非常に近いこともわかった。過去の研究で, PBO の τ_β が主鎖の局所的なねじれ運動であると解釈されており, これは τ^* の起源とも一致するため, 妥当な結果であると結論した。

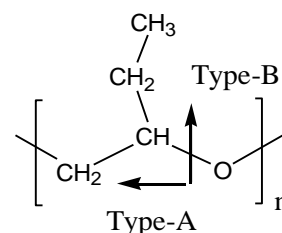
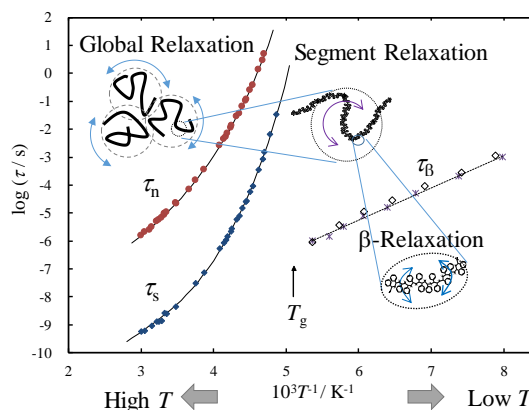


Fig.1 PBO の化学構造

Fig.2 $\tau_n, \tau_s, \tau_\beta$ の温度依存性



<参考文献>

1. Inoue, T.; Narihisa, Y.; Katashima, T.; Kawasaki, S.; Tada, T.; *Macromolecules*, **2017**, *50*, 8072-8082
2. Urakawa, O.; Yamane, M.; Tomie, S.; Inoue, T.; Shikata, T.; Adachi, K. *J. Chem. Phys.* **2018**, *148*, 034904-1-12.

高分子精密科学研究室

<スタッフ> 橋爪 章仁 (教授)

<研究のキーワード>

- (1) 精密高分子 (2) 制御ホルモース反応 (3) ボロン酸ポリマー
- (4) 銅(I)触媒アジドアルキン環化付加重合 (5) 下限臨界溶液温度型相分離

<平成29年度の主な研究活動概要>

当研究室では、精密に合成した高分子（精密高分子）を用いて高分子の本質の理解と利用を目指して研究を行っている。平成29年度は、(1) ボロン酸ポリマーを用いた制御ホルモース反応、(2) 銅(I)触媒アジドアルキン環化付加 (CuAAC) 重合による新規高分子の合成について研究を行った。

1. ボロン酸ポリマーを用いた制御ホルモース反応

「ホルモース反応」とは、ホルムアルデヒド水溶液を塩基性条件下で加熱することにより、糖と糖アルコールの混合物が生成する反応である。ホルモース反応では、アシロイン縮合、アルドール反応、逆アルドール反応、アルドース・ケトース異性化、カニツァロ反応などの素反応が並行して進行するため、30種類以上の糖と糖アルコールを含む複雑な混合物が生成される。ホルモース反応による選択的な単糖合成は重要な研究課題である。当研究室では、反応場の重要性に着目し、制御ホルモース反応の実現を目指している。前年度、われわれは、低分子ボロン酸化合物とポリスチレンスルホン酸ナトリウム (NaPSS) を骨格とするボロン酸ポリマーを用い、ホルモース反応の制御を達成した。しかし、NaPSS はそれ自身がホルモース反応の抑制効果を示した。ポリマー骨格に結合したボロン酸残基の正味の効果を知るためには、ポリマー骨格それ自身はホルモース反応に影響を及ぼさないことが望ましい。そこで、平成29年度は、アニオン性、カチオン性、非イオン性のポリマーのホルモース反応に及ぼす効果を調査し、影響の小さい非イオン性ポリマー骨格を有するボロン酸ポリマーによるホルモース反応を制御について調査した。

非イオン性の *N,N*-ジメチルアクリルアミド (DMA) と 4-ビニルフェニルボロン酸 (VPA) との共重合体を調製し、共重合体の存在下、ホルモース反応を行なった。ボロン酸残基は、ホルモース反応で生成した糖あるいは糖アルコールとボロン酸エステルを形成すると考えられる。ボロン酸化合物存在下でのホルモース反応混合物中でボロン酸エステルが形成していることを赤外吸収スペクトルによって実証した。DMA/VPA 共重合体の存在下、得られた生成物の液体クロマトグラフィー/質量分析と NMR 測定により、主生成物は炭素数6および7の分岐型の糖あるいは糖アルコールであることが明らかとなった (図1) ¹。

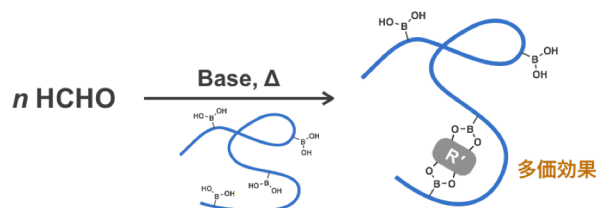


図1 ボロン酸ポリマーによる制御ホルモース反応の概念図

2. 銅(I)触媒アジドアルキン環化付加重合による新規高分子の合成

当研究室では、分子内にアジドとアルキンの両方を有する化合物をモノマーとして、CuAAC 重合による新規機能性高分子の開発を目指している。平成29年度は、ベンゼンスルホンアミドを有する新規モノマーを合成し、その CuAAC 重合を行なった。また、前年度に引き続き、3-アジド-1-プロピン (AP) ポリマーとポリエチレングリコール (PEG) とのブロック共重合体 (EG_m-b-AP_n) を合成し、その水溶液中での会合挙動を調査した。

(1) *N*-エチニル-*N*-ブチル-4-アジドベンゼンスルホンアミドの CuAAC 重合

N-エチニル-*N*-ブチル-4-アジドベンゼンスルホンアミド (BEA) を合成し、硫酸銅五水和物/アスコルビン酸ナトリウムを用いて CuAAC 重合を行なった (図 2)。ジメチルスルホキシド (DMSO) 中でのサイズ排除クロマトグラフィーにより $M_w = 5 \times 10^3$ のポリマーの形成が確認された。得られたポリマーは、DMSO やテトラヒドロフラン、クロロホルムなどの溶媒に可溶で、溶液中で蛍光性を示した (図 3)。CDCl₃ 中でのパルス磁場勾配スピンエコー NMR 測定より、流体力学的半径を 0.77 nm と見積もった。モノマーユニットの長さが 1 nm 程度であることから、このポリマーは溶液中でコンパクトな形態を取っていると考えられる。

(2) ポリエチレングリコール/ポリ(3-アジド-1-プロピン)/ブロック共重合体の水溶液中での会合挙動

プロパルギル基を有する PEG の存在下、AP の CuAAC 重合により、比較的長い AP ブロックを有する EG_m-b-AP_n を合成した。 EG_m-b-AP_n の水溶液中での会合挙動について調査した。 EG_m-b-AP_n は、水溶液中、低温ではミセルを形成するのに対し、高温では、ミセルがさらに凝集することにより下限臨界溶液温度 (LCST) 型相分離を起こした (図 4)。

<参考文献>

1. Michitaka, T.; Imai, T.; Hashidzume, A. *Polymers* **2017**, *9*, 549.

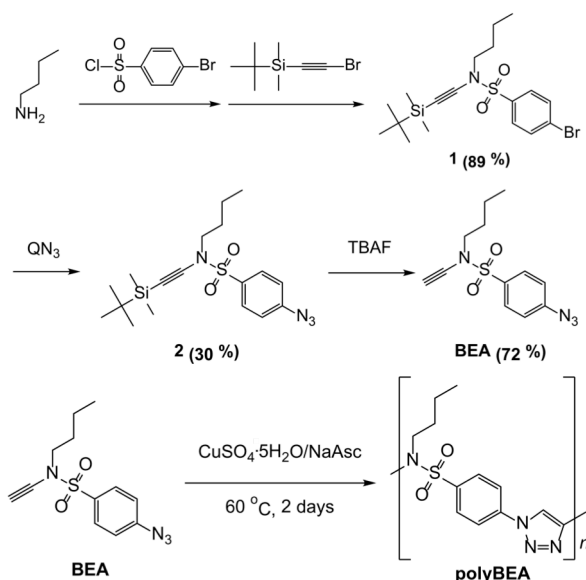


図 2 BEA の合成と CuAAC 重合

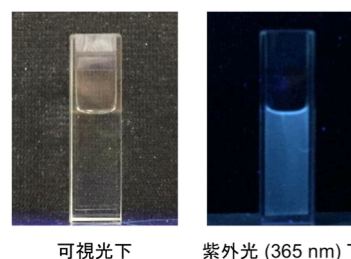


図 3 BEA ポリマー溶液 (1 g L⁻¹, THF) の写真

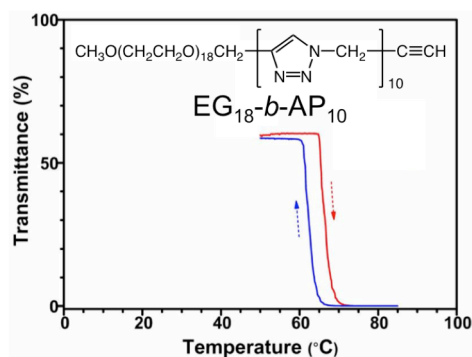


図 4 $EG_{18}-b-AP_{10}$ 水溶液 (5 g L⁻¹) の透過率測定

超分子機能化学研究室

<スタッフ> 山口 浩靖 (教授) 高島 義徳 (講師)

<研究のキーワード>

- (1) 分子認識
- (2) シクロデキストリン
- (3) モノクローナル抗体
- (4) 機能性超分子
- (5) ホスト-ゲスト相互作用
- (6) 可視化

<平成 29 年度の主な研究活動概要>

当研究室では非共有結合の可逆的な結合の特性を利用して、様々な超分子錯体を合成してきた。生体高分子としてモノクローナル抗体を、多糖類のホスト分子としてシクロデキストリンを用いて、特異的な分子認識に基づく機能性超分子材料を創製している。平成 29 年度は、モノクローナル抗体のキラル認識を可視化するシステム構築、トポロジカル材料や色調変化・自己修復する材料の創製を行った。

(1) モノクローナル抗体のキラル認識を可視化するシステム構築

これまでに我々はビナフチル誘導体(BN)の光学異性体に結合するモノクローナル抗体を単離することに成功し、これらのキラル認識抗体を用いて簡便なキラル分割システムを構築した。一方の光学異性体 BN(S)をポリ *N*-イソプロピルアクリルアミドの中央部にリンカーを介して導入した pNIPAM-BN(S)と抗 BN(S)抗体を混合すると、その溶液の下限臨界溶液温度(LCST)が pNIPAM-BN(S)のみの系よりも高くなる挙動を見出した。一方、BN(R)を導入したポリマーpNIPAM-BN(R)に抗 BN(S)抗体を添加してもその LCST は変わらなかった。pNIPAM 中の BN にモノクローナル抗体が結合することにより pNIPAM の凝集挙動が変化することがわかった。抗 BN(S)抗体存在下、pNIPAM-BN(S)の水溶液に BN(R)そのものを添加しても水溶液の状態に変化は見られないが、BN(S)を混合すると再び溶液が白濁した(図1)。抗体に結合する相手が pNIPAM 中の BN(S)から遊離の BN(S)に組み変わることで再び元の pNIPAM-BN(S)の凝集が起こったと考えられる。熱応答性高分子を利用して抗体のキラル認識を可視化することができた。

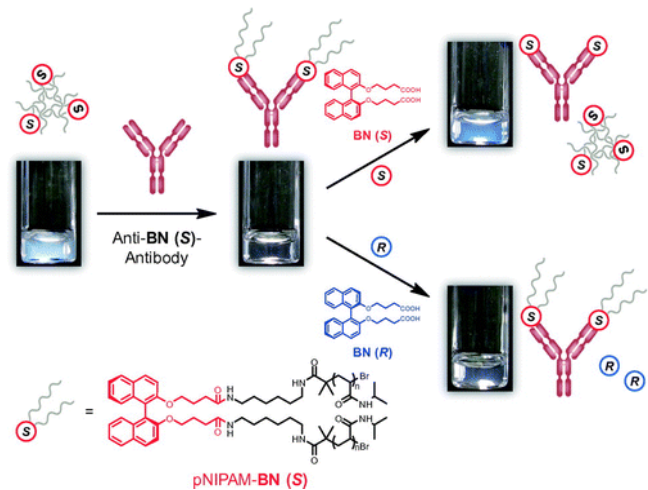


図1 熱応答性高分子と抗体を組み合わせたキラル検出・可視化システム (写真は各サンプルの 32.0 °C における状態)

(2) ポリロタキサンを架橋剤に用いたトポロジカル架橋エラストマーの作製

液体のアクリレートモノマーに可溶性ビニル基修飾ポリロタキサンを作製し(図2)、アクリレートモノマーと無溶媒下でラジカル共重合を行うことにより、トポロジカル架橋エラストマーを合成し、その物性評価を行

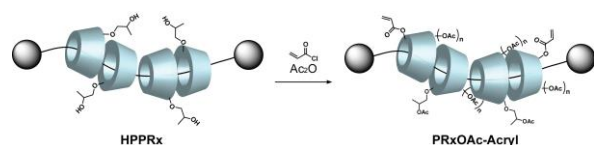


図2 アクリレート系モノマーを導入した重性ポリロタキサンの合成

った(図3)。トポロジカル架橋エラストマーは、ラジカル共重合・光硬化という簡便な調整法でありながら従来のスライドリングマテリアルと同様に架橋点の可動性に特徴的な物性を示すことが明らかとなった。膨潤試験により、化学架橋体よりも高い膨潤特性を示した。架橋構造の違いによる物性への影響は、ポリマー鎖の運動性・柔軟性が高いほど顕著に現れた。

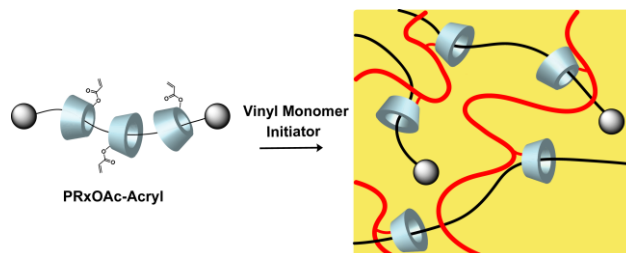


図3 重合性ポリロタキサンを用いた無溶媒でのアクリレート系モノマーの重合

(3) 自己修復および刺激に対して色調変化を示す超分子材料

外部刺激に応答して色調が変化する自己修復材料の作製を試みた(図4)。ゲスト分子にはフェノールフタレイン(PP)を選択した。PPはCDに包接されることで色調変化を示す。作製した超分子材料はpH8の緩衝液中で加熱、もしくは競争分子含有のpH8水溶液中に浸漬させることで呈色した。またポリヒドロキシエチルアクリレート(pHEA)を主鎖骨格に用いることで、乾燥状態でも自己修復性(回復率65%)を示した。

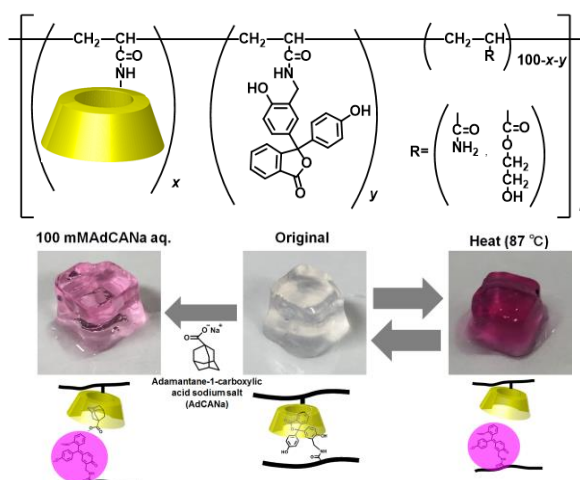


図4 自己修復および刺激に対して色調変化を示す超分子材料の化学構造を色調変化の様子

(4) ホスト-ゲスト錯体を架橋点とするソフトマテリアルの作製と側鎖の種類による影響

本研究では、高分子側鎖に様々なゲスト分子を導入し、CDとゲスト分子の会合定数等の違いが力学物性へと及ぼす影響について検討した(図5)。アルキル鎖長の上昇に応じて破断応力が上昇する傾向が見られた。破断応力と会合定数の関係を見ると、会合定数の上昇に伴い、破断応力が上昇する挙動が見られた。通常、応力が上昇すると、破断歪は減少するが、高い破断応力と破断歪の両方が上昇する傾向が見られた。

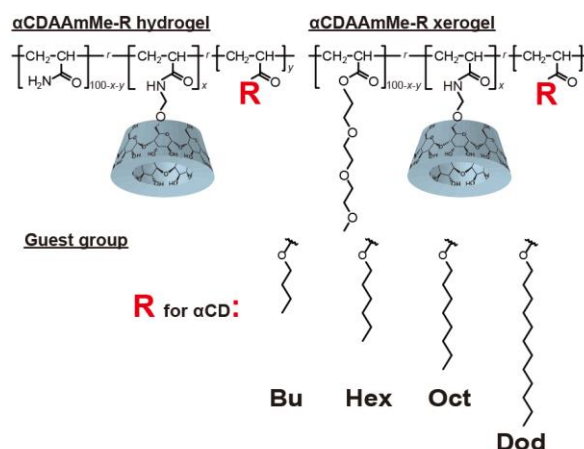


図5 ホスト-ゲスト錯体を架橋点とするソフトマテリアルの化学構造

<参考文献>

- (1) Adachi, T.; Odaka, T.; Harada, A.; Yamaguchi, H. *ChemistrySelect* **2017**, 2, 2622 (with Cover Picture).
- (2) Odaka, T.; Adachi, T.; Harada, A.; Yamaguchi, H. *Chem. Lett.* **2017**, 46, 1173 (Editor's Choice).
- (3) Koyanagi, K.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A. *Macromolecules* **2017**, 50, 5695.
- (4) Takashima, Y.; Yonekura, K.; Koyanagi, K.; Iwaso, K.; Nakahata, M.; Yamaguchi, H.; Harada, A. *Macromolecules* **2017**, 50, 4144.
- (5) Takashima, Y.; Sawa, Y.; Iwaso, K.; Nakahata, M.; Yamaguchi, H.; Harada, A. *Macromolecules* **2017**, 50, 3254.

高分子構造科学研究室

<スタッフ> 今田勝巳 (教授) 金子文俊 (准教授) 川口辰也 (助教)

<研究のキーワード>

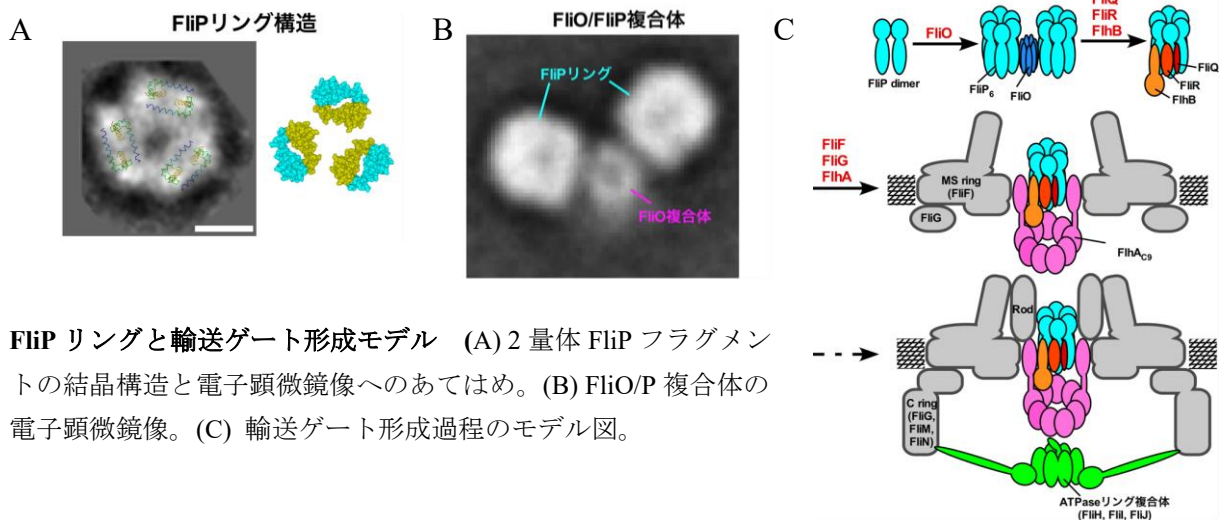
- | | | |
|--------------|-----------|-----------|
| (1) 生体高分子複合体 | (2) 超分子機械 | (3) 細菌べん毛 |
| (4) 分泌輸送装置 | (5) 構造解析 | (6) 包接化合物 |

<平成29年度の主な研究活動概要>

当研究室では、細菌べん毛システムや蛋白質分泌装置の構造・機能解析を中心に生体高分子でできた分子機械の作動原理の研究を行っている。また、合成高分子と低分子の複合体構造と物性を主にX線・中性子回折、赤外分光法により研究している。

(1) べん毛 III 型輸送装置蛋白質 FliP 複合体の形成機構の解明¹

○細菌べん毛は、III 型輸送装置により菌体外へ輸送されたべん毛蛋白質が積み重なることで形成される。輸送装置は、6 種類の膜蛋白質 (FlhA, FlhB, FliO, FliP, FliQ, FliR) からなる輸送ゲート複合体と 3 種類の可溶性蛋白質からなる ATP 分解酵素複合体で構成されるが、輸送ゲート蛋白質の位置や輸送ゲートができるしくみは不明である。我々は、輸送ゲート蛋白質 FliO と FliP の大量精製に成功し、X 線結晶構造解析と電子顕微鏡により立体構造を詳細に解析した。その結果、2 分子の FliP でできたユニットが 3 つ集まって直径 10 nm のリング構造を形成すること、FliO 複合体が FliP に直接結合して FliP のリング形成を助けること、FliO 複合体はできあがった輸送ゲートには存在しないことが判明した。さらに、残りの 4 種類の輸送ゲートタンパク質が FliP リングに直接結合し、ゲート蛋白質 FlhA がべん毛基部の MS リングに直接結合することも明らかにした。以上の結果から、最初に FliO 複合体の働きで FliP リングが形成され、次に FliO 複合体がはずれて FliQ, FliR, FlhB が FliP リングの周りに集合し、最後に MS リングの形成と並行しながら、FlhA が FliP/FliQ/FliR/FlhB 複合体を取り囲むように集合することで、輸送ゲートが組上がるというモデルを提出した。



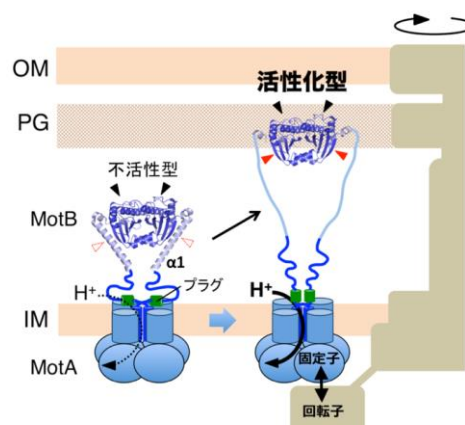
FliP リングと輸送ゲート形成モデル (A) 2 量体 FliP フラグメントの結晶構造と電子顕微鏡像へのあてはめ。(B) FliO/P 複合体の電子顕微鏡像。(C) 輸送ゲート形成過程のモデル図。

(2) 細菌のべん毛モーター固定子をつなぎ止めるしくみの解明²

べん毛モーターは回転子と固定子で構成され、固定子ユニットが回転子の周りに組込まれると固定子中をイオンが流れてモーターが回転する。このとき回転力に負けないように固定子をしっかりと固定する必要があるが、固定子がどのように固定され、固定とイオン透過が連動するしくみは不明であった。我々は、サルモネラ属菌の固定子蛋白質 MotB の変異体からモーターへ組み込まれ易く、モーターから外れてもイオン透過活性を保持する変異 (L119P 変異) を発見し、この変異体がペプチドグリカンに強く結合することを見出した。そこで X 線結晶構造解析と核磁気共鳴 (NMR) で構造を解析したところ、変異体のヘリックス $\alpha 1$ が変化していることがわかった。さらにジスルフィド架橋変異を導入して細胞中でヘリックス $\alpha 1$ の構造変化を可逆的に抑制する実験を行い、架橋形成でモーター機能が停止し、還元剤添加で機能回復することがわかった。これらの結果から、MotBc のヘリックス $\alpha 1$ が伸びた構造に変化すると固定子の一部が伸び上がり、イオン透過経路を塞ぐ蓋 (プラグ) が開くと同時に隠れていたペプチドグリカンへの結合部位が露出して、固定子が細胞壁にしっかりと固定されることが明らかになった。

固定子の組み込み・活性化・固定が連動するしくみ

モーターから外れた固定子は縮んだ構造でプラグと呼ばれるふたがイオンの経路を塞ぐ。ペプチドグリカン結合部は $\alpha 1$ が隠れている (白抜き赤三角)。モーターに組み込まれると $\alpha 1$ が伸びてペプチドグリカン結合部が露出し (赤三角)、細胞壁に固定されると同時に、プラグが開いてイオンが流れモーターが回転する。



(3) 高圧水素ガス環境下における高分子材料の構造変化

結晶性固体高分子材料は水素関連設備の部材として期待されているが、高圧水素が高分子材料におよぼす影響は、十分に把握されていない。そこで、赤外/可視光を透過する耐圧 110MPa のセルを開発し、赤外分光とラマン分光により常圧から 90MPa の水素ガス下でのポリエチレン・ポリアミドの構造変化を調べた。その結果、分子鎖側面方向の可逆的な格子伸縮を示唆するデータを得た。

<参考文献>

1. Fukumura T.; Makino F.; Dietsche T.; Kinoshita M.; Kato T.; Wagner S.; Namba K.; Imada K.; Minamino T.
PLoS Biol. **2017**, *15*, e2002281.
2. Kojima S.; Takao M.; Almira G.; Kawahara I.; Sakuma M.; Homma M.; Kojima C.; Imada K.
Structure. **2018**, *26*, 590-598.

高分子集合体科学研究室

<スタッフ> 佐藤尚弘 (教授) 寺尾 憲 (准教授)

<研究のキーワード>

- (1) 両親媒性ブロック共重合体 (2) 高分子ミセル (3) 格子理論
- (4) 多糖 (5) イオン液体 (6) 星形高分子

<平成29年度の主な研究活動概要>

当研究室では、溶液中に存在する高分子鎖の分子形態や高分子ナノ集合体の集合体構造を研究している。平成29年度は、(1) ナノテクノロジー分野での応用が期待されている両親媒性ブロック共重合体ミセル、(2) 再生可能資源としても注目されているセルロース、および(3) 不斉合成触媒としての利用が注目されている合成らせん高分子の溶液中での分子形態・高次構造について研究を進めた。

(1) 両親媒性ブロック共重合体の溶液中でのミセル化と相分離の競合^{1,2}

両親媒性ブロック共重合体が選択溶媒中でミセルを形成することは古くより知られており、近年、その高分子ミセルをナノキャリアやナノリアクタとして利用しようという試みが盛んである。最近、我々は条件によっては、両親媒性ブロック共重合体がミセルではなく、液-液相分離を起こし、巨視的な相分離を引き起こすこともあることをいくつかの系で見出した。ミセル化と相分離の競合は、両親媒性ブロック共重合体の高次構造制御にとって重要な問題である。

平成29年度は、ポリオキサゾリン骨格を有する二重感熱応答性ブロック共重合体の水溶液が、ある温度で巨視的な液-液相分離を起こして生じた濃厚相を小角X線散乱(SAXS)で調べ、濃厚相中에서도長距離秩序を有するマイクロ相分離構造は形成されず無秩序状態であることを実証した(図1参照)¹。また、ミセル化と液-液相分離の競合現象を、格子モデルに基づく統計熱力学理論により調べ、図2に示すように、疎溶媒性ブロック鎖と溶媒間の相互作用パラメータ χ_{BS} (図中の縦軸)を大きくしていくと、液-液相分離からミセル化へ転移することを見出した²(図中の横軸の ϕ_p は、共重合体の溶液中での平均体積分率を表す)。

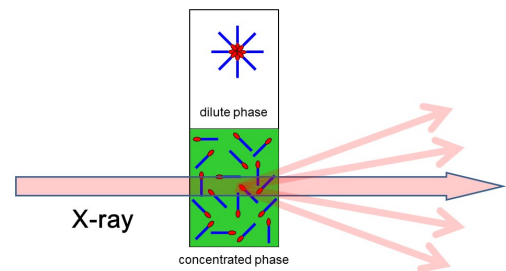


図1. 相分離溶液に対する SAXS 実験

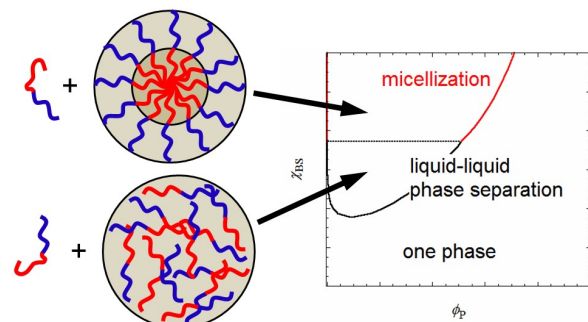


図2. ブロック共重合体溶液の相図

(2) 高沸点・高粘性溶媒中における多糖および多糖誘導体の分子形態^{3,4}

半屈曲性高分子の分子形態は溶媒分子との相互作用によって変化する。しかし、レオロジー測定などに適した高粘性・高沸点溶媒中における分子形態は、ほとんど調べられていなかった。このような溶媒の1つである1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド (BmimCl) はイオン性液体として注目されており、多糖の溶剤としても多く研究されている。本研究ではセルロース、アミロースそしてアミローストリス(エチルカルバメート)の BmimCl 溶液について小角 X 線散乱測定を行い、図3に代表される散乱データを得た。これらのデータを解析して決定した鎖の剛直性は、他の溶媒中における文献値よりも概ね低く、高分子の分子内水素結合が BmimCl 中では切断され、比較的高い屈曲性をもつことが示された。さらに、我々は剛直鎖として知られるセルローストリス(フェニルカルバメート) (CTPC) がリン酸トリクレジルに高い溶解性を持つことを発見した。そこで、CTPC のこの溶媒中における分子形態を決定し、以前に調べられたテトラヒドロフラン中より幾分柔らかい鎖として振る舞うことを明らかにした。

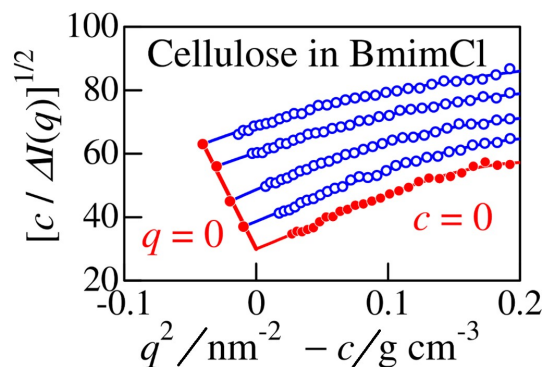


図3. BmimCl 中のセルロースの平方根型 Zimm プロット。 c は質量濃度、 q は散乱ベクトルの絶対値、 $\Delta I(q)$ は過剰散乱強度。

(3) 剛直性三本腕星形鎖の溶液中における分子形態⁵

テトラヒドロフラン中で比較的高い剛直性をもつらせん高分子ポリ[5,8-ジメチル-6,7-ビス(プロポキシメチル)キノキサリン-2, 3-ジイル]からなる三本腕星形高分子を合成した(図4参照)。希薄溶液中で小角 X 線散乱、粘度測定を行い、得られたデータは線状鎖と同じ剛直性とフレキシブルな結節点をもつ三本腕星形みみず鎖で説明できることがわかった。さらに、これらの濃厚溶液はリオトロピック液晶性を持ち、その相境界濃度は同じ分子量の線状鎖よりも高いことを見出した。

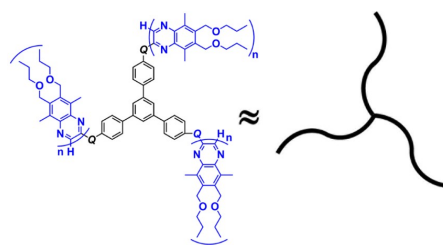


図4. 本研究で用いた星形高分子の化学構造と溶液中での分子形態の模式図。

<参考文献>

1. Kondo, M.; Takahashi, R.; Qiu, X.-P.; Winnik, F. M.; Terao, K.; Sato, T. *Polym. J.* **2017**, *49*, 385–389.
2. Sato, T.; Takahashi, R. *Polym. J.* **2017**, *49*, 273–277.
3. Jiang, X.-Y.; Kitamura, S.; Sato, T.; Terao, K. *Macromolecules* **2017**, *50*, 3979–3984.
4. Jiang, X.-Y.; Sato, T.; Terao, K. *Polym. Bull.* **2018**, *75*, 1265–1273.
5. Hasegawa, H.; Nagata, Y.; Terao, K.; Sugimoto, M. *Macromolecules* **2017**, *50*, 7491–7497.

論文リスト (2017 年分)

Original Papers

- O-1** Concurrent Cationic Vinyl-Addition and Coordination Ring-Opening Copolymerization via Orthogonal Propagation and Transient Merging at the Propagating Chain End
Higuchi, M.; Kanazawa, A.; Aoshima, S.
ACS Macro Lett. **2017**, *6*, 365–369.
- O-2** Stereospecific Living Cationic Polymerization of *N*-Vinylcarbazole through the Design of ZnCl₂-Derived Counteranions
Watanabe, H.; Kanazawa, A.; Aoshima, S.
ACS Macro Lett. **2017**, *6*, 463–467.
- O-3** Evaluation of a Combination Tumor Treatment Using Thermo-Triggered Liposomal Drug Delivery and Carbon Ion Irradiation
Kokuryo, D.; Aoki, I.; Yuba, E.; Kono, K.; Aoshima, S.; Kershaw, J.; Saga, T.
Transl. Res. **2017**, *185*, 24–33.
- O-4** Tandem Reaction of Cationic Copolymerization and Concertedly Induced Hetero-Diels–Alder Reaction Preparing Sequence-Regulated Polymers
Matsumoto, S.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.
J. Am. Chem. Soc. **2017**, *139*, 7713–7716.
- O-5** Cationic Terpolymerization of Vinyl Ethers, Oxetane, and Ketones via Concurrent Vinyl-Addition, Ring-Opening, and Carbonyl-Addition Mechanisms: Multiblock Polymer Synthesis and Mechanistic Investigation
Kanazawa, A.; Aoshima, S.
Macromolecules **2017**, *50*, 6595–6605.
- O-6** リビングカチオン重合のキャッピング反応によるマクロモノマーの精密合成および選択的カチオン共重合
横山 憲文; 金澤 有紘; 青島 貞人
高分子論文集 **2017**, *74*, 360–364.
- O-7** フッ素含有ビニルエーテルとアルデヒド類の制御カチオン交互共重合による分解型含フッ素ポリマーの精密合成
松本 涼香; 金澤 有紘; 金岡 鐘局; 青島 貞人
高分子論文集 **2017**, *74*, 608–615.
- O-8** Post-Polymerization Modification of the Side Chain in Optically Active Polymers by Thiol-Ene Reaction

Kanbayashi, N.; Miyamoto, S.; Ishido, Y.; Okamura, T.; Onitsuka, K. *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 985-994.

- O-9** Snapshot of Oxidation of Thiolate by Diiodine: Stabilization of Intermediate by NH \cdots S Hydrogen Bonds
Okamura, T.; Kaga, T.; Yamashita, S.; Furuya, R.; Onitsuka, K.
J. Org. Chem. **2017**, *82*, 2187-2192.
- O-10** Strategic Construction of Chiral Helices: Expanded Poly(L-leucine) Containing *p*-Phenylene Moieties
Okamura T.; Seno, S.
Macromolecules **2017**, *50*, 3500-3509.
- O-11** Synthesis of Nonnatural Helical Polypeptide via Asymmetric Polymerization and Reductive Cleavage of N-O Bond
Ishido, Y.; Kanbayashi, N.; Okamura, T.; Onitsuka, K.
Macromolecules **2017**, *50*, 5301-5307.
- O-12** Synthesis and Solution Structure of Desoxotungsten(IV) and Monooxotungsten(VI) Benzenedithiolate Complexes Containing Two Intramolecular NH \cdots S Hydrogen Bonds
Okamura, T.; Omi, Y.; Onitsuka, K.
Inorg. Chim. Acta **2017**, *467*, 379-384.
- O-13** One-Pot Synthesis of Imidazolinium Salts via the Ring Opening of Tetrahydrofuran
Huang, Y.-Q.; Zhao, Y.; Wang, P.; Okamura, T.; Laforteza, B. N.; Lu, Y.; Sun, W.-Y.; Yu, J.-Q.
Dalton Trans. **2017**, *46*, 12430-12433.
- O-14** Polymerized Ionic Liquids: Correlation of Ionic Conductivity with Nanoscale Morphology and Counterion Volume
Jacob, C.; Matsumoto, A.; Brennan, M.; Liu, H.; Paddison, S. J.; Urakawa, O.; Inoue, T.; Sangoro, J.; Runt, J.
ACS Macro Lett, **2017**, *6*(9),941-946.
- O-15** A Rheo-Optical Study on Reinforcement Effect of Silica Particle Filled Rubber
Jacob, C.; Matsumoto, A.; Brennan, M.; Liu, H.; Paddison, S. J.; Urakawa, O.; Inoue, T.; Sangoro, J.; Runt, J.
ACS Macro Lett, **2017**, *6*(9),941-946.

- O-16** Re-Examination of Terminal Relaxation Behavior for High Molecular Weight Ring Polystyrene Melts
Doi, Y.; Matsumoto, A.; Inoue, T.; Iwamoto, T.; Takano, A.; Matsushita, Y.; Takahashi, Y.; Watanabe, H.
Rheol.Acta, **2017**, 56(6),567-581.
- O-17** Memory Effect in Elastic Modulus of a Hydrogen Bonding Polymer Network
Urakawa, O.; Shimizu, A.; Fujita, M.; Tasaka, S.; Inoue, T.
Polymer Journal, **2017**, 49, 229-236.
- O-18** Fast-forming hydrogel with ultralow polymeric content as an artificial vitreous body
Hayashi, K.; Okamoto, F.; Hoshi, S.; Katashima, T.; Zujur, D.; Li, X.; Shibayama, M.; Gilbert, E. P.; Chung, U.; Ohba, S.; Oshika, T.; Sakai, T.
Nature Biomedical Engineering, **2017**, 1, 0044.
- O-19** 高分子の耐熱性を向上させる逆可塑剤
浦川理
可塑剤インフレーション, **2016**, No.27, pp 17-18.
- O-20** A pseudo-rotaxane of α -cyclodextrin and a two-station axis molecule consisting of pyridinium and decamethylene moieties, and its deuteration in deuterium oxide
Hashidzume, A.; Kuse, A.; Oshikiri, T.; Adachi, S.; Yamaguchi, H.; Harada, A.
Tetrahedron **2017**, 73, 4988-4993.
- O-21** Formose Reaction Controlled by a Copolymer of *N,N*-Dimethylacrylamide and 4-Vinylphenylboronic Acid
Michitaka, T.; Imai, T.; Hashidzume, A.
Polymers **2017**, 9, 549.
- O-22** Movable Cross-Linked Polymeric Materials from Bulk Polymerization of Reactive Polyrotaxane Cross-Linker with Acrylate Monomers
Koyanagi, K.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A.
Macromolecules **2017**, 50, 5695-5700.
- O-23** Multifunctional Stimuli-Responsive Supramolecular Materials with Stretching, Coloring, and Self-Healing Properties Functionalized via Host–Guest Interactions
Takashima, Y.; Yonekura, K.; Koyanagi, K.; Iwaso, K.; Nakahata, M.; Yamaguchi, H.; Harada, A.
Macromolecules **2017**, 50, 4144-4150.

- O-24** Visualization of Chiral Binaphthyl Recognition by Atroposelective Antibodies with Thermoresponsive Polymers
Odaka, T.; Adachi, T.; Harada, A.; Yamaguchi, H.
Chemistry Letters **2017**, *46*, 1173-1175.
- O-25** Supramolecular Materials Cross-Linked by Host–Guest Inclusion Complexes: The Effect of Side Chain Molecules on Mechanical Properties
Takashima, Y.; Sawa, Y.; Iwaso, K.; Nakahata, M.; Yamaguchi, H.; Harada, A.
Macromolecules **2017**, *50*, 3254-3261.
- O-26** Direct Chiral Separation of Binaphthyl Derivatives Using Atroposelective Antibodies
Adachi, T.; Odaka, T.; Harada, A.; Yamaguchi, H.
ChemistrySelect **2017**, *2*, 2622-2625.
- O-27** Biochemical characterization of the flagellar stator-associated inner membrane protein FliL from *Vibrio alginolyticus*
Kumar A.; Isumi M.; Sakuma M.; Zhu S.; Nishino Y.; Onoue Y.; Kojima S.; Miyanoiri Y.; Imada K.; Homma M.
J Biochem. **2017**, *161*, 331-337.
- O-28** Assembly and stoichiometry of the core structure of the bacterial flagellar type III export gate complex
Fukumura T.; Makino F.; Dietsche T.; Kinoshita M.; Kato T.; Wagner S.; Namba K.; Imada K.; Minamino T.
PLoS Biol. **2017**, *15*, e2002281.
- O-29** Insight into adaptive remodeling of the rotor ring complex of the bacterial flagellar motor
Kinoshita M.; Furukawa Y.; Uchiyama S.; Imada K.; Namba K.; Minamino T.
Biochem Biophys Res Commun. **2018**, *496*, 12-17.
- O-30** 挿入変異が引き起こす YFP の構造変化
田中るみか、慶澤景子、渡邊朋信、川口辰也、今田勝巳
Eur. J. Phys **2017**, *38*, 025102.
- O-31** Experiment and Mathematical Model for the Heat Transfer in Water around 4°C
Ogawa N.; Kaneko, F.
Spring-8/SACLA 利用研究成果集. **2018**, *6*, 42-45.

- O-32** Competition between the Micellization and the Liquid–Liquid Phase Separation in Amphiphilic Block Copolymer Solutions
Sato, T.; Takahashi, R.
Polym. J. **2017**, *49*, 273–277.
- O-33** Growth Kinetics of Polyelectrolyte Complexes Formed from Oppositely-Charged Homopolymers Studied by Time-Resolved Ultra-Small-Angle X-ray Scattering
Takahashi, R.; Narayanan, T.; Sato, T.
J. Phys. Chem. Lett. **2017**, *8*, 737–741.
- O-34** Effects of Carboxylation of the Side Chains on the Order-Disorder Transition in Aqueous Solution of Schizophyllan, a Triple Helical Polysaccharide
Yoshihara, K.; Okamoto, S.; Dobashi, T.; Oku, H.; Christensen, B. E.; Sato, T.
Carbohydr. Polym. **2017**, *168*, 79–85.
- O-35** Chain Dimensions and Stiffness of Cellulosic and Amylose Chains in an Ionic Liquid: Cellulose, Amylose, and an Amylose Carbamate in BmimCl
Jiang, X.-Y.; Kitamura, S.; Sato, T.; Terao, K.
Macromolecules **2017**, *50*, 3979–3984.
- O-36** Complexation of a Globular Protein, β -Lactoglobulin, with an Anionic Surfactant in Aqueous Solution
Li, Y.; Sato, T.
Langmuir **2017**, *33*, 5491–5498.
- O-37** Small-angle X-ray Scattering from the Concentrated Bulk Phase Separated from an Amphiphilic Block-copolymer Solution
Kondo, M.; Takahashi, R.; Qiu, X.-P.; Winnik, F. M.; Terao, K.; Sato, T.
Polym. J. **2017**, *49*, 385–389.
- O-38** Dimensional and Hydrodynamic Properties of Cellulose Tris(alkylcarbamate)s in Solution: Side Chain Dependent Conformation in Tetrahydrofuran
Jiang, X.-Y.; Ryoki, A.; Terao, K.
Polymer **2017**, *112*, 152–158.
- O-39** Scattering Function of Semi-rigid Cyclic Polymers Analyzed in Terms of Worm-like Rings: Cyclic Amylose Tris(phenylcarbamate) and Cyclic Amylose Tris(*n*-butylcarbamate)

Ryoki, A.; Ida, D.; Terao, K.

Polym. J. **2017**, *49*, 633–637.

O-40 Topology-Dependent Chain Stiffness and Local Helical Structure of Cyclic Amylose Tris(3,5-dimethylphenylcarbamate) in Solution

Ryoki, A.; Yokobatake, H.; Hasegawa, H.; Takenaka, A.; Ida, D.; Kitamura, S.; Terao, K.

Macromolecules **2017**, *50*, 4000–4006.

O-41 Synthesis and Solution Properties of a Rigid Helical Star Polymer: Three-arm Star Poly(quinoxaline-2,3-diyl)

Hasegawa, H.; Nagata, Y.; Terao, K.; Suginome, M.

Macromolecules **2017**, *50*, 7491–7497.

Review Articles

R-1 カチオン重合

青島 貞人, 金澤 有紘, 金岡 鐘局

ネットワークポリマー **2017**, *38*, 21–28.

R-2 不斉重合反応を基盤とする光学活性高分子の新規合成法の開発

神林 直哉

高分子論文集 **2017**, *74*, 419-429.

R-3 Functioning via Host–Guest Interactions

Takashima, Y.; Harada, A.

J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. **2017**, *87*, 313-330.

R-4 Cyclodextrin

Hashidzume, A.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A.

Comprehensive Supramolecular Chemistry II; Elsevier: Oxford, **2017**, 269-316.

R-5 光に応答する超分子マテリアル

原田 明, 高島義徳

化学と工業 **2017**, *70*, 333-335.

R-6 Design and Preparation of the Fragment Proteins of the Flagellar Components Suitable for X-Ray Crystal Structure Analysis.

Imada K.

Methods Mol Biol. **2017**, *1593*, 97-103.

- R-7** コレラ菌タウリン・アミノ酸走性受容体の同定とそのリガンド認識機構
西山宗一郎; 高橋洋平; 今田勝巳; 川岸郁朗
生物物理 **2017**, 57, 1-5.
- R-8** 少数で製造を制御する -べん毛をいつどこで、何本生やす?-
今田勝巳, 小嶋誠司
実験医学 **2017**, 35, 3218-3223.
- R-9** Bacterial flagellar axial structure and its construction
Imada K.
Biophys Rev. **2017**, doi: 10.1007/s12551-017-0378-z.
- R-10** Structural differences in the bacterial flagellar motor among bacterial species
Terashima H.; Kawamoto A.; Morimoto YV.; Imada K.; Minamino T.
Biophys Physicobiol. **2017**, 14, 191-198.

Books

- B-1** リビングカチオン重合 (分担執筆)
青島貞人, 金岡鐘局
高分子ナノテクノロジーハンドブック, pp. 272-279, NTS (2014).
- B-2** ポリマーアロイのモルフォロジーと構造制御 (第2章)
浦川理
第三・第四世代ポリマーアロイの設計・制御・相溶化技術 (監修 今井昭夫), pp 7-21, *S & T出版* (2016)
- B-3** ポリマーアロイによる耐衝撃性向上のための理論とその実際
浦川理
プラスチックの破損・破壊メカニズムと耐衝撃性向上技術 pp 240-249,
サイエンス&テクノロジー株式会社 (2017)
- B-4** 高分子ゲルの物理学 (5章1-3節)
酒井崇匡、赤木友紀、片島拓弥、Xiang Li
p.137-158 *東京大学出版会* (2017).

- B-5** ロタキサンおよび擬ロタキサンにおける環状成分の並進運動に基づく分子マシン
橋爪章仁
日本化学会編, *分子マシンの科学：分子の動きとその機能を見る*, CSJ
カレントレビュー26, 化学同人: 京都, pp. 116-125 (2017).
- B-6** Cyclodextrin
Hashidzume, A.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A.
Atwood, J. L., Ed., *Comprehensive Supramolecular Chemistry II*, Elsevier:
Oxford, pp. 269-316 (2017).
- B-7** 少数で製造をコントロール
今田勝巳
少数性生物学 永井健治、富樫祐一 (編) . pp. 129-138 ,日本評論社 (2017).
- B-8** 物質科学 100 問集
大阪大学インタラクティブ物質科学・カデットプログラム物質化学 100
問集出版プロジェクト 編/今田勝巳, 奥村光隆, 久保孝史, 塚原聡,
中澤康浩 監修. 大阪大学出版会 (2017).
- B-9** Zero-Shear Viscosities of Polysaccharide Solutions
Sato, T.
Kaneda, I., Ed., In *Rheology of Biological Soft Matter*, Springer, pp. 39–68
(2017).

Miscellaneous Publications

- M-1** 共重合体及び温度感受性高分子
青島貞人、金澤有紘、森野一英、玉祖健一、小川亮
特願 2017-213618 (出願日：2017年11月6日)
- M-2** 金属粒子環状構造体、組成物、積層体、及び金属粒子環状構造体の製造方法
青島貞人、鳴瀧彩絵、岡田祐二、高野橋寛朗
特許公開 2017-95893 (出願日：2017年5月12日)
- M-3** フロントランナーに聞く (座談会) 分子マシンにおける化学と生物のギャップを埋める
関 隆広, 高野光則, 橋爪章仁, 原田 明, 宮田真人
日本化学会編, *分子マシンの科学：分子の動きとその機能を見る*, CSJ
カレントレビュー26, 化学同人: 京都, pp. 2-13 (2017).

- M-4** ホスト基含有重合性単量体、高分子材料及びその製造方法、並びに、包接化合物及びその製造方法
原田明, 山口浩靖, 高島義徳, 呑村優, 荒本光
特願 2017-039908
- M-5** 接着構造体及びその製造方法
原田明, 高島義徳, 徳原智子, 庄島靖, 阪脇綾子, 関藤武士, 高橋宏明
特願 2017-004358
- M-6** 重合用組成物及びその重合体並びに重合体の製造方法
原田明, 山口浩靖, 高島義徳, 徳原智子, 呑村優, 荒本光, 以倉峻平, 岡野七海
特願 2017-095058
- M-7** ホスト基含有重合性単量体、高分子材料及びその製造方法、並びに、包接化合物及びその製造方法
原田明, 山口浩靖, 高島義徳, 呑村優, 荒本光
特願 2017-152059
- M-8** 自己修復性導電性材料、導電性高分子化合物及び重合性単量体
原田明, 高島義徳, 小林裕一郎, 徳原智子, 中畑雅樹, 阪脇綾子, 田村洋樹, 高橋宏明, 中島毅彦, 高田智司, 茅野健吾
特願 2017-106911
- M-9** 無溶媒条件下での可逆的結合により架橋されたフッ素含有超分子材料
原田明, 山口浩靖, 高島義徳, 呑村優, 荒本光, 平賀健太郎, 杉山明平, 山口史彦, 野村孝史
特願 2017-030213
- M-10** らせん状多糖誘導体の溶液物性
寺尾憲
高分子 **2017**, 66, 225–226.
- M-11** セルロースアルキルカルバメート誘導体の溶液中における分子形態
寺尾憲, 蔣昕悦, 領木研之
Photon Factory Activity Report 2016, **2017**, 34, Part B. 67.

博士・修士論文題目と 修了者の進路

修士論文題目(平成 29 年度修了者)

学生氏名	指導教員	論文題目
荒岡 伸太郎	青島 貞人	リビングカチオン重合による種々の両親媒性ビニルエーテルコポリマーの精密合成、及びその自己組織化能を利用した無機・金属ナノ粒子の配列制御
池上 潤	鬼塚 清孝	有機パラジウム錯体に対するイソシアニドとアレンの交互挿入反応に基づく新規環化重合系の開発
池尻 伸治	山口 浩靖	挿し違い超分子を架橋点とした高分子材料の作製とその光応答挙動
石田 早	佐藤 尚弘	電解質多糖とコラーゲンモデルペプチドの複合体形成
加賀 俊久	鬼塚 清孝	かさ高い疎水基と水素結合を有する亜硫酸オキシダーゼモデルの合成と反応性
柏木 優	井上 正志	ホスト-ゲスト相互作用によって形成されたネットワークの粘弾性
神谷 晃基	鬼塚 清孝	ロジウム触媒を用いたトリインの[2+2+2]環化付加重合反応
木田 葵	今田 勝巳	べん毛フィラメントキャップの構造
小原 健司	山口 浩靖	温度応答性高分子ヒドロゲルを用いたシトクロム P450 の反応制御
庄島 靖	山口 浩靖	ホスト-ゲスト相互作用を利用した硬質材料間の機能的な接着
辻井 美香	今田 勝巳	生体内圧力センサーの創成を目指した、蛍光タンパク質の圧力応答機構の解明
戸野 侃	今田 勝巳	反転膜を用いたべん毛 III 型蛋白質輸送の蛍光計測
西村 春香	青島 貞人	リビングカチオン重合を用いた 2 種の温度応答性ポリビニルエーテルを有するヘテロアーム星型ポリマーの合成及びその特性
野地 真広	後藤 祐児	Investigation of the Effects of Tryptic Digestion on Aggregation of Ovalbumin

林 祐輝	山口 浩靖	[2]ロタキサンによって機械的に架橋された高分子材料の作製とその光応答挙動
原田 達也	橋爪 章仁	<i>N</i> -エチニル-4-アジドベンゼンスルホンアミド誘導体の銅(I)触媒アジド-アルキン環化付加重合
平瀬 智大	山口 浩靖	水素結合ユニットと金属配位子を導入した超分子ポリマーの合成とその物性評価
堀田 大輔	青島 貞人	ビニルエーテルとオキシランのビニル付加・開環同時カチオン共重合: リビング共重合に向けた開始剤系の設計
三島 一俊	青島 貞人	ポリ乳酸セグメントと長鎖アルキル基を側鎖に有するポリビニルエーテルセグメントからなる温度応答性ブロックコポリマーの精密合成
溝川 浩輝	井上 正志	テレケリック会合性高分子の拡散と粘弾性緩和
宮脇 直弥	井上 正志	ポリカーボネートポリウレタンの水素結合構造とレオロジー挙動
森 太陽	井上 正志	結晶性熱可塑性エラストマーの力学挙動解析
渡邊 大展	青島 貞人	<i>N</i> -ビニルカルバゾールの立体特異性リビングカチオン重合
DONG CHAN KIM	佐藤 尚弘	Liquid Crystallinity of Linear and Cyclic Amylose Alkylcarbamates

以上 24 名

博士論文題目(平成 29 年度修了者)

学生氏名	指導教員	論文題目
蔣 昕悦	佐藤 尚弘	Conformation and Dynamics of Cellulosic and Amylosic Chains in Solution (セルロース、アミロース、およびそれらの誘導体の溶液中におけるコンホメーションとダイナミクス)
李 妍	佐藤 尚弘	Conformations of Globular Protein-Surfactant Complexes Formed in Aqueous Solution (水溶液中で形成された球状蛋白質-界面活性剤複合体のコンフォメーション)
大場 矢登	井上 正志	Rheo-Optical Study on Flow-Induced Structure of Wormlike Micellar Solutions (流動光学的手法によるひも状ミセル水溶液の流動誘起構造に関する研究)
木越 宣正	青島 貞人	Design of New Initiating Systems for Controlled/Living Cationic Polymerization Using Various Multidentate Ligand Frameworks (種々の多座配位子骨格を用いた新規制御/リビングカチオン重合開始剤系の設計)
呑村 優	山口 浩靖	Preparation of Supramolecular Materials Containing Cyclodextrin with Mechanical or Reversible Cross-Linking (シクロデキストリンを用いた機械的あるいは可逆的架橋をもつ超分子材料の作製と物性評価)
長谷川 博一	佐藤 尚弘	Solution Properties of Linear and Star Poly(quinoxaline-2,3-diyl) Derivatives with Rigid Helical Backbones (剛直らせん状骨格を有する直鎖および星形ポリキノキサリン 2,3 ジイル誘導体の溶液物性)
道堯 智裕	橋爪 章仁	Novel Approaches for Controlled Formose Reaction toward Selective Sugar Synthesis (選択的単糖合成へ向けた新規制御ホルモース反応系の開拓)
牟田 寛弥	後藤 祐児	Establishing a Novel Mechanism of Amyloid Fibrillation in Promiscuous Systems (複雑な系におけるアミロイド線維形成の新規メカニズムの確立)

以上 8 名

平成 29 年度博士前期・後期課程修了者進路

<博士前期課程>

進学

大阪大学大学院理学研究科 博士後期課程

就職

旭化成(株)

KeePar 技研(株)

(株)クラレ

三洋化成工業(株)

積水化学工業(株)

日本たばこ産業(株)

三菱重工業(株)

花王(株)

金蘭千里中学校・高等学校

サンスター(株)

住友ゴム工業(株)

東ソー(株)

本田技研工業(株)

横浜ゴム(株)

<博士後期課程>

住友化学(株)

(株)テクノプロ

(株)豊田自動織機

三井化学(株)

大阪大学大学院理学研究科高分子科学専攻

アニュアルレポート 2017

平成 30 年 5 月発行

発行所：大阪大学大学院理学研究科高分子科学専攻

〒560-0043 大阪府豊中市待兼山町 1 - 1
