

アニュアルレポート 2018

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	27
Books	28
Miscellaneous Publications	29
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30年度博士前期・後期課程修了者進路	35

巻頭言

明治維新 150 周年の記念すべき年であった 2018（平成 30）年は、6 月の大阪北部地震、7 月の西日本豪雨、そして 9 月の台風 21 号による被害と北海道胆振東部地震という、何十年に 1 度の大きな自然災害が複数発生する大変な年となりました。専攻の教職員や学生にも停電や断水、ガスの供給停止などで不便な生活を強いられた方もいらっしゃったことと存じます。また、被災された方々には、心よりお見舞い申し上げます。大阪北部地震では大阪大学も大きな被害を受けましたが、幸い復興予算が措置され、元の状態に戻りつつあります。そのような中、大阪大学は 10 月 23 日に指定国立大学に指定され、世界トップレベルの大学に伍する大学としてさらなる飛躍を期待されています。

2018 年度は、高分子科学専攻にとりまして、いくつかの特筆すべきことがありました。まず、専攻では初めて青島貞人先生が 4 月から 6 ヶ月間のサバティカルを取得され国内外の多くの大学を訪問されました。また、山口浩靖先生が日本素材物性学会山崎賞を、神林直哉先生が高分子研究奨励賞と高分子研究発表会（神戸）ヤングサイエンティスト賞を受賞されました。さらに、2018 年度は教員の人事異動の多い年度でした。4 月 1 日付で香門悠里先生が高分子精密科学研究室の助教として着任されました。6 月 1 日付で超分子機能化学研究室の高島義徳先生が高等共創研究院の教授に昇任されました。高島先生には兼任教員として引き続き高分子科学専攻の教育と研究に携わっていただいています。6 月 16 日付で高分子合成化学研究室の金澤有紘先生が講師に昇任されました。8 月 31 日付で高分子物理化学研究室の片島拓弥先生が退職され、理化学研究所に移られました。年が明け、1 月 16 日付で小林裕一郎先生が超分子機能化学研究室の助教として着任されました。2 月 16 日付で高分子物理化学研究室の浦川理先生が准教授に昇任されました。

高分子科学専攻は、2018 年度もこれまでと変わることなく、研究と教育に最善を尽くしてまいりました。専攻の 1 年間の研究と教育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。

2018 年度末をもちまして、2 年間の専攻長の任期をなんとか終えることができました。心許ない専攻長であったことと思いますが、ひとえに専攻のすべての構成員の皆様の多大なご協力のお陰です。この場をお借りして、心より感謝申し上げます。2019 年度は元号が平成から令和に変わる節目の年ですが、高分子科学専攻としても高分子学科設立 60 周年の節目の年を迎えます。元号が変わっても、佐藤尚弘専攻長のもと、高分子科学専攻はこれまでと変わることなく研究と教育に邁進してまいります。高分子科学専攻に対して変わらぬご支援を賜りますようお願い申し上げます。

（平成 30 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30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

講師 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

准教授 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

助教 香門悠里

超分子機能化学研究室

教授 山口浩靖

助教 小林裕一郎

○ 高分子凝集系科学大講座

高分子構造科学研究室

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

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

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

○ 高等共創研究院

高分子材料設計学研究室

教授 高島義徳

研究活動概要 (2018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 (講師)

<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30年度の主な研究活動概要>

これまで我々は、多様な特徴を有するリビングカチオン重合系を開拓し、さらにそれらを用いて新しい機能性ポリマーを合成してきた。30年度は、以下の検討などを行った。

(1) ビニル付加・開環同時カチオン重合：新モノマー、制御重合、三元交互共重合

乳酸などの α -ヒドロキシ酸とアルデヒドやケトンなどのカルボニル化合物から環状化合物のジオキソラノンを作成し、新しいカチオン共重合を検討した。ジオキソラノンは、単独重合やビニル化合物との共重合は進行しなかったが、最適条件下では、オキシランとの二元共重合やオキシラン・ビニルエーテルとの三元共重合が可能となった。また、種々の環状アセタールとビニルモノマーのビニル付加・開環同時制御カチオン重合を検討した。特に、モノマー構造が共重合に及ぼす影響を調べるために、種々の置換基・環員数を有する環状アセタールを用いて検討した。一方、ビニルエーテル、オキシラン、ケトンの三元共重合も行った。最適なモノマーの組み合わせでは、モノマーの連鎖順が制御され、かつABC型交互配列に近いポリマーが得られることがわかった。

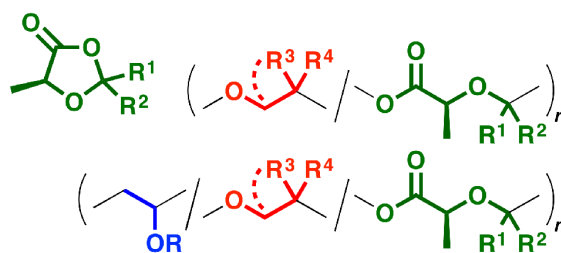


図1. 乳酸由来ジオキソラノンおよびその二元・三元共重合体の構造

(2) *o*-フタルアルデヒドの制御・交互共重合およびかさ高いモノマーとの共重合

二官能性芳香族アルデヒドの *o*-フタルアルデヒドと種々のモノマーとのカチオン共重合を検討した。その結果、選択的に分子内閉環反応

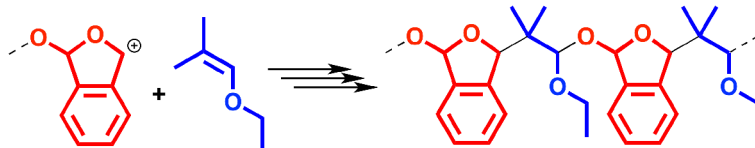


図2. *o*-フタルアルデヒドの特異的な共重合の例

を経由して共重合が進行し、最適条件では制御共重合ないしモノマーの組み合わせにより交互共重合することがわかった。一方この特異的な活性種は、従来単独重合しないかさ高いモノマー (β -二置換ビニルエーテルやジフェニルエチレンなど) との共重合も引き起こすことがわかった。

(3) 含イオン液体交互共重合体の合成と特異的な温度応答性

イオン液体を側鎖に有する交互共重合体の精密合成を、リビングカチオン重合を用いて検討した。共重合に用いるアルデヒドの反応性を適切に選択することが制御された交互共重合体の合成において重要であった。生成ポリマーは、水中で鋭敏な UCST 型相分離挙動を示した。興味深いことに、この交互コポリマーはアセトン中において、有機溶媒中では珍しい LCST 型相分離挙動を示すこともわかった。同一の

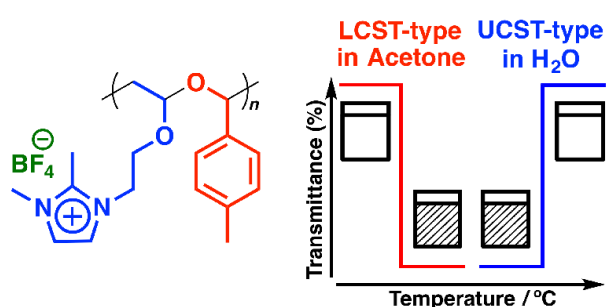


図 3. 含イオン液体交互共重合体およびその温度応答性

のポリマーが水中で UCST 型相分離挙動、有機溶媒中で LCST 型相分離挙動を示す例は、初めてである。さらに、これらのコポリマーは酸性条件下で、主鎖に組み込まれたアセタール構造の開裂に伴い低分子量体まで完全に加水分解された。

(4) 温和な条件・多様な条件で分解・切断が可能な分解性共重合体の合成

まず、トリメチルシリルビニルエーテルの制御カチオン重合の最適条件を検討した。さらに、環状アセタールとの共重合を行い、新しい分解性高分子の設計・合成を試みた。その結果、得られたポリマーは比較的容易な脱トリメチルシリル化反応をトリガーとし、ヘミアセタールを経由して選択的に分解した。この分解は、従来（塩酸）

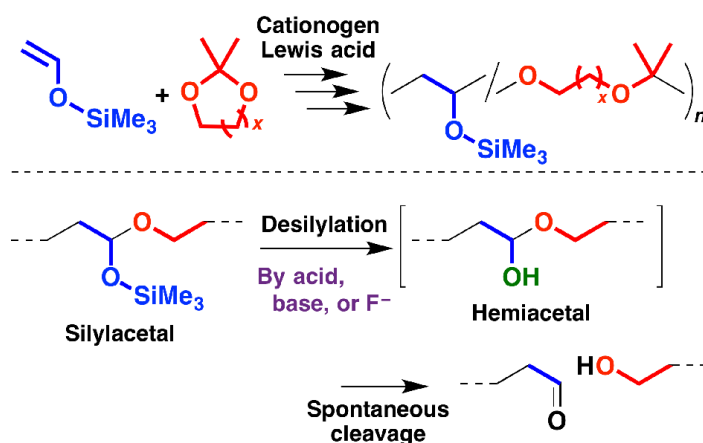


図 4. 分解性共重合体の構造と選択的分解

に比べ、温和な条件（酢酸）または他の条件（塩基やフッ素アニオン）での分解を可能にした。さらにこの方法を用いたポリマーの切断も検討された。

<参考文献>

1. Hyoi, K.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *ACS Macro Lett.* **2019**, *8*, 128–133.
2. Yokota, D.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *Polym. Chem.* **2018**, *9*, 5080–5085.
3. Kigoshi, S.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2019**, *57*, 989–996.
4. Naito, T.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 1377–1385.
5. Nishikawa, T.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 1056–1061.
6. Togo, Y.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2019**, *57*, 288–296.
7. Hotta, D.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *Macromolecules* **2018**, *51*, 7983–7992.

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>

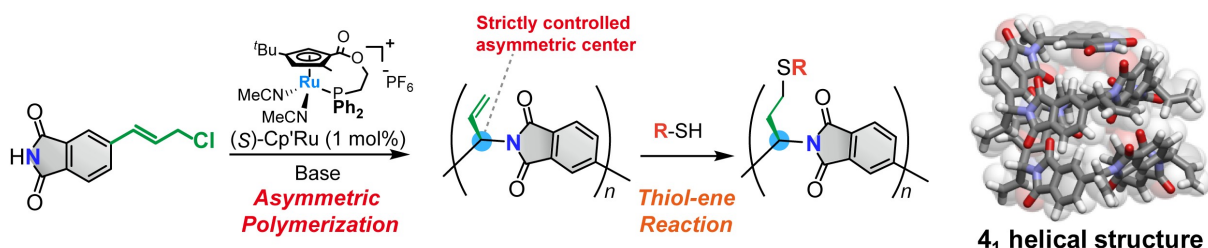
- (1) 高分子錯体 (2) 錯体触媒 (3) 不斉合成 (4) 不斉重合
(5) 非天然型ポリペプチド (6) 金属蛋白質 (7) 酵素モデル (8) 水素結合

<平成30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、拡張型ポリペプチドの合成、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) 剛直なフタルイミドを主鎖骨格に有する光学活性高分子の合成と二次構造形成

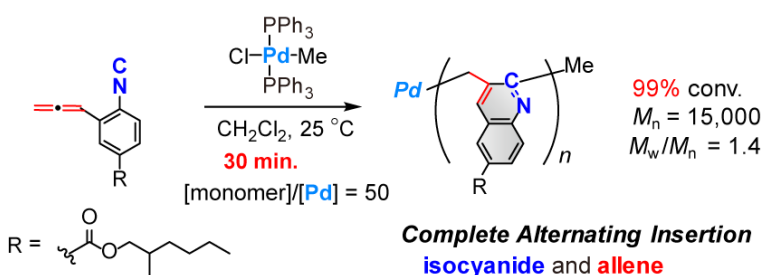
当研究室では、面不斉ルテニウム錯体を触媒とする不斉アリル位置換反応を不斉重合反応に展開し、主鎖の不斉点を厳密に制御した光学活性高分子の合成に成功している。本研究では、剛直なフタルイミド骨格を有するモノマーを設計し、これを用いた不斉重合反応により、不斉点および剛直なユニットによって主鎖構造が制御された新規光学活性高分子の合成に取り組んだ。求核剤であるフタルイミドと塩化アリルを連結したモノマーを合成し、反応を行ったところ、重合は定量的に進行し、主鎖不斉炭素が厳密に制御された光学活性高分子を与えた。各種分析の結果、得られた高分子は溶液中でらせん構造を形成していることがわかった。また、側鎖のオレフィン部位に着目し、チオール-エン反応による側鎖修飾を試みたところ、種々の置換基を導入することができた。得られた高分子は導入した側鎖置換基によって溶解度が変化し、さらに円二色性スペクトルにおいても有意な差がみられたことから、側鎖や溶媒によって高分子のコンフォメーションが変わることが示唆された。



(2) 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共重合反応の開発

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、異種モノマーとの交互共重合の例はない。我々は以前に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、分子内交互挿入反応に基づく重合が進行していることを報告しているが、イソシアニドの単独重合が一部進行し、目的とする重合反応の完全な制御はできていない¹。本研究では、アルキンよりも速やかに挿入反応が進行することが知られているアレニル基をオルト位に有するアリールイソシアニドを合成し、重合検討を行った。有機パラジウム錯体を重合触媒に用い重合を行った所、イソシ

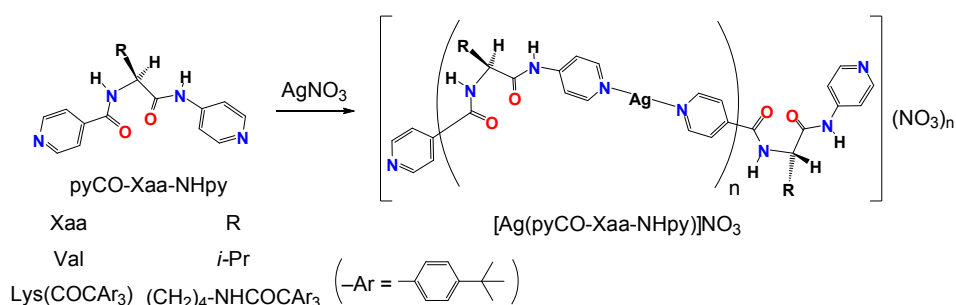
アニドとアレンの交互挿入反応によってキノリレンメチレン骨格が定量的に形成されていることがわかった²。この方法によって、イソシアニドの単独重合を完全に抑制し、不飽和炭化



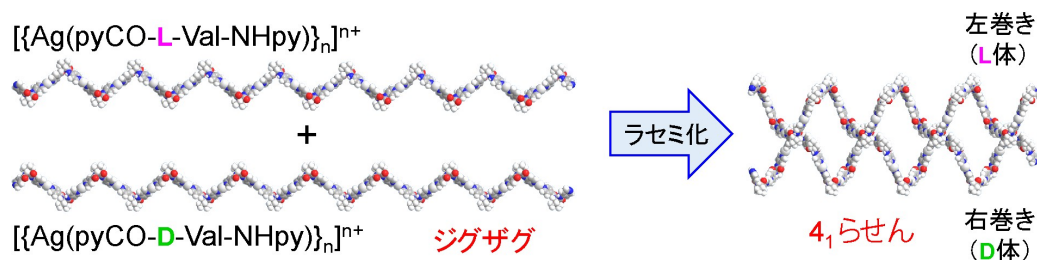
水素との完全な交互挿入に基づく新規環化共重合反応を開発することができた。

(3) ビス(ピリジン)銀(I)錯体骨格を持つ拡張型ポリ(α-アミノ酸)の合成と二次構造形成

アミノ酸とビス(ピリジン)銀(I)錯体を組み合わせた拡張型ポリペプチドは、ピリジン



末端に有するアミノ酸と銀(I)イオンとの錯形成により結晶として得られる(右図)。その2次構造は、アミノ酸の種類、即ち側鎖の僅かな違いにより変化する³。バリン(Val)を用いた場合、ジグザグ構造を形成し、D-Valではその鏡像体を与えた。しかし、これらを1:1で混合したラセミ体では、結晶中でそれぞれが左巻き、右巻きの4₁らせんを形成した(下図)。これらは難溶であり、極性溶媒に解離を伴って溶解する程度であるが、嵩高い置換基 Ar₃C をリシン側鎖末端に導入すると(上図)クロロホルムのような低極性溶媒にポリペプチド構造を保ったまま溶解することに成功した。¹H DOSY スペクトルや CD スペクトルから、ポリマーが溶液中で2次構造を形成している事が示唆された。



<参考文献>

1. Kataoka, Y.; Kanbayashi, N.; Okamura, T.; Onitsuka, K. *Polym. Chem.*, **2018**, *9*, 2797-2804.
2. Ikegami, J.; Kanbayashi, N.; Kataoka, Y.; Okamura, T.; Onitsuka, K. *Macromolecules*, **2018**, *51*, 6092-6098.
3. Okamura, T. *Chem. Eur. J.*, **2018**, *24*, 13437-13440.

高分子物理化学研究室

<スタッフ> 井上 正志 (教授) 浦川 理 (准教授)

<研究のキーワード>

- (1) 半屈曲性高分子 (2) 応力光学則 (3) 複合材料 (4) 緻密からみ合い
- (5) 広帯域誘電緩和 (6) 副緩和

<平成30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30年度は、(1) 緻密からみ合い高分子の粘弾性、(2) 高感度流動複屈折測定装置の開発などの研究を行った。

(1) 緻密からみ合い高分子の粘弾性に関する研究

線状高分子の剛直性を特徴付けるパラメーターとして、持続長 L_p を考える。 L_p より大きなスケールでの粘弾性は、高分子のセグメントの配向エントロピーが応力の起源となり、例えばバネビード模型を用いて表すことができる。一方、 L_p より小さなスケールでは、セグメントの内部運動が観測される。濃度が高い場合には、からみ合いが観測される。からみ合い構造は、からみ合い長 L_e を用いて特徴づけることができる。 L_e は濃度の増加とともに小さくなるが、通常の屈曲性高分子では、バルク状態においても $L_e \gg L_p$ であるが、 L_p の大きな高分子では、有限濃度域で $L_e < L_p$ が達成される。このような、 $L_e < L_p$ のからみ合いを、緻密からみ合い系(tightly entangled system)と呼ぶ。さらに、高濃度にすると液晶転移が観測される。緻密からみ合い系の粘弾性やダイナミクスには分子理論が存在するが、実験的には調べられていない。この原因は、 L_p が適度に大きく、粘弾性測定に適した低揮発性の溶媒に溶解する高分子が知られていないためである。一方で、セルロースナノファイバーやカーボンナノチューブなどの硬く細い材料のレオロジーに関心が持たれるようになり、緻密からみ合い系の理解に対するニーズは増加している。

最近、セルローストリスカルバメート CTC が、粘弾性測定に適したリン酸トリクレジル TCP に溶解することが報告された¹⁾。この溶液系での CTC の L_p は、10nm と決定されている。この系について、粘弾性測定に加えて複屈折測定を実施した。

希薄溶液では、屈曲性高分子系でみられるセグメントの配向緩和モードに加え、顕著なセグメントの内部モードが観測され、伸長モードに対応づけることができた。伸長モードの観測が可能になったのは、セグメントサイズが大きく溶媒の緩和モードと分離して観測できたためである。

濃度を増加させるとからみ合いが観測され、さらに高濃度域では、緻密からみ合い系を実現することができた。弾性率 $G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega)$ とひずみ光学係数 $K^*(\omega) = K'(\omega) + iK''(\omega)$ について、周波数温度換算則を用いた得た合成曲線を Fig. 1. に示す²⁾。緻密からみ合い系の弾性率の周波数依存性は、通常の屈曲性高分子のから

み合い系の弾性率とよく似ており、 $G' > G''$ となるゴム状平坦領域が観測される。しかしながら、ゴム状平坦領域 ($-3 < \log(\omega/s^{-1}) < 0$) で、応力光学則 $K^* \propto G^*$ が成立しないことから、配向緩和モードに加えて曲げモードが弾性率に寄与していることがわかる。 K^* と G^* の測定結果から、 G^* を成分に分離した結果を Fig. 2. に示す。ゴム状平坦領域では、配向緩和モード G_{link}^* に加え、曲げモード G_{bend}^* が、さらに高周波数域では、伸長モード G_{ten}^* が支配的であることがわかる。配向緩和モードを詳細に解析したところ、緩和様式はレプテーション運動で、一方、曲げモードは束縛解放運動で記述できることが明らかになった。曲げモードは、セグメントの内部モードに相当すること考えると、局所的な束縛解放運動の影響を強くうけることが説明できる²⁾。上記の成果は、セルロースナノファイバーなどの微細繊維のレオロジーの研究に、基礎的知見を与えることが期待できる。

(2) 高感度流動複屈折測定装置の開発

上記の研究手法を、セルロースナノファイバーCNF 溶液に適用させようとした場合、CNFの持続長が $\sim 1 \mu m$ 程度であるから、希薄域での測定を行うためには、極低濃度にする必要があり、これに伴い高感度の複屈折の測定装置が必要となる。そこで、共軸円筒型の流動複屈折測定装置を新たに開発した。共軸円筒型を採用することにより、光路長を50倍長く取ることができた。この装置を用いたCNF水溶液の測定結果を示す³⁾。新装置により、流動複屈折測定が高精度に行えるようになった。

<参考文献>

1. Jiang, X.; Sato, T.; Terao, K.; *Polym. Bull.* **75**, 1265 (2018)
2. Okada, Y.; Goto, Y.; Tanaka, R.; Katashima, T.; Jiang, X.; Terao, K.; Sato, T.; Inoue, T.; *Macromolecules* **2018**, 51, 9626.
3. Tanaka R.; Li, S.; Kashiwagi, Y.; Inoue, T.; *Nihon Reoroji Gakkaishi* **2018**, 46, 207-220

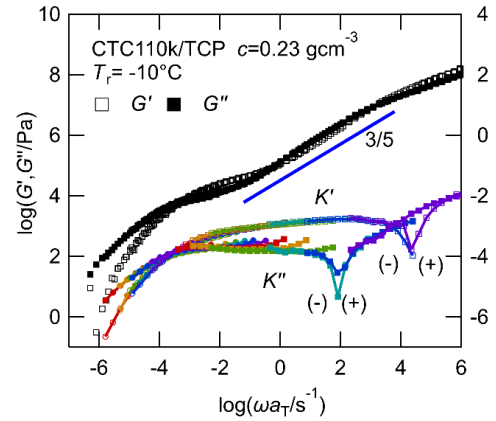


Fig. 1. CTC/TCP 溶液の G^* と K^* の合成曲線。

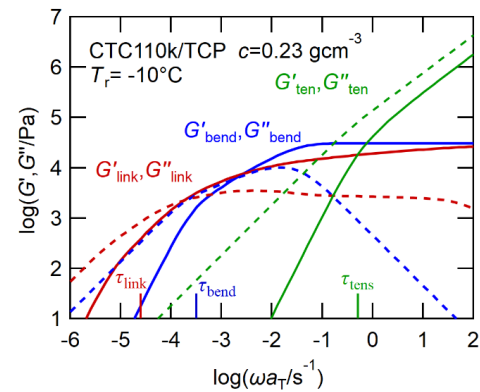


Fig. 2. Fig. 1 の弾性率を、配向、曲げ、伸長成分に分離した結果。

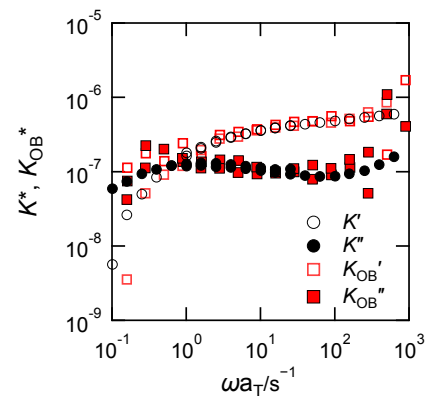


Fig. 3. 新装置による CNF0.01% 溶液の測定結果 (黒色)。赤色のシンボルは、旧型の装置による。

高分子精密科学研究室

<スタッフ> 橋爪 章仁 (教授) 香門 悠里 (助教)

<研究のキーワード>

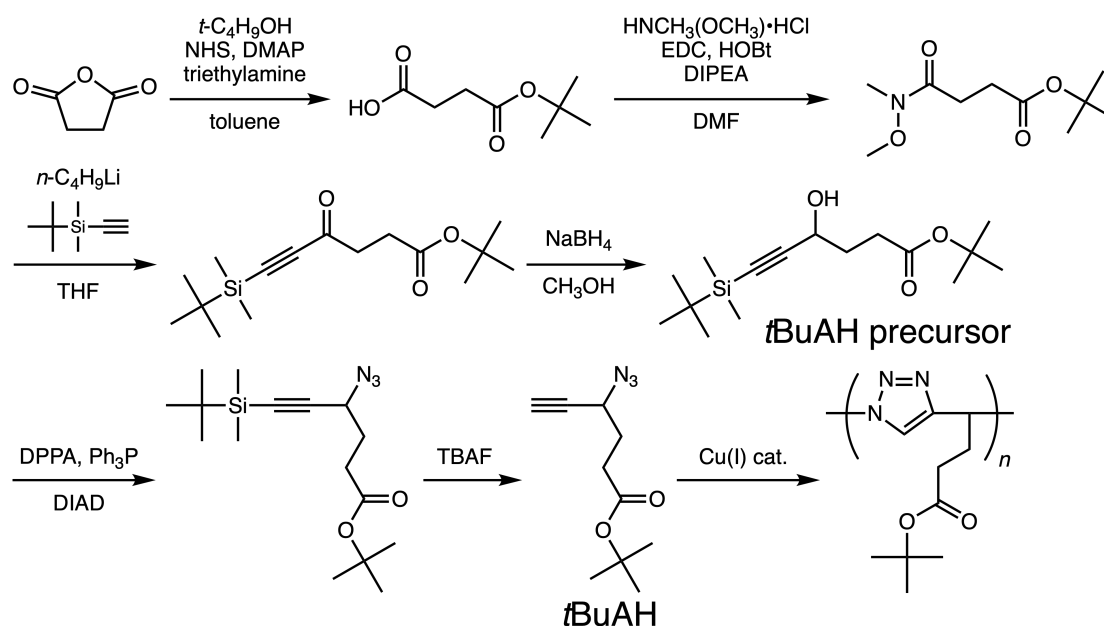
(1) 精密高分子 (2) 銅(I)触媒アジドアルキン環化付加重合 (3) 高密度トリアゾールポリマー (4) 擬ロタキサン (5) 分子ラチェット (6) シクロデキストリン

<平成30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30年度は、(1) 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、および (2) 分子ラチェットを目指した擬ロタキサン形成について研究を行った。

(1) 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

CuAACとは、アジドとアルキンが、銅(I)化合物の存在下、環化付加し1,2,3-トリアゾールを形成する反応である。CuAACは、クリックケミストリーの主要な反応として様々な分野で利用されている。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のCuAAC重合による新規機能性高分子の開発を行なっている¹。これまでに、3-アジド-1-プロピン誘導体のCuAAC重合により主鎖中に高密度にトリアゾールを有するポリマーを合成した。しかし、得られたポリマーの溶解性は低く、高密度トリアゾールポリマーをより有効に活用するために、溶解性の向上が必要であった。平成30年度は、溶解性向上を目指し、*t*-ブチルエステルを有する3-アジド-1-プロピン誘導体である*t*-ブチル4-アジド-5-ヘキシノエート (*t*BuAH) を合成し、そのCuAAC重合を行なった。



Scheme 1. Synthesis and CuAAC polymerization of *t*BuAH.

*t*BuAHは無水コハク酸を出発原料として合成した (Scheme 1)。*t*BuAHのCuAAC重合は、臭化銅(I)または硫酸銅五水和物とアスコルビン酸ナトリウム (NaAsc)の組み合わせを用いて行なった (Table 1)。いずれの場合も、比較的良好な収率で分子量 10^4 程度のポリマーが得られた。ポリマーは期待通り極性溶媒やハロゲン化溶媒に易溶であった。現在、種々の重合条件の検討とポリマーのキャラクタリゼーションを継続して行なっている。

Table 1. Conditions and Results of CuAAC Polymerization of *t*BuAH^a

run	solvent	Cu cat.	yield / %	$M_w^b / 10^3$	M_w/M_n^b	$M_w^c / 10^3$	M_w/M_n^c
1	DMF	CuBr	83	9.1	1.4	28	1.5
2	DMF	CuSO ₄ •5H ₂ O/NaAsc	53	9.3	1.4	–	–
3	DMSO	CuSO ₄ •5H ₂ O/NaAsc	44	7.5	1.5	–	–

a. Polymerization was carried out at [*t*BuAH] = 1.1 M with 10 mol% of Cu catalyst. *b.* Determined by SEC using DMSO as eluent. Molecular weights were calibrated with PEO standards. *c.* Determined by SEC-MALS.

(2) 分子ラチェットを目指した擬口タキサン形成

分子ラチェットとは、一方向に運動する分子マシンである。生体系では、化学反応との共役により一方向に運動する分子モーターが生命現象を担っている。しかし、人工系分子ラチェットの構築は今なお重要な課題である。原田らは、分子ラチェットの構築を目指して α -シクロデキストリン (α -CD) およびメチル化ピリジニウムとデカメチレンからなる軸分子を用いて包接方向を制御する研究を行ってきた。その知見に基づき、今回、新たに設計した2ステーション軸分子を用いることにより、 α -CDの包接、並進運動、そして重水素化反応を¹H NMRによって同時に観測することに成功した。その結果を、独自に構築した単純化モデルによって解析し、擬口タキサン形成における α -CDの包接、並進運動の速度定数を評価した。それらの速度定数と重水素化の見かけの速度定数を比較することにより、両者が同時に進行し、互いに連動していることを明らかにした (Figure 1)²。

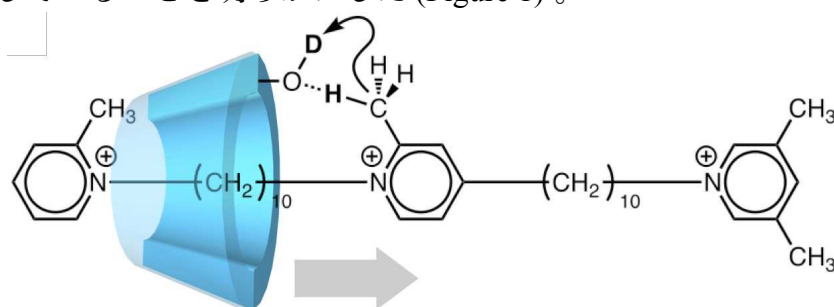


Figure 1. Conceptual illustration for translation of α -CD coupled with deuteration in a pseudo-rotaxane.

<参考文献>

1. Harada, T.; Kamon, Y.; Hashidzume, A. *Mater. Today Commun.* **2018**, *17*, 229-237.
2. Hashidzume, A.; Kuse, A.; Oshikiri, T.; Adachi, S.; Okumura, M.; Yamaguchi, H.; Harada, A. *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 8950.

超分子機能化学研究室

<スタッフ> 山口 浩靖 (教授) 小林 裕一郎 (助教)

<研究のキーワード>

- (1) 分子認識
- (2) モノクローナル抗体
- (3) 不斉触媒
- (4) 超分子
- (5) 分子間相互作用
- (6) 機能性材料

<平成30年度の主な研究活動概要>

当研究室では様々な相互作用を利用して、分子を特異的に結合させることにより機能性触媒や材料を開発している。平成30年度は(1)生体高分子の中でも優れた分子認識能を有するモノクローナル抗体と遷移金属錯体との複合化により、低分子金属錯体のみでは発現できない反応場を構築することができた。(2)電子ドナーと電子アクセプターを同一高分子の側鎖に導入することにより高分子鎖が物理的に架橋されたエラストマーが得られた。このエラストマーは化学架橋体よりも大きな破断エネルギーをもつ超分子材料になることがわかった。

(1) 遷移金属錯体に結合するモノクローナル抗体を用いた不斉触媒システムの構築

遷移金属錯体とモノクローナル抗体(図1)との複合体を用いることで、従来の有機金属錯体では実現できなかった立体特異的な触媒反応制御を目指した。これまでにビナフチル化合物の光学異性体(R体とS体)を見分けることができるモノクローナル抗体をそれぞれ単離することに成功している¹。これらのモノクローナル抗体は、ビナフチル骨格を有するリン酸系有機分子触媒や1,1-ビ-2-ナフトールの軸不斉も認識することがわかった。また、1,1-ビ-イソキノリン(BIQ)を配位子とする種々の金属錯体にも結合した。

この抗体とBIQを配位子とする銅錯体(BIQ-Cu)の存在下、フリーデル・クラフツアルキル化反応を行った。BIQ-Cu 単独ではラセミ体の生成物が得られたのに対し、モノクローナル抗体を添加すると88%のエナンチオ過剰率で反応が進行した。抗体とBIQ-Cuとの解離定数並びにターンオーバー数に基づいて系中に存在する遊離のBIQ-Cuの寄与を除外すると、本抗体-金属錯体複合体は99%以上の極めて高いエナンチオ選択性で反応を触媒していることがわかった。ビナフチル化合物に結合しないモノクローナル抗体やアルブミンタンパク質存在下ではこのような選択性は見られなかった。モノクローナル抗体が形成する特異なタンパク質空間に金属錯体を取り込むことにより、不斉が誘起されたと考えられる。軸不斉認識抗体を第二配位圏として利

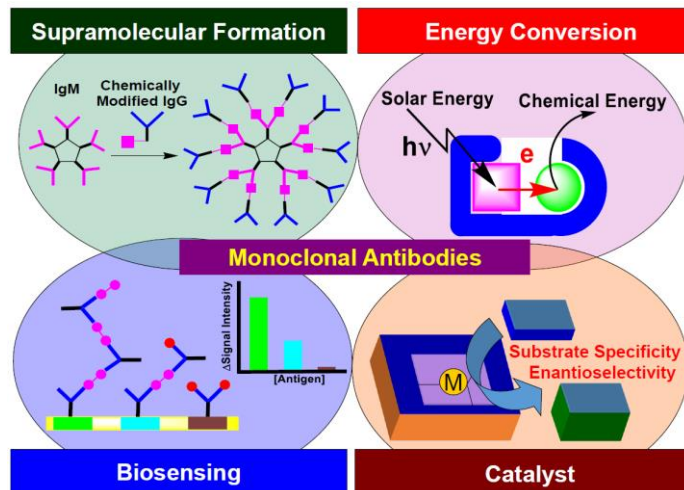


図1 機能化抗体の創製

用することにより、金属錯体のみの系よりも収率が向上し、不斉が誘起できる触媒反応を実現することに成功した。

(2) 電子ドナー - アクセプター相互作用で架橋された超分子材料の創製

超分子架橋ユニットとして電子ドナーと電子アクセプターとの相互作用に注目した。電子ドナーとアクセプターからなる電荷移動錯体の可逆的な結合・解離を利用すれば色調変調や自己修復のような機能発現が期待される。本研究では、電子ドナーにピレン(Py)を、電子アクセプターとしてトリニトロベンゼン誘導体(TNB)を用い、これらのユニットを高分子側鎖に導入することで高分子鎖が物理的に架橋されるシステムを設計した。PyとTNBを同一高分子側鎖に有するランダムコポリマー(Py-TNB-copolymer)を合成した。高分子の主鎖にはアクリルアミド(AAm)、トリエチレングリコールアクリレート(TEGA)の2種類を用いた。AAmを用いたPy-TNB-copolymerの高濃度溶液(17wt%)について粘弾性測定を行った。Py-TNB-copolymer中のPyとTNBの導入率の増加に伴い、弾性率が上昇することがわかった。弾性率の上昇には、高分子鎖間での電荷移動錯体形成が寄与していると考えられる。主鎖成分にTEGAを用いたポリマーの乾燥体(Py-TNB TEG elastomer)について、様々な速度で引張試験を行った結果、Py-TNB TEG elastomerは、引っ張り速度に依存して応力・歪みが向上した(図2 a)。このエラストマーを一度加温した後に冷やすと、破談エネルギーが元の状態よりも大きくなった(図2 b)。このような挙動は化学架橋体には見られなかった。引張速度の違いによって電荷移動錯体の解離挙動が異なると考えられる。Py-TNB TEG elastomerは化学架橋体と比べてヒステリシスが多く残り、各歪みの帰りの応力よりも次の歪みの行きの応力の方が上回っていることがわかった。Py-TNB TEG elastomerでは電荷移動錯体が早いタイムスケールで再形成されていることが示唆された²。

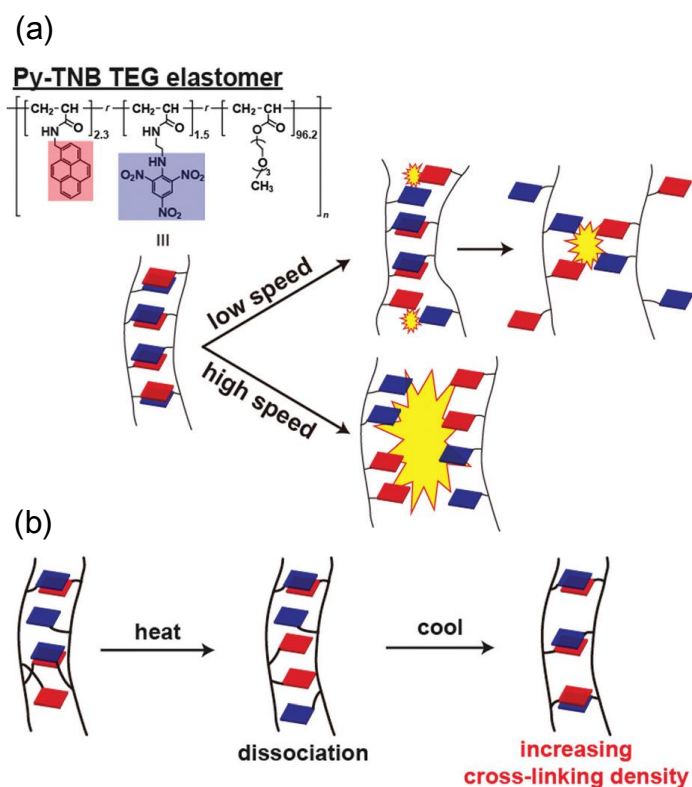


図2 ピレンとトリニトロベンゼン誘導体を同一高分子側鎖に導入した高分子材料(Py-TNB TEG elastomer)の力学応答特性(a)と加温効果(b)

<参考文献>

1. 山口浩靖, 原田明 *高分子* **2018**, *67*, 398-399.
2. Itano, M.; Kobayashi, Y.; Takashima, Y.; Harada, A.; Yamaguchi, H. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 3809-3812.

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>

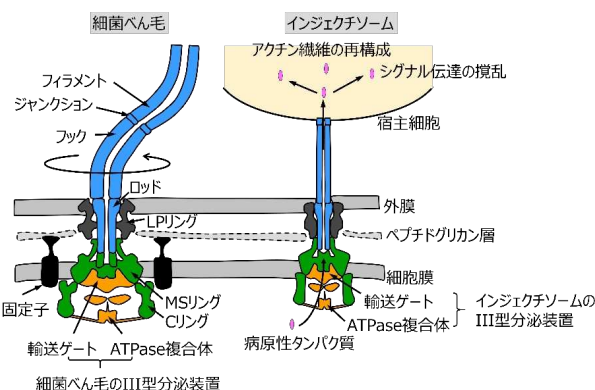
- (1) 生体高分子複合体 (2) 超分子機械 (3) 細菌べん毛
 (4) 分泌輸送装置 (5) 構造解析 (6) 包接化合物

<平成30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。

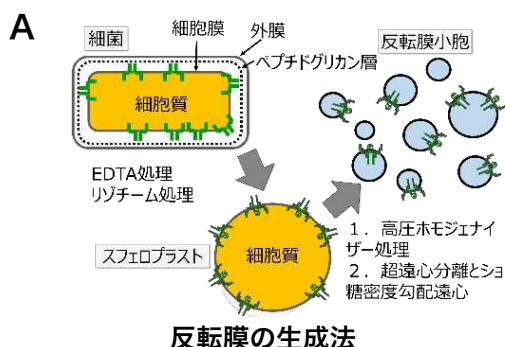
(1) 細菌 III 型輸送装置を試験管内で再構成し、タンパク質輸送とべん毛構築を再現¹

III 型輸送装置は、細菌が菌体内で合成した蛋白質分子を菌体外へ輸送するために用いる複雑な分子集合体で、細菌の運動器官であるべん毛の形成や細菌のヒトや動物への感染装置として働く。我々は、輸送装置の作動機構を解明するために細胞の内と外が逆の反転膜小胞を作成し、コントロールが容易で定量計測が可能な実験系の構築に取り組んだ。III 型分泌装置を壊さずに反転膜小胞を作製・精製する方法を確立し、小胞内への蛋白質輸送に成功した。また、外からべん毛構成蛋白質を加えることで、小胞内にべん毛構造ができることを確認し、反転膜小胞中の輸送装置が生きた細菌中での機能を完全に保持していることを実証した。そこで、この実験系を用いて輸送に必要なエネルギー源を調べた。すると、これまでの知見と異なり、輸送に必要なとされる ATP 加水分解エネルギーとプロトン駆動力のどちらか片方のエネルギーさえあれば輸送が起こることがわかり、III 型分泌装置がそれぞれのエネルギーを独立して使うことができる「ハイブリッドエンジン型」の装置であることが明らかになった。

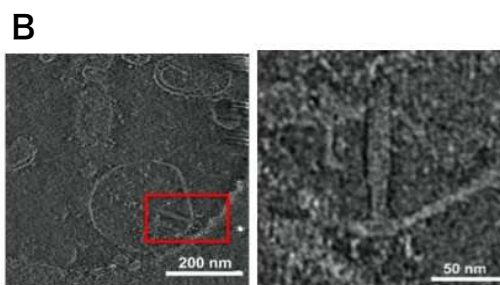


細菌べん毛と感染装置の模式図

また、外からべん毛構成蛋白質を加えることで、小胞内にべん毛構造ができることを確認し、反転膜小胞中の輸送装置が生きた細菌中での機能を完全に保持していることを実証した。そこで、この実験系を用いて輸送に必要なエネルギー源を調べた。すると、これまでの知見と異なり、輸送に必要なとされる ATP 加水分解エネルギーとプロトン駆動力のどちらか片方のエネルギーさえあれば輸送が起こることがわかり、III 型分泌装置がそれぞれのエネルギーを独立して使うことができる「ハイブリッドエンジン型」の装置であることが明らかになった。



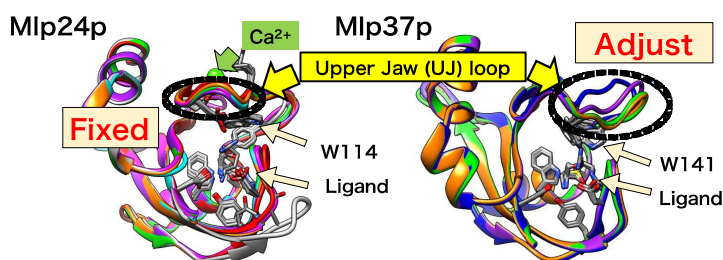
反転膜の生成法



反転膜小胞内にできたべん毛構造

(2) コレラ菌 dCACHE 型走化性受容体のリガンド認識機構の解明²

細菌は周囲の化学物質を走化性受容体により感知し、望ましい環境へ移動する走化性をもつ。コレラの病原菌である *Vibrio cholerae* の走化性受容体 Mlp24 は毒素産生にも関わる一方、Mlp37 はバイオフィルム形成にも関与する。両者はアミノ酸配列相同性が高く、様々なアミノ酸を認識するが、親和性は互いに異なる。また Mlp37 はタウリンも認識する。この差が生じる原因を解明するため、Mlp24 と Mlp37 のリガンド結合ドメインの構造 (Mlp24p, Mlp37p) を様々なリガンドが結合した状態で解析し、比較した。その結果、Mlp24 はリガンド結合部のループ構造が固定されているが Mlp37 はリガンドに合わせて変化させるため、違いが生じることがわかった。また、Mlp24 のループに Ca^{2+} が配位することでループが固定されていること、 Ca^{2+} により走化性応答が変化することを明らかにし、 Ca^{2+} がコレラ菌の行動を制御することを初めて明らかにした



Mlp24p と Mlp37p のリガンド結合部位の構造

左：Mlp24p の ligand free、L-Arg、L-Asp、L-Gly、L-Pro、L-Ser 複合体の構造の重ね合わせ

右：Mlp37p の L-Arg、L-Ser、タウリン複合体の構造を重ね合わせ。

(3) 高圧水素ガス環境下における高分子材料の構造変化

水素は二酸化炭素を排出しないエネルギー媒体であり、再生可能自然エネルギーから得た電気エネルギーの蓄積手段としても期待される。軽量で耐久性や靱性に優れた結晶性高分子材料は高圧水素貯蔵設備に材料だが、高圧水素ガスが結晶性高分子に及ぼす影響はよくわかっていない。そこで、高圧水素ガスが結晶化度に与える影響とガスの脱圧で生じる欠陥発生のプロセスを FTIR 分光法で調べた。その結果、加圧過程で結晶格子収縮と結晶化度増大が可逆的に生じ、脱圧過程でマイクロボイドが発生することが明らかになった

<参考文献>

1. Terashima, H.; Kawamoto, A.; Tatsumi, C.; Namba, K.; Minamino, T.; Imada, K. *MBio*. **2018**, *9*, e00988-18.
2. Takahashi, Y.; Nishiyama, SI.; Sumita, K.; Kawagishi, I.; Imada, K. *J. Bacteriol.* **2019**, *201*, e00779-18.

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) 多糖誘導体 (2) 局所分子形態 (3) キラル分離能 (4) 星型ブロック共重合体 (5) 星型ミセル

<平成30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30年度は、(1) 医薬品の製造や基礎研究において重要なキラル分離カラムの材料として利用されているアミロース誘導体のキラル分離能と局所分子形態の関係、および(2) ナノキャリアやナノリアクターとしての利用が期待されている感熱応答性ブロック共重合体からなる星型高分子の水溶液中でのミセル化・自己集合挙動等について研究を進めた。

(1) 多糖誘導体の局所分子形態とキラル分離能^{1,2}

多糖誘導体の一つであるアミローストリス (3,5-ジメチルフェニルカルバメート) (ADMPC) は光学異性体分離カラムの担体として広く用いられている。この光学異性体分離カラムの性能は、基材であるシリカへの多糖誘導体の固定化方法に強く依存することが知られているが、その理由については必ずしも明らかになっていない。最近我々は、環状アミロースから環状の ADMPC (cADMPC) を合成し、その溶液中における分子形態を精密に調査した。その結果、cADMPC は ADMPC よりも局所的に引き伸ばされたらせん構造を持つこと、そして環状鎖の剛直性が ADMPC より低いことを見出した¹。そこで、ADMPC 及び cADMPC を用いてキラルカラムを作製して光学異性体の分離能を詳細に調べ、多糖誘導体の局所分子形態との相関を明らかにすることを試みた²。

物理吸着法により作製された環状鎖キラルカラムは線状鎖 (ADMPC) のものとはかなり異なる性能を持ち、ラセミ化合物によって環状鎖カラムでのみ分離が可能なもの、そして線状鎖でのみ分離されるものの双方が見出

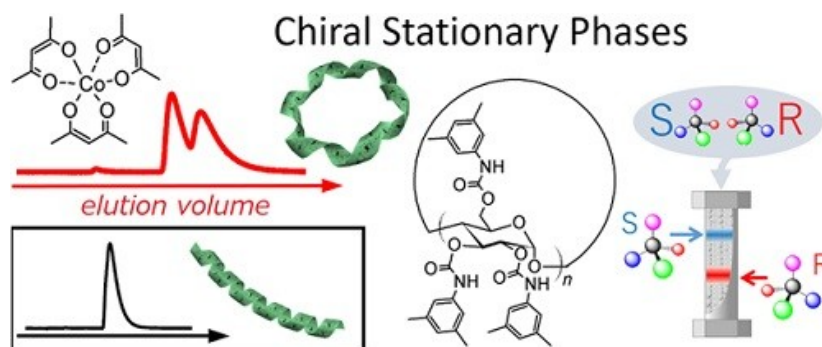


図1. 環状と線状のアミロース誘導体のキラル分離能の違い

された。この結果は ADMPC の局所らせん構造の違いがキラル分離能に影響を与えていることを強く支持する。さらに、ADMPC を多点でシリカ粒子に化学結合させたキラルカラムは環状鎖由来のものに近い分離能をもつこともわかった。この多点結合により、ADMPC 鎖の局所構造が環状鎖に近くなるためと考えられる。

(2) 両親媒性星型ブロック共重合体の溶液中での自己集合挙動³

星型高分子は、線状高分子に比べて高分子鎖に結合している官能基を溶液中で高密度化でき、また中心のコア部を保護できるため、機能性高分子のより機能化を目指して様々な新規星型高分子が合成されている⁴。

感熱応答性のブロック共重合体は、溶液中でミセル化し、ドラッグデリバリーシステムなどのナノキャリアやナノリアクターとしての利用が期待されているが、それを腕とする星型高分子が溶液中で形成する高分子ミセルは、

ナノキャリア等への応用が期待されているが、まだ研究例が少ない。我々は、生体適合性の優れたポリオキサゾリンの側鎖にイソプロピル基を導入した PIPOZ とエチル基を導入した PEOZ のブロック共重合体を、4 官能性のリンカーで結合させた 2 種類の 4 本腕星型ブロック共重合体 $\text{core-(PIPOZ-}b\text{-PEOZ)}_4$ と $\text{core-(PEOZ-}b\text{-PIPOZ)}_4$ について、熱水溶液中での自己集合挙動を主として小角 X 線散乱法により調べた。図 2 に示すように、より疎水的な PIPOZ ブロック鎖が内側にある $\text{core-(PIPOZ-}b\text{-PEOZ)}_4$ は高温で星型会合体あるいは星型ミセルを形成したが（ただし、液-液相分離も同時に観察された）、より親水的な PEOZ ブロック鎖が内側にある $\text{core-(PEOZ-}b\text{-PIPOZ)}_4$ については、高温でも星型会合体あるいは星型ミセルを形成せず、液-液相分離のみが観察された。星型ブロック共重合体におけるブロック共重合体の向きが自己集合挙動に著しい影響を与えることを示した初めての例である。

Temp.	$\text{core-(PIPOZ-}b\text{-PEOZ)}_4$	$\text{core-(PEOZ-}b\text{-PIPOZ)}_4$
25 °C		
50 °C		
60 °C, 70 °C		

図 2. 2 種類の星型ブロック共重合体の熱水溶液中での自己集合体の模式図

<参考文献>

1. Ryoki, A.; Yokobatake, H.; Hasegawa, H.; Takenaka, A.; Ida, D.; Kitamura, S.; Terao, K. *Macromolecules* **2017**, *50*, 4000–4006.
2. Ryoki, A.; Kimura, Y.; Kitamura, S.; Maeda, K.; Terao, K. *J. Chromatogr. A*, in press.
3. Sezonenko, T.; Qiu, X.-P.; Winnik, F. M.; Sato, T. *Macromolecules* **2019**, *52*, 935–944.
4. Ren, J. M.; McKenzie, T. G.; Fu, Q.; Wong, E. H. H.; Xu, J.; An, Z.; Shanmugam, S.; Davis, T. P.; Boyer, C.; Qiao, G. G. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 6743–6836.

論文リスト
(2018 年分)

Original Papers

- O-1 Generation of “Living” Species Using Perfluoroalkylsulfonic Acids in Concurrent Cationic Vinyl-Addition and Ring-Opening Copolymerization via Crossover Reactions
Hotta, D.; Kanazawa, A.; Aoshima, S.
Macromolecules **2018**, *51*, 7983–7992.
- O-2 Precise Synthesis of UCST-Type Amphiphilic Diblock Copolymers with Pendant Imidazolium Ionic Liquid Segments and Their Thermosensitive Physical Gelation at Extremely Low Concentrations in Water
Yokota, D.; Kanazawa, A.; Aoshima, S.
Polym. Chem. **2018**, *9*, 5080–5085.
- O-3 Ring-Like Assembly of Silica Nanospheres in the Presence of Amphiphilic Block Copolymer: Effects of Particle Size
Atsumi, C.; Araoka, S.; Landenberger, K. B.; Kanazawa, A.; Nakamura, J.; Ohtsuki, C.; Aoshima, S.; Sugawara-Narutaki, A.
Langmuir **2018**, *34*, 7751–7758.
- O-4 Synthesis of Highly Defined Graft Copolymers Using a Cyclic Acetal Moiety as a Two-Stage Latent Initiating Site for Successive Living Cationic Polymerization and Ring-Opening Anionic Polymerization
Yokoyama, N.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.
Macromolecules **2018**, *51*, 884–894.
- O-5 Aggregation of Cationic Amphiphilic Block and Random Copoly(vinyl ether)s with Antimicrobial Activity
Oda, Y.; Yasuhara, K.; Kanaoka, S.; Sato, T.; Aoshima, S.; Kuroda, K.
Polymers **2018**, *10*, 93.
- O-6 Heterogeneous Adhesion of Cells on Polymer Surface with Underlying Amorphous / Crystalline Phases
Matsuno, H.; Irie, S.; Hirata, T.; Matsuyama, R.; Oda, Y.; Masunaga, H.; Seki, Y.; Aoshima, S.; Tanaka, K.
J. Mater. Chem. B **2018**, *6*, 903–907.
- O-7 Precision Synthesis of Polylactide-Based Thermoresponsive Block Copolymers via Successive Living Cationic Polymerization of Vinyl Ether and Ring-Opening Polymerization of Lactide
Seki, Y.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Fujiwara, T.; Aoshima, S.

Macromolecules **2018**, *51*, 825–835.

- O-8 The Influence of the Substituents of Oxiranes on Copolymerization with Vinyl Ethers via Concurrent Cationic Vinyl-Addition and Ring-Opening Mechanisms
Miyamae, Y.; Kanazawa, A.; Tamaso, K.; Morino, K.; Ogawa, R.; Aoshima, S.
Polym. Chem. **2018**, *9*, 404–413.
- O-9 Synthesis of Helical Polyisocyanides Bearing Aza-Crown Ether Groups as Pendant
Kanbayashi, N.; Tokuhara, S.; Sekine, T.; Kataoka, Y.; Okamura, T.;
Onitsuka, K.
J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **2018**, *56*, 496-504.
- O-10 Polymerization Based on Alternating Insertion of an Isocyanide and Alkyne into Palladium-Carbon Bonds
Kataoka, Y.; Kanbayashi, N.; Okamura, T.; Onitsuka, K.
Polym. Chem. **2018**, *9*, 2797-2804.
- O-11 Cyclocopolymerization Based on Alternating Insertions of Isocyanide and Allene Units into a Palladium-Carbon Bond
Kanbayashi, N.; Ikegami, J.; Kataoka, Y.; Okamura, T.; Onitsuka, K.
Macromolecules **2018**, *51*, 6092-6098.
- O-12 Crystal Structures of Expanded Poly(L-leucine) Isomers Containing Bis(pyridine)silver(I) Moieties: Precise Formation of Secondary Structure Depending on the Side Chain
Okamura, T.
Chem. Eur. J. **2018**, *24*, 13437-13440.
- O-13 Cu/Zn-superoxide dismutase forms fibrillar hydrogels in a pH-dependent manner via a water-rich extended intermediate state
Fujiwara, N.; Wagatsuma, M.; Oba, N.; Yoshihara, D.; Tokuda, E.; Sakiyama, H.; Eguchi, H.; Ichihashi, M.; Furukawa, Y.; Inoue, T.; Suzuki, K.
PLoS ONE **2018**, *13*, 941-946.
- O-14 A Self-Build Apparatus for Oscillatory Flow Birefringence Measurements in a Co-Cylindrical Geometry
Tanaka, R.; Li, S.; Kashiwagi, Y.; Inoue, T.
Nihon Reoroji Gakkaishi **2018**, *46*, 221-226.
- O-15 Relationship between global and segmental dynamics of poly(butylene oxide) studied by broadband dielectric spectroscopy

Urakawa, O.; Yamane, M.; Tomie, S.; Inoue, T.
J. Chem. Phys. **2018**, *148*, 034904-1-12.

- O-16 Viscoelastic Properties of Tightly Entangled Semiflexible Polymer Solutions
Okada, Y.; Goto, Y.; Tanaka, R.; Katashima, T.; Jiang, X.; Terao, K.; Sato, T.;
Inoue, T.
Macromolecules **2018**, *51*, 9626-9634.
- O-17 Anisotropic Dynamics of Benzonitrile Confined in δ and ϵ Clathrate Phases of
Syndiotactic Polystyrene
Kobayashi, H.; Akazawa, S.; Urakawa, O.; Kaneko F.; Inoue, T.
Macromolecules **2018**, *51*, 8611-8619
- O-18 Rhological Behavior of Weakly Associated Polymers
Urakawa, O.; Ikuta, H.; Maji, S.; Inoue, T.
Nihon Reoroji Gakkaishi **2018**, *46*, 131-137.
- O-19 Linear viscoelastic studies on a transient network formed by host-guest interaction
Kashiwagi, Y.; Katashima, T.; Nakahata, M.; Takashima, Y.; Harada, A.;
Inoue, T.
J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys. **2018**, *56*, 1109-1117
- O-20 Introducing Large Counter Anions Enhances the Elastic Modulus of Imidazolium-
Based Polymerized Ionic Liquids
Matsumoto A.; Jacob, C.; Noda T.; Urakawa, O.; Runt, J.; Inoue, T.
Macromolecules **2018**, *51*, 4129-4142
- O-21 Rhological Behavior of Weakly Associated Polymers
Oba, N.; Inoue, T.
Nihon Reoroji Gakkaishi **2018**, *46*, 93-98.
- O-22 Role of Stress-optical Rule in Rheo-optics
Inoue, T.
Oleosience **2018**, *18*, 553-560.
- O-23 Toward a translational molecular ratchet: face-selective translation coincident with
deuteration in a *pseudo*-rotaxane
Hashidzume, A.; Kuse, A.; Oshikiri, T.; Adachi, S.; Okumura, M.;
Yamaguchi, H.; Harada, A.
Sci. Rep. **2018**, *8*, 8950.

- O-24 Copper(I)-catalyzed azide–alkyne cycloaddition polymerization of *N*-butyl-*N*-ethynyl-4-azidobenzenesulfonamide
Harada, T.; Kamon, Y.; Hashidzume, A..
Mater. Today Commun. **2018**, *17*, 229-237.
- O-25 Visible chiral discrimination via macroscopic selective assembly
Zheng, Y.; Kobayashi, Y.; Takashima, Y.; Hashidzume, A.; Yamaguchi, H.; Harada, A.
Commun. Chem. **2018**, *1*, 4.
- O-26 Solvent-Free Photoresponsive Artificial Muscles Rapidly Driven by Molecular Machines
Ikejiri, S.; Takashima, Y.; Osaki, M.; Yamaguchi, H.; Harada, A.
J. Am. Chem. Soc. **2018**, *140*, 17308-17315.
- O-27 Physical and Adhesion Properties of Supramolecular Hydrogels Crosslinked by Movable Cross-Linking Molecule and Host-Guest Interactions
Kobayashi, Y.; Zheng, Y.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A.
Chem. Lett. **2018**, *47*, 1387-1390.
- O-28 Mechanical Properties of Supramolecular Polymeric Materials Formed by Cyclodextrins as Host Molecules and Cationic Alkyl Guest Molecules on the Polymer Side Chain
Takashima, Y.; Otani, K.; Kobayashi, Y.; Aramoto, H.; Nakahata, M.; Yamaguchi, H.; Harada, A.
Macromolecules **2018**, *51*, 6318-6326.
- O-29 Control of the Threading Ratio of Cyclic Molecules in Polyrotaxane Consisting of Poly(ethylene glycol) and α -Cyclodextrins
Kobayashi, Y.; Nakamitsu, Y.; Zheng, Y.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A.
Chem. Commun. **2018**, *54*, 7066-7069.
- O-30 A Photoresponsive Polymeric Actuator Topologically Cross-Linked by Movable Units Based on a [2]Rotaxane
Takashima, Y.; Hayashi, Y.; Osaki, M.; Kaneko, F.; Yamaguchi, H.; Harada, A.
Macromolecules **2018**, *51*, 4688-4693.

- O-31 Adhesion of Dissimilar Materials through Host-Guest Interactions and its Re-Adhesion Properties
Takashima, Y.; Shojima, Y.; Sekine, T.; Osaki, M.; Kobayashi, Y.; Yamaguchi, H.; Sekito, T.; Hatano, K.; Nakajima, K.; Harada, A.
Chem. Lett. **2018**, *47*, 1255-1257.
- O-32 Formation of Inclusion Complexes of Poly(hexafluoropropyl ether)s with Cyclodextrins
Nomimura, S.; Osaki, M.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A.
Chem. Lett. **2018**, *47*, 322-325.
- O-33 The Helix Rearrangement in the Periplasmic Domain of the Flagellar Stator B Subunit Activates Peptidoglycan Binding and Ion Influx.
Kojima, S.; Takao, M.; Almira, G.; Kawahara, I.; Sakuma, M.; Homma, M.; Kojima, C.; Imada, K.
Structure. **2018**, *26*, 590–598.
- O-34 Insight into structural remodeling of the FlhA ring responsible for bacterial flagellar type III protein export.
Terahara, N.; Inoue, Y.; Kodera, N.; Morimoto, YV.; Uchihashi, T.; Imada, K.; Ando, T.; Namba, K.; Minamino, T.
Sci Adv. **2018**, *4*, eaao7054
- O-35 *In Vitro* Reconstitution of Functional Type III Protein Export and Insights into Flagellar Assembly.
Terashima, H.; Kawamoto, A.; Tatsumi, C.; Namba, K.; Minamino, T.; Imada, K.
MBio. **2018**, *9*, e00988-18.
- O-36 ATR FTIR Spectroscopic Study on Insect Body Surface Lipids Rich in Methylene-Interrupted Diene
Kaneko, F.; Katagiri, C.; Sasaki, G.; Nagashima, K.
J. Phys. Chem. B **2018**, *122*, 12322–12330.
- O-37 Chain Stiffness of Cellulose Tris(phenylcarbamate) in Tricresyl Phosphate (TCP)
Jiang, X.-Y. ; Sato, T.; Terao K.
Polym. Bull. **2018**, *75*, 1265–1273.
- O-38 Colloidal Dispersion of a Perfluorosulfonated Ionomer in Water-Methanol Mixtures
Li, S.; Terao, K.; Sato, T.
Polymers **2018**, *10*, 72.

- O-39 Theory of the Flower Micelle Formation of Amphiphilic Random and Periodic Copolymers in Solution
Sato, T.
Polymers **2018**, *10*, 73.
- O-40 Kinetics of Morphological Transition between Cylindrical and Spherical Micelles in a Mixture of Anionic-Neutral and Cationic-Neutral Block Copolymers Studied by Time-Resolved SAXS and USAXS
Takahashi, R.; Narayanan, T.; Yusa, S.; Sato, T.
Macromolecules **2018**, *51*, 3654-3662.
- O-41 Linear and Cyclic Amylose Derivatives Having Brush Like Side Groups in Solution: Amylose Tris(*n*-octadecylcarbamate)s
Ryoki, A.; Kim, D. C.; Kitamura, S.; Terao, K.
Polymer **2018**, *137*, 13-21.

Review Articles

- R-1 モノクローナル抗体を用いたセンシング・触媒システム
山口浩靖
日本素材物性学会誌 **2018**, *29-1/2*, 1-6.
- R-2 Bacterial flagellar axial structure and its construction.
Imada, K.
Biophys. Rev. **2018**, *10*, 559-570.
- R-3 Novel insight into an energy transduction mechanism of the bacterial flagellar type III protein export.
Terashima, H.; Imada, K.
Biophys Physicobiol. **2018**, *15*, 173-178.
- R-4 散乱法を用いた溶液中での高分子ナノ集合体の構造解析
佐藤尚弘, 李妍
高分子論文集 **2018**, *75*, 293-336.

- R-5 放射光小角X線散乱法による線状・環状・分岐高分子の溶液中における分子形態および分子間相互作用の研究
寺尾憲, 蔣昕悦, 領木研之, 長谷川博一
高分子論文集 **2018**, 75, 254-264.

Books

- B-1 リビングカチオン重合による刺激応答性高分子の精密設計 (分担執筆)
青島貞人, 金澤有紘
刺激応答性高分子ハンドブック, pp. 61-68, NTS (**2018**).
- B-2 Sequence-Controlled Polymers via Cationic Polymerization
Aoshima, S.; Kanazawa, A.
In Sequence-Controlled Polymers, Lutz, J.-F. Ed., Chapter 11, 327–348, (**2018**).
- B-3 Multivalency in Cyclodextrin/Polymer Systems (分担執筆)
Hashidzume, A.; Harada, A.
Multivalency: Concepts, Research and Applications, pp.123–142 Wiley (**2018**).
- B-4 機能性抗体の創製
山口浩靖
CSJ カレントレビュー 30 生命機能に迫る分子化学, 日本化学会編, pp. 122-129, 化学同人 (**2018**).
- B-5 Chapter 1 Salmonella Flagellum
Minamino, T.; Morimoto, VY.; Kawamoto, A.; Terashima, H.; Imada, K.
Salmonella - A Re-emerging Pathogen, Intech Open (**2018**).
- B-6 Controlling Production with Small Numbers: Precision Apparatuses Made of Proteins at Work in Bacteria.
Imada, K.
Minorities and Small Numbers from Molecules to Organisms in Biology Toward a New Understanding of Biological Phenomena (Editors: Nagai, T and Togashi, Y). pp. 107-114, Springer (**2018**).
- B-7 Conformational Properties of Cellulose and Amylose Derivatives

Terao, K.; Sato, T.

Yang, G.; Xiao, L.; Lamboni, L. Eds. *Bioinspired Materials Science and Engineering*, Wiley, pp. 167-183 (2018).

- B-8 分子キャラクタリゼーションと溶液中での自己集合体形成
高橋倫太郎, 佐藤尚弘
日本化学会編, 構造制御による革新的ソフトマテリアル創成—ブロック共重合体の精密階層制御・解析・機能化, CSJ カレントレビュー29, 化学同人; 京都, pp. 30-39 (2018).
- B-9 温度応答性高分子の溶液物性解析
佐藤尚弘
宮田隆志編, 刺激応答性高分子ハンドブック, エヌ・ティー・エス, pp. 167-183 (2018).
- B-10 環状アミロースからの剛直環状高分子の合成と溶液中における構造・物性解析
寺尾憲
手塚育志監修, 環状高分子の合成と機能発現, シーエムシー出版, pp. 181-190 (2018).

Miscellaneous Publications

- M-1 オリゴエチレンオキシド鎖を有するエポキシ化合物とビニル化合物からなる温度応答性共重合体
青島貞人、金澤有紘、森野一英、玉祖健一、小川亮
特願 2018-207962 (出願日：2018年11月5日)
- M-2 顔料分散樹脂、顔料分散体および塗料組成物
尾田浩、青島貞人、金澤有紘
特願 2018-083224 (出願日：2018年4月24日)
- M-3 研究室紹介
鬼塚清孝、岡村高明、神林直哉
Organometallic News, 2018, 97-98.
- M-4 モノクローナル抗体を用いたキラル分離・可視化システム

山口浩靖, 原田明
高分子 **2018**, 67, 398-399.

M-5 「分ける」と「混ぜる」
佐藤尚弘
高分子 **2018**, 67, 384.

M-6 高分子分析の進歩
佐藤尚弘
高分子論文集 **2018**, 75, 241-242.

M-7 剛直な環状アミロース誘導体の溶液中における分子形態
寺尾 憲*, 領木 研之, 横畠 広美, 金 東贊
Photon Factory Activity Report 2017 **2018**, 35, Part B, 32.

博士・修士論文題目と 修了者の進路

修士論文題目（平成 30 年度修了者）

学生氏名	指導教員	論文題目
伏見 ころ	栗栖 源嗣	ヘリオバクテリア由来ホモダイマー型光合成反応中心の X 線結晶構造解析
荒本 光	高島 義徳	可逆的な架橋点を有するヒドロゲルの作製と酸化還元応答性の評価
以倉 峻平	高島 義徳	超分子架橋を含む高分子材料の作製とその力学特性の評価
石川 真実	鬼塚 清孝	白金-炭素結合をもつ金属錯体を骨格とする拡張型ポリ(L-アミノ酸)の合成
伊勢 茜	栗栖 源嗣	根型フェレドキシン-NADP ⁺ 還元酵素の酸化還元状態に留意した精密構造解析
一野 陽希	高島 義徳	Gelatin を基盤とする超分子材料の作製
大坪 真理	佐藤 尚弘	水溶液中におけるコラーゲンとシリカナノ粒子の複合体形成
大西 美優	井上 正志	溶液およびゲル網目中の会合性高分子の粘弾性とそのメカニズム
岡田 広大	今田 勝巳	<i>Porphyromonas gingivalis</i> の線毛蛋白質 FimA の構造
岡田 万里奈	鬼塚 清孝	非極性溶媒への可溶化によるニトロゲナーゼ鉄-硫黄クラスターモデルの合成検討
岡林 志穂	山口 浩靖	Hoveyda-Grubbs 触媒に結合するモノクローナル抗体の作製
籠崎 春奈	青島 貞人	アゾベンゼン含有モノマーとアルデヒドの制御カチオン重合による光機能性及び分解性を有するポリマーの精密合成
加藤 隆誠	青島 貞人	トリメチルシリルビニルエーテルの制御カチオン重合及び新規分解性共重合体の合成
韓 佳運	佐藤 尚弘	ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)の相分離水溶液中におけるコロイドの分散状態
北川 征樹	今田 勝巳	高基質特異性 L-リシン酸化酵素の活性化機構及び基質認識機構の解明
木村 俊次	佐藤 尚弘	水溶性アミロースカルバメート誘導体の相分離挙動と低分子との複合体形成

神阪 輝	佐藤 尚弘	両親媒性交互共重合体ミセルとポリカチオンが水溶液中で形成するポリイオンコンプレックス
三枝 真理奈	鬼塚 清孝	剛直なフタルイミドを主鎖骨格に有する光学活性高分子の合成と二次構造形成
寶來 健介	山口 浩靖	パラジウム錯体とモノクローナル抗体との超分子触媒を用いた立体選択的カップリング反応
谷林 峻	中川 敦史	結晶場に束縛された蛋白質分子を用いたピンポイント配位構造決定法の開発
都築 侑果	今田 勝巳	コレラ菌走化性受容体 Mlp 8, Mlp 37 の構造解析
坪内 杏子	鬼塚 清孝	ビス(ピリジン)銀錯体骨格を持つ拡張型ポリ(α -アミノ酸)の合成と二次構造
友藤 優	佐藤 尚弘	多重らせん多糖類の変性および再性挙動
西内 光希	今田 勝巳	<i>Bacillus</i> 属菌べん毛モーター固定子蛋白質 MotS の構造解析
野田 健	井上 正志	セルロースナノファイバー／高分子複合材の補強効果に関する研究
林 恵佑	青島 貞人	<i>o</i> -フタルアルデヒドとビニルモノマーとのカチオン共重合の制御
古川 光樹	後藤 祐児	等電点における α -シヌクレインアミロイド線維形成機構の解明
丸山 和也	青島 貞人	種々の環状アセタールとビニルモノマーのビニル付加・開環同時制御カチオン共重合：モノマー構造が共重合挙動に及ぼす影響
三村 真紀	青島 貞人	ビニルエーテル，オキシラン，ケトンのビニル付加・開環・カルボニル付加同時カチオン三元共重合におけるモノマー配列制御法の開拓
山崎 翔太	橋爪 章仁	<i>t</i> -ブチルエステルを有する 3-アジド-1-プロピン誘導体の合成とヒュスゲン環化付加重合
LI ZHIYU	橋爪 章仁	高密度トリアゾールポリマーの機能開拓

以上 31 名

博士論文題目（平成 30 年度修了者）

学生氏名	指導教員	論文題目
安達 琢真	山口 浩靖	Creation of Functionalized Supramolecular Systems Based on Chiral Recognition of Monoclonal Antibodies (モノクローナル抗体のキラル認識能に基づく機能性超分子システムの創成)
岡田 祐樹	井上 正志	Rheo-Optical Study on Viscoelasticity and Molecular Dynamics of Semiflexible Polymer Solutions (流動光学的手法を用いた半屈曲性高分子溶液の粘弾性とダイナミクスに関する研究)
高橋 洋平	今田 勝巳	Ligand recognition mechanism of dCACHE type chemoreceptors of <i>Vibrio cholerae</i> (dCACHE 型コレラ菌走化性受容体のリガンド認識機構)
堤 研太	中川 敦史	Structural studies of macromolecular assemblies using cryo-electron microscopy: Hierarchical assembly of the virus and the drug efflux mechanism of the multidrug efflux pump (クライオ電子顕微鏡による生体超分子の構造研究：階層的なウイルスの形成機構と多剤排出ポンプの薬剤排出機構)
横田 大地	青島 真人	Block and Alternating Polyelectrolytes with Ionic Liquid-Type Moieties: Precise Synthesis and Characteristic Thermosensitive Behavior (イオン液体型構造を側鎖に有するブロック及び交互型高分子電解質：精密合成と特徴的な温度応答挙動)
領木 研之	佐藤 尚弘	Solution Properties and Chiral Separation Ability of Cyclic Amylose Carbamates (環状アミロースカルバメート誘導体の溶液物性とキラル分離能)
Tetiana Sezonenko	佐藤 尚弘	Self-Association Behavior of Amphiphilic Copolymers with Branch Architectures in Aqueous Solution (分岐構造を有する両親媒性共重合体の水溶液中での自己会合挙動)

以上 7 名

平成 30 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

(株) クラレ	高圧ガス工業 (株)
コニカミノルタ (株)	小林製薬 (株)
J S R (株)	住友化学 (株)
住友ゴム工業 (株)	住友ベークライト (株)
東洋紡 (株)	東レ (株)
(株) 豊田自動織機	(公財) 日本板硝子材料工学助成会
(株) 日本触媒	日本たばこ産業 (株)
日立化成 (株)	兵庫県教育委員会
(株) グリヂストーン	ホーユー (株)
三井化学 (株)	三井物産 (株)
三菱ケミカル (株)	三菱電機 (株)

<博士後期課程>

国立大学法人大阪大学
大塚化学 (株)
(株) カネカ
国立大学法人京都大学
住友化学 (株)
積水化学工業 (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 2018

令和元年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
