

アニュアルレポート 2019

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	28
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
令和元年年度博士前期・後期課程修了者進路	35

巻頭言

この巻頭言を書くにあたって、2018年の巻頭言を読み直してみると、大阪北部地震、西日本豪雨、台風21号、北海道胆振東部地震と天災続きだったと記されていました。それと比較すると、2019年は東日本での台風による豪雨被害などはありましたが、比較的平穏な年だったように思います。この年の最大の出来事は、なんといっても、元号が「平成」から「令和」に改まり、日本人には新しい時代が始まったと感じさせる年となったことでしょう。

日本の盛衰に40年周期説というのがあって、明治維新（1868年）から日露戦争（1904年）までが上げ潮、それから太平洋戦争終戦（1945年）までが引き潮、そして終戦からバブル景気の絶頂期（1985年ころ）が再び上げ潮で、それ以降が引き潮の時代であったという見方です。「平成」は、ちょうどこの引き潮の時代にあたります。「令和」の新しい時代を、この引き潮から再度上げ潮に転じる時代にしていきたいところです。

とはいうものの、当専攻と密接に関係する日本の化学工業の景気は近年順調で、当専攻の大学院から巣立っていかれた学生さんの多くは、化学メーカーの研究所等に就職され、特にドクターコース修了者が、化学メーカーに多数就職されるようになってきたのが最近の傾向です。今後とも、高度な研究能力を身につけた博士人材の育成が、当専攻に課せられた使命だと考えています。

博士人材に対するニーズが高まってきたのは、化学工業における技術の高度化とさらなる技術革新が喫緊の課題となってきたことに由来すると思われれます。2020年は、シュタウディンガー博士が高分子説を提唱してからちょうど100年目にあたるそうです。この100年の間における高分子科学の進歩は著しく、すでに確立した学問と考える向きもあるようですが、生体系における高分子と比較すると合成高分子の機能性はまだまだ見劣りすることを考えると、これからこそ高分子科学には革新的な発展が必要と思われれます。

当専攻の2019年の研究進捗を、このレポートにてご報告いたします。高分子科学における革新的発展には、やはり高分子を基礎から見直すことが必須で、基礎的な進歩の積み重ねがイノベーションを生み出すのだと思われれます。このレポートにおいて、その地道ではありますが基礎的進歩の積み重ねを読み取っていただければ幸甚です。

（この巻頭言を書いている2020年4月現在、世界的な新型コロナウイルス感染拡大に伴い緊急事態宣言が出されている最中で、大阪大学における教育・研究とも休業状態となっています。正常な教育・研究が行えない歯がゆさを感じながら、1年後には、昨年はコロナ渦で大変な年だったなと思い出話（笑い話）ができる状況になっていることを期待しています。）

2019年度高分子科学専攻長 佐藤 尚弘

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

研究活動概要 (2019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

<令和元年度の主な研究活動概要>

これまで我々は、様々なリビングカチオン重合系やビニル付加・開環同時カチオン共重合系を開拓し、さらにそれらを用いて新規機能性ポリマーを合成してきた。昨年度は、以下の検討などを行った。

(1) フェニルビニルエーテル類のカチオン重合: Friedel-Crafts 反応の制御によるリビング重合および新規構造ポリマーの合成

フェニルビニルエーテル (PhVE) は構造がシンプルで、生成ポリマーの物性に興味を持たれるが、そのカチオン重合は1950年代から高分子量体を得られないことが知られている。そこで、まずPhVEのカチオン重合における副反応の検討を行った。その結果、重要な副反応としてFriedel-Crafts (F-C) 反応を見出し、そのF-C反応を抑制することでリビング重合系を確立した (図1)。また逆に、F-C反応を利用することで、新しい構造のポリマーも合成された。

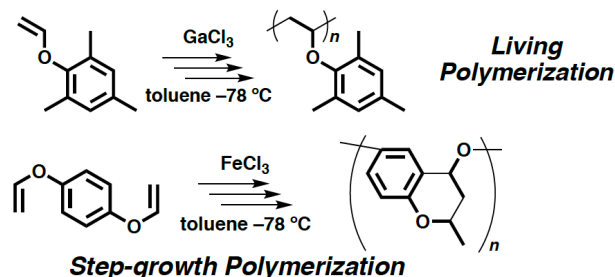


図1. PhVE 類のリビングカチオン重合及び新規構造ポリマーの合成

(2) ヨードニウム塩を有機ルイス酸に用いたメタルフリーリビングカチオン重合

以前当研究室では、ジフェニルヨードニウム (DPI) 塩を用いた光開始制御カチオン重合系を構築した。本研究では、DPI塩がルイス酸としての性質を示し、中心ヨウ素が生長末端のハロゲンを引き抜くことでカチオン重合触媒として働く可能性があると考え、様々なビニルモノマーのメタルフリーリビングカチオン重合を検討した。図2に、リビング重合性確認のため行った、モノマー添加実験で得られたポリマーの分子量分布を示した。

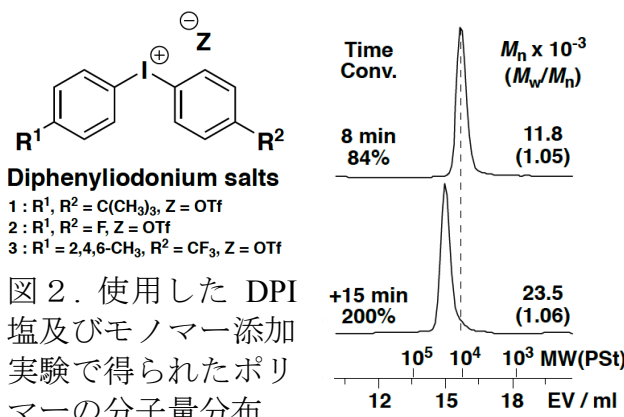


図2. 使用した DPI 塩及びモノマー添加実験で得られたポリマーの分子量分布

(3) 異種機構同時共重合による新しい配列制御法の開拓: 交互共重合体の合成

異なる複数の重合機構あるいは有機反応を系中で同時進行させる“タンデム反応”に基づいた新たな共重合により、従来は困難であった配列を制御する手法を開発した。本研究では、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 (MDOP) と ϵ -カプロラクトン (CL)、触媒に EtSO₃H 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た配列制御に挑戦した。まず CL 単独連鎖の無いポリマーを合成し、続いて真空ポンプで MDOP モノマーを系外に追い出し解重合

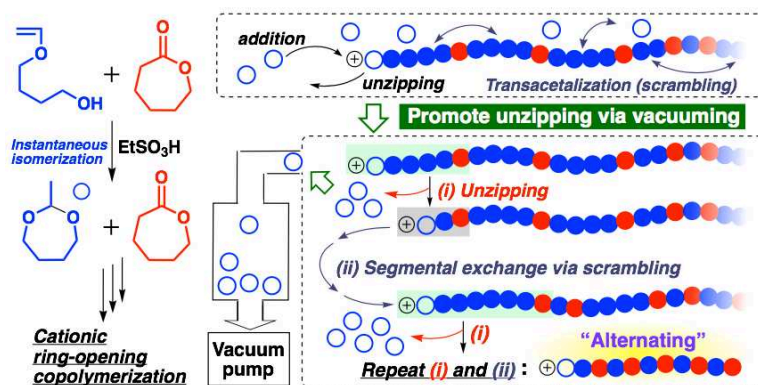


図 3. 異種機構同時共重合における新しい配列制御法のコンセプト

を促進することにより、交互配列ポリマーへ変換することが可能となった (図 3)。

さらに、重合温度変化による配列制御も設計した。このためには生長反応において、エステル由来生長末端から環状アセタールモノマーへの交差生長が高選択的に進行することが重要であった。まず、MDOP、 δ -バレロラクトン (VL)、EtSO₃H を組み合わせた系で、これらを適切な濃度で 30 °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 °C に昇温することで、交互性配列のポリマーへ変換が可能となった。

<参考文献>

1. Higuchi, M.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *ACS Macro Lett.* **2020**, *9*, 77–83.
2. Kato, R.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *ACS Macro Lett.* **2019**, *8*, 1498–1503.
3. Mimura, M.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *Macromolecules* **2019**, *52*, 7572–7583.
4. Maruyama, K.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 5304–5314.
5. Yokota, D.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *Macromolecules* **2019**, *52*, 6214–6249.
6. Kigoshi, S.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2019**, *57*, 2021–2029.
7. Kigoshi, S.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S. *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 4209–4219.
8. Matsumoto, S.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S. *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 4134–4141.
9. Hayashi, K.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 3712–3717.

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

<令和元年度の主な研究活動概要>

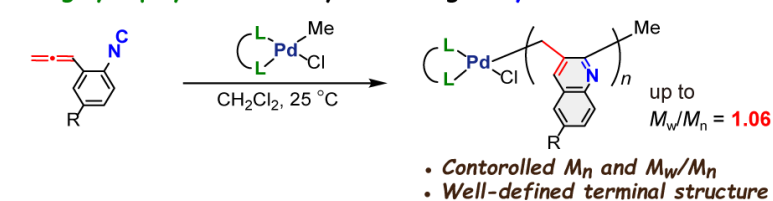
当研究室では、遷移金属元素を活用した高分子科学を基軸として、新しい高分子合成反応の開拓と機能性高分子の創出に関する研究を行っている。今年度は、面不斉金属錯体触媒を用いた光学活性高分子の合成と機能化、拡張型ポリペプチドの合成、金属酵素モデル錯体の合成と特性についての研究を中心に検討した。

(1) イソシアニドとアレンの交互挿入反応に基づくリビング環化共重合反応

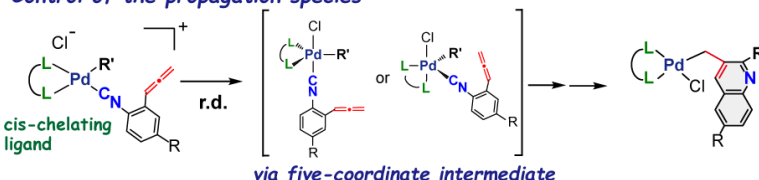
当研究室では以前に、オルト位にアレン基を有するアリアルイソシアニドをモノマーとした環化共重合反応により、主鎖にキノリレン-2,3-メチレン骨格を有する新しい高分子の合成に成功している。一方で、成長末端パラジウム錯体の反応性が非常に高く、成長反応を制御できないことが問題であった。

そこで、パラジウム錯体の配位子を種々検討したところ。適切な二座配位子を用いた場合、分子量分布の狭い目的とする高分子が得られることを見出した¹。更にこの反応系では、開始剤であるパラジウム錯体とモノマーの仕込み比によって分子量を直線的に制御することができた。また、重合後の成長末端にキノリルメチルパラジウム錯体の存在が確認でき、重合後に再度モノマーを添加した場合も、狭い分子量分布を維持したまま分子量が増加した。以上の実験からこの反応がリビング重合性を有していることがわかった。反応解析の結果、本重合系では二座配位子の種類によって成長末端の反応性を制御することができ、リビング重合系の達成には配位子を適切に選択することが重要であることが明らかになった。

Living cyclopolymerization system using isocyanide and allene



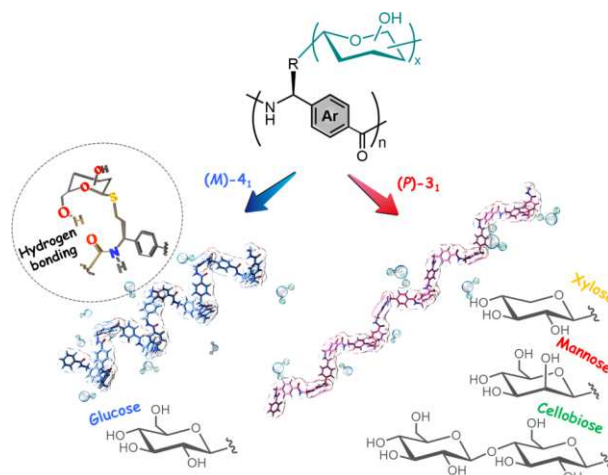
Control of the propagation species



(2) 側鎖の糖置換基によってらせん反転を示すグリコアリロペプチド

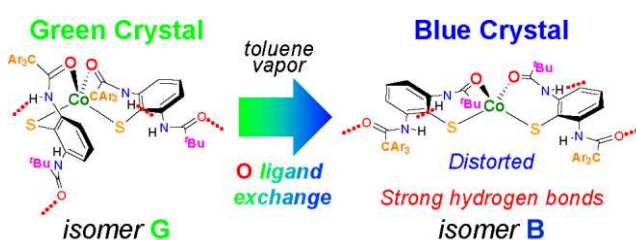
これまで当研究室では、不斉重合反応と重合後変換を組み合わせることで、主鎖にアリレン骨格を有する新しい非天然型ポリペプチド (“アリロペプチド”) を合成し、それらが溶液中で安定な一方向巻のらせん構造を形成することを明らかとして

いる²。今年度は、*p*-フェニレン骨格を有するアリロペプチドの側鎖に糖置換基が導入されたグリコアリロペプチドを合成した。糖がD-グルコースの場合、水中において通常の右巻きのらせんではなく左巻きのらせんが誘起された。興味深いことに、この現象はD-グルコース選択的であり、グルコース二分子がつながったD-セルビオースやD-グルコースのエピマーであるD-マンノースなど、その他の糖置換基では通常の右巻きのらせんが誘起された。このことから、側鎖の僅かな違いを高分子主鎖が認識し、らせん構造を決定していることが明らかとなった³。



(3) 嵩高いアシルアミノ基を持つビス(アレーンチオラート)コバルト錯体の結晶状態での構造変化とクロミズム

金属蛋白質の優れた機能は、蛋白質により形成される特異な環境と、それにより制御された活性中心により達成されている。当研究室では三次元構造を形成する拡張型ポリペプチド⁴と活性部位モデル錯体の研究



を系統的に行っている。分子内 NH \cdots S 水素結合と嵩高い疎水基 Ar₃C (Ar = 4-*t*-BuC₆H₄)を有する非対称なアレーンチオラート錯体の研究途中、外部刺激による色の変化(クロミズム)を示すコバルト錯体を見出した⁵。この錯体は、溶液中では一般的な緑色であるが、トルエンからの再結晶で青色、THF/*n*-ヘキサンからは緑色結晶を生じた。2つは配位している酸素原子が異なる異性体 **B**, **G** であり、驚いたことに **G** はトルエン蒸気により結晶状態を保ったまま **B** へと変化した(右上図)。青色は強い分子間水素結合により誘起されたコバルト周りの歪みが原因であり、外力により水素結合を切断すると歪みは容易に解消して緑色粉末へと変換し、トルエン蒸気により青色結晶を再生した。

<参考文献>

1. Kanbayashi, N.; Okamura, T.; Onitsuka, K., *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 15307-15317.
2. Ishido, Y.; Kanbayashi, N.; Okamura, T.; Onitsuka, K., *ACS Macro Lett.* **2019**, *8*, 694-699.
3. Ishido, Y.; Kanbayashi, N.; Fujii, N.; Okamura, T.; Haino, T.; Onitsuka, K., *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 2767-2770.
4. Okamura, T.; Tsubouchi, K.; Onitsuka, K., *Chem. Asian J.* **2019**, *14*, 2950-2952.
5. Okamura, T.; Tomita, Y.; Onitsuka, K., *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 1164-1168.

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) 高分子化イオン液体 (2) 電導度 (3) セグメント運動
- (4) 会合性高分子 (5) からみ合い相互作用 (6) 応力光学則

<令和元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。令和元年度は、(1) 高分子化イオン液体の導電性と分子ダイナミクス、(2) 会合性高分子/からみ合い線状高分子混合系のレオロジーなどの研究を行った。

(1) 高分子化イオン液体の導電性と分子ダイナミクス

イオン液体は、高い導電性を持つが液体であるため固体化が望まれている。当研究室では、これまでにイオン液体を重合した高分子化イオン液体の導電性と分子ダイナミクスの関係について検討してきた。基本的な分子設計の指針を得るために、主鎖型と側鎖型の高分子化イオン液体の物性の差異について検討した¹。Fig. 1 に分子構造を示す。繰り返し単位の組成式はどちらも $C_9H_{17}N_2$ である。主鎖型の場合には結晶化しやすいため、本研究では分岐を導入した。対アニオンには、TFSI⁻、NfO⁻、CPFSI⁻を使用した。

DSC 測定の結果、側鎖型は全て非晶性であり、主鎖型は履歴により結晶化した。以下では、非晶状態での結果について述べる。粘弾性測定から、セグメント運動の速さの指標 ω_α 、誘電緩和測定からイオン対の緩和速度 ω_{max} と電導度 σ_0 を求めた。同じ温度では、主鎖型の方が電導度が大きくなった。これは、主鎖型の方が低いガラス転 T_g を持つためと考えられた。Fig. 2 には、 T_g で換算した σ_0 の温度依存性を示す。この換算を行うと、対イオンの種類による差は小さく、主鎖型と側鎖型でそれぞれ普遍的な挙動が見られる。また、側鎖型の方が高い電導度を示すことがわかる。さらに、ガラス転移温度以下 ($T < T_g$) では主鎖型と側鎖型の差が著しい。主鎖型では、どの温度域でも電導度と ω_α の間に相関が見られたが、側鎖型では $T < T_g$ では解離が見られた。この原因は、

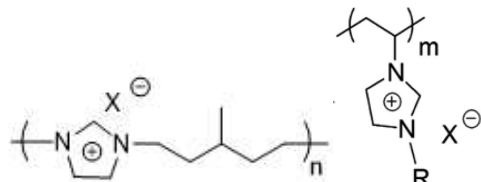


Fig. 1. 主鎖型 (左) と側鎖型 (右) の高分子イオン液体.

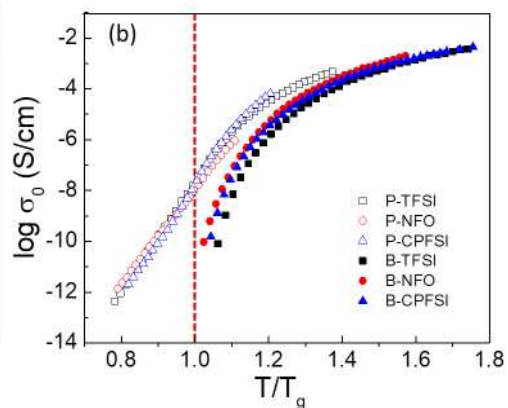


Fig. 2. 高分子イオン液体の導電度の温度依存性.

側鎖型ではイオン凝集が生じ、これがイオンチャンネルとして作用し、 T_g 以下での電導に支配的に寄与していると考えられた。側鎖型ではイオン凝集は、過去の研究でX線散乱実験と計算機実験からも存在が確認されている。

(2) 会合性高分子／からみ合い線状高分子混合系のレオロジー

水溶液中で疎水性相互作用によって鎖末端部分が会合するテレケリック型高分子は、増粘剤等のレオロジー制御材として広く用いられており、会合点の解離・再会合がその特徴的なレオロジー特性を支配することが知られている。しかし、からみ合い相互作用も重要な因子の一つであり、その効果を明らかにするために、本研究では線状高分子との混合系を用いて、からみ合い密度を制御することによるレオロジー特性の変化を調べた。具体的には、Hydrophobically modified ethoxylated urethane (HEUR) とポリアクリル酸ナトリウム (PAANa) の水溶液系を選択した。そして、動的粘弾性測定と動的複屈折の同時測定を行い、各成分のからみ合い密度およびダイナミクスを詳細に検討した。

Fig. 3 に HEUR/PAANa 混合水溶液($\phi_H = 0.014$, $\phi_P = 0.015$), 純 HEUR 水溶液($\phi_H = 0.014$) および純 PAANa 水溶液($\phi_P = 0.015$) の複素弾性率の角周波数依存性を示す。また、混合系のスペクトルを応力光学則により 2 成分に分離した結果を Fig. 4 に示す。分離したスペクトルについては、異種分子間からみ合い密度を考慮した上で、ダブルレプテーション (DR) モデルを用いて記述することができた。このことから、からみ合いの解消と会合点の解離が同時に進行していると結論した。

<参考文献>

1. Iacob, C.; Matsumoto, A.; Brennan, M.; Liu, H.; Paddison, S. J.; Urakawa, O.; Inoue, T.; Sangoro, J.; Runt, J.; *Acs Macro Lett*, **2017**, *6*, 941-946
2. Matsumoto, A.; Iacob, C.; Noda, T.; Urakawa, O.; Runt, J.; Inoue, T.; *Macromolecules*, **2018**, *51*, 4129-4142
3. Kuray, P.; Noda, T.; Matsumoto, A.; Iacob, C.; Inoue, T.; Hickner, M. A.; Runt, J.; *Macromolecules* **2019**, *52*, 6438-6448.
4. Chiba, T.; Katashima, T.; Urakawa, O.; Inoue, T.; *Nihon Reoroji Gakkaishi* **2020**, *48*, 49-54.

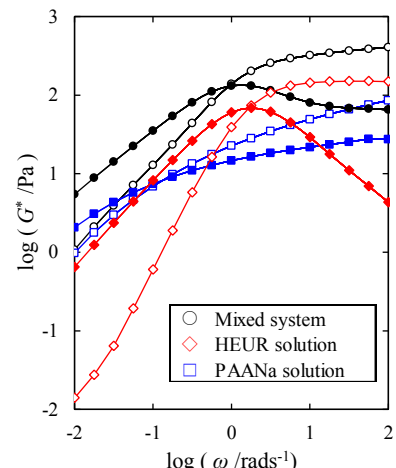


Fig. 3. HEUR, PAANa, 混合溶液の貯蔵弾性率 G' (open) と損失弾性率 G'' (filled) の周波数依存性。

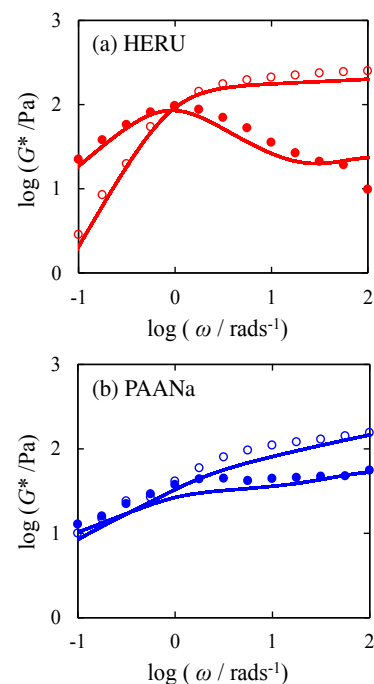


Fig. 4. 混合系スペクトルの分離結果: (a)HEUR, (b) PAANa 成分。実線は DR model による計算結果。

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) 銅(I)触媒アジド・アルキン環化付加重合
- (2) 高密度トリアゾールポリマー
- (3) ブロック共重合体
- (4) 単分散オリゴエチレングリコール
- (5) チオール・イン反応
- (6) 均一架橋高分子

<令和元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。令和元年度は、(1) 銅(I)触媒アジド・アルキン環化付加重合による新規ブロック共重合体の合成、および (2) 単分散オリゴエチレングリコールからチオール・イン反応によって形成される均一架橋高分子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重合による新規ブロック共重合体の合成

銅(I)触媒アジド・アルキン環化付加 (CuAAC) とは、銅(I)化合物の存在下、アジドとアルキンが 1,3-双極子環化付加し 1,2,3-トリアゾールを形成する反応である。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。令和元年度は、プロパルギル基を有する PEG の存在下で、3-アジド-1-プロピン (AP) または 3-アジド-1-ブチン (AB) の CuAAC 重合によって PEG と高密度 1,2,3-トリアゾールブロックの新しいジブロックコポリマー (EG m - b -AP n および EG m - b -AB n) を合成した (ここで、 m と n は重合度を表す)^{1,2}。EG m - b -AP n は、 N,N -ジメチルホルムアミド中で分子分散状態を取り、蛍光

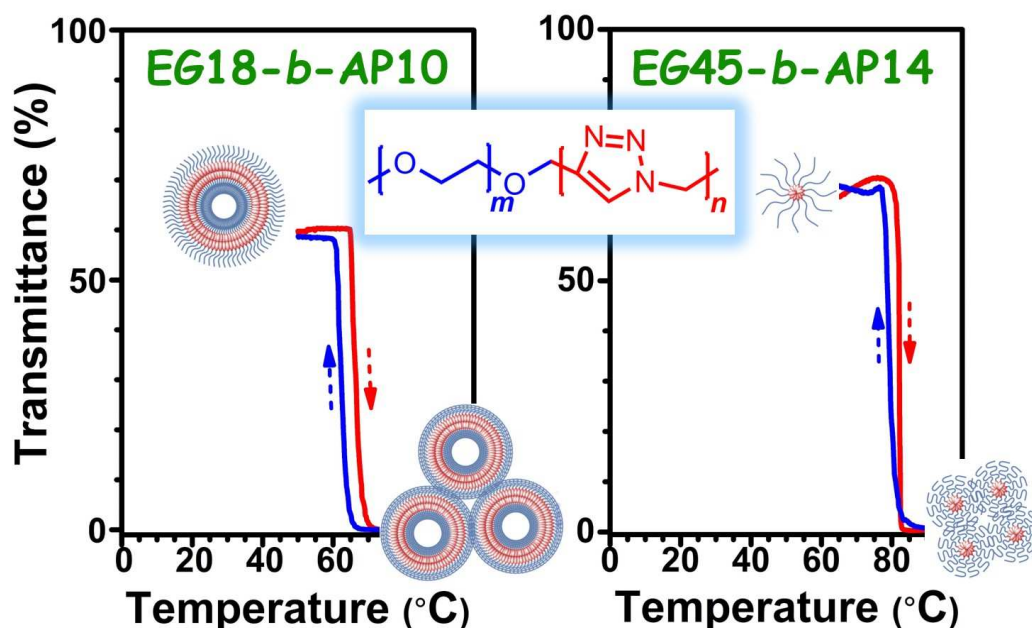


Figure 1. Thermoresponsive self-association behavior of EG m - b -AP n in aqueous media.

性を示した¹。一方、EG*m-b*-AP*n* および EG*m-b*-AB*n* は水溶液中で会合体を形成した。水溶液中における会合挙動と温度応答性をいくつかの測定手法により詳細に調査した²。光散乱データや NMR スペクトルは、EG45-*b*-AP6 と EG45-*b*-AP14 が優先的に球状ミセルを、EG18-*b*-AP4 と EG18-*b*-AP10 がベシクルを形成することを示した。また、EG18-*b*-AB7 が棒状ミセルを形成した。EG18-*b*-AP10、EG45-*b*-AP14、および EG18-*b*-AB7 の水溶液は、下限臨界溶液温度 (LCST) 型相分離を示した。これは、高温で PEG ブロックが脱水和し、高次の凝集体を形成するためである。以上の結果から、水溶液中における EG*m-b*-AP*n* および EG*m-b*-AB*n* の温度応答性会合挙動は、ブロック鎖長の比を調整したり、メチル置換基を付加したりすることによって制御できることを明らかとした (Figure 1)。

(2) 単分散オリゴエチレングリコールからチオール・イン反応によって形成される均一架橋高分子

チオール・イン反応は、1分子のアルキンに2分子のチオールが反応し、1,2-ジチオエーテル構造を形成する反応である。われわれは、単分散オリゴエチレングリコール (MD-OEG) を原料としたジチオール (DT-EG*n*、ここで *n* は重合度) とジイン (DY-EG*n*) を用いて均一架橋高分子を合成し、力学特性について評価した³。Figure 2 に得られた均一架橋高分子のヤング率の *n* 依存性を示す。ヤング率は *n* が増加するに伴い、18.2 MPa から 12.6 MPa へと減少した。これは *n* が増加するにつれて、架橋ポリマーの架橋密度が減少したためであると考えられる。

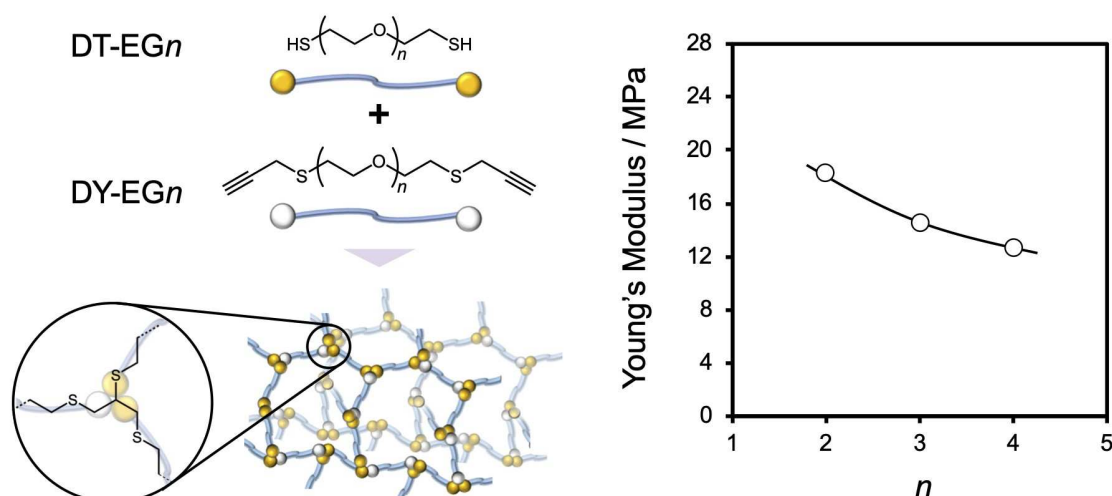


Figure 2. Conceptual illustration for synthesis of homogeneous network polymers from MD-OEG through thiol-yne reaction and Young's modulus as a function of the degree of polymerization of OEG.

<参考文献>

1. Yang, Y.; Mori, A.; Hashidzume, A. *Polymers* **2019**, *11*, 1086.
2. Yang, Y.; Hashidzume, A. *Macromol. Chem. Phys.* **2019**, *220*, 1900317.
3. Ishitsuka, K.; Pagaduan, J. N. M.; Kamon, Y.; Hashidzume, A. *Mater. Today Commun.* **2020**, *22*, 100689.

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) 超分子錯体 | (5) 分子間相互作用 | (6) 機能性材料 |

<令和元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。令和元年度は(1)水素結合と配位結合の2種の相互作用部位を持つ超分子材料を作製した。この超分子材料は化学架橋体や1種の相互作用を介した超分子材料よりも大きな破断エネルギーをもち、自己修復性と形状記憶性を有することがわかった。(2)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、遷移金属触媒のみでは発現できない立体選択性をもつ制御反応場を構築することに成功した。

(1) 自己修復性と形状記憶性を有する超分子材料の創製

DNA やタンパク質などの生体高分子は複数の相互作用を介して複雑でかつ明確な構造を構築し高度な機能を発現する。本研究では複数の相互作用を組み合わせることにより高度な機能発現ができると考え、水素結合と配位結合の2種の相互作用部位をもつ新たなポリマーを合成した(図1)。超分子科学的な相互作用部位を持たないフィルムは非常に脆いのに対し、水素結合を持つフィルムは柔軟性を示し、水素結合と配位結合の両者を導入したフィルムの破壊エネルギーは、水素結合のみを持つフィルムよりも4倍高かった。このフィルムは優れた自己修復性と形状記憶特性有することがわかった¹。

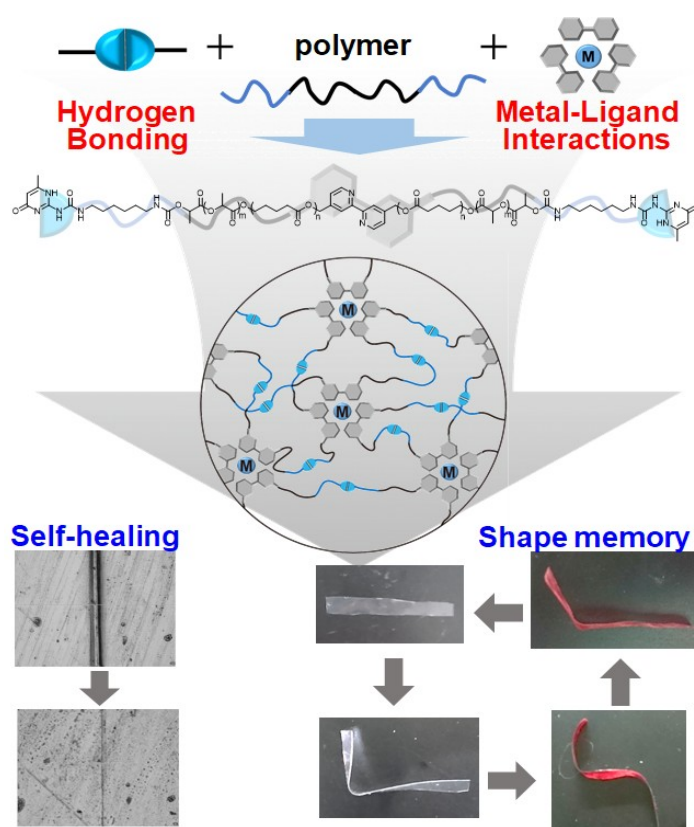


図1. 水素結合と配位結合の2種類の相互作用部位をもつポリラクトンからなる超分子材料の自己修復性と形状記憶性

(2) 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開発

遷移金属錯体を取り込むタンパク質を第二配位圏として利用することにより、基質選択性や立体特異性を有する触媒の創製が期待できる。本研究では、優れた分子認識能を有するタンパク質である抗体に遷移金属錯体を導入することで新規機能性触媒を構築した。これまでに、種々のクロスカップリング反応の触媒として広く用いられている Pd 錯体を取り込むモノクローナル抗体を作製することに成功している。

Pd 錯体と抗体からなる超分子触媒存在下でアリル位アミノ化反応が進行した。Pd 錯体単独ではラセミ体の生成物が得られたのに対し、本超分子触媒存在下では (R)-エナンチオマーのみが選択的に生成することがわかった (図2)²。

ビナフチル化合物 (BN) の軸不斉を認識するモノクローナル抗体と、BN に似た構造の配位子 (1,1'-ビイソキノリン, BIQ) を有する銅錯体 (BIQ-Cu) を複合化することにより人工金属酵素を開発した(図3)。金属錯体のみを用いて触媒反応を行うと、生成物は立体異性体の混合物が得られ、立体選択性はまったく見られなかった。一方、今回開発した抗体と銅錯体からなる人工金属酵素を用いると、極めて高いエナンチオ選択性でフリーデル・クラフツアルキル化反応が進行した。抗体と BIQ-Cu との解離定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、本人工酵素は 99%以上の極めて高いエナンチオ選択性を有することがわかった³。

<参考文献>

1. Kobayashi, Y.; Hirase, T.; Takashima, Y.; Harada, A.; Yamaguchi, H. *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 4519.
2. Kobayashi, Y.; Murata, K.; Harada, A.; Yamaguchi, H. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 1605.
3. Adachi, T.; Harada, A.; Yamaguchi, H. *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 13551.

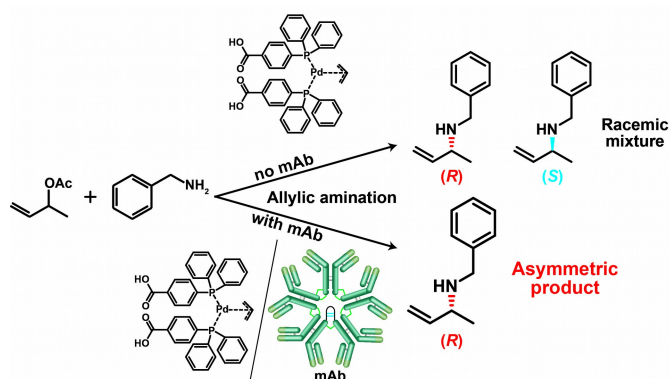


図2. Pd 錯体とモノクローナル抗体 (図中では mAb と記載) からなる超分子触媒による不斉アリルアミノ化反応

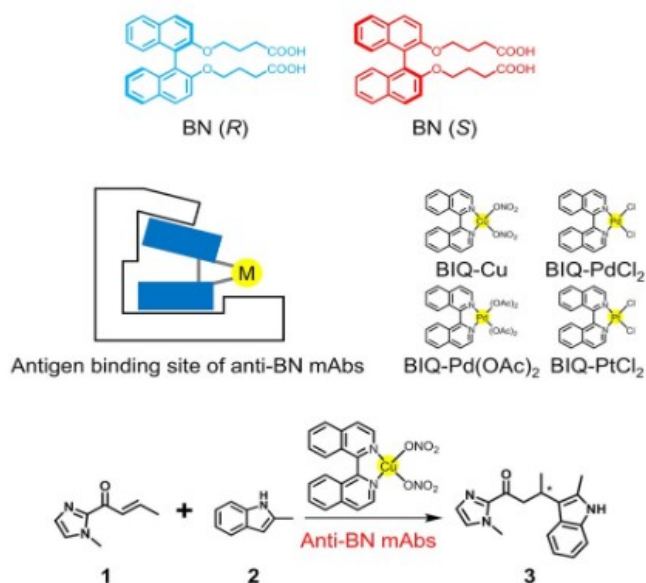


図3. 軸不斉を認識するモノクローナル抗体に Cu 錯体を取り込むことで触媒活性点近傍にキラル環境を誘起した人工金属酵素を創製し、立体選択的な炭素-炭素結合形成反応を実現

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)
竹川宜宏 (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) 中性子散乱

<令和元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) モーター出力強化蛋白質 FliL の構造¹

細菌は、べん毛と呼ばれるらせん状繊維を、蛋白質でできた小さなモーターで回して泳ぐ。べん毛モーターには電気モーターと同様に回転子と固定子があり、両者の相互作用で力が発生する。細菌は、感染する際にモーター出力を上げて粘液中や宿主細胞表面など高粘性環境下を移動する。このとき働くモーター蛋白質が FliL である。FliL を失った細菌は高粘性下での運動能を失い、感染力も失われる。しかし、FliL がモーターの高出力化にどのように寄与するのか不明であった。そこで、FliL の X 線結晶構造解析を行った。その結果、FliL は 10 個の分子からなるリング状の複合体を形成すること、哺乳類の神経や赤血球などにも存在するストマチン様蛋白質と共通の構造を持つことが明らかになった (図 1)。また、FliL が固定子の周りを取り囲むように複合体を形成し、FliL リングの内壁が固定子と相互作用して固定子を活性化することを明らかにした (図 2)。ストマチン様蛋白質は外部刺激を受け取り、イオンチャネルなどの多様な膜蛋白質の活性を制御することが知られており、FliL も固定子チャネル活性を制御することで高出力化を行うと考えられる。

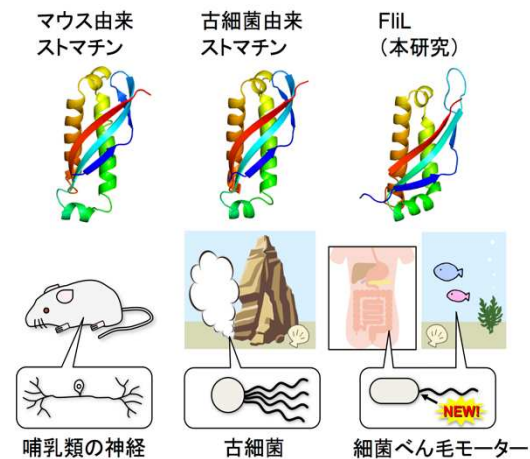


図 1 様々な生物由来のストマチン様蛋白質の構造

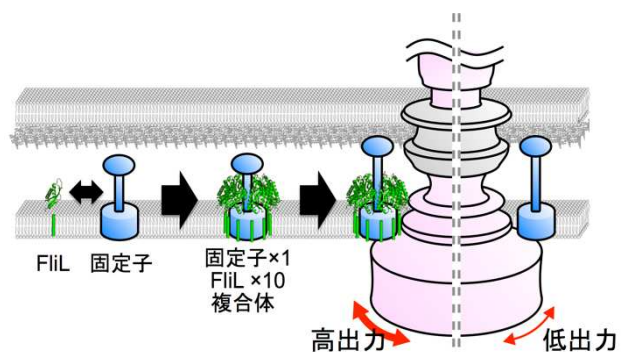


図 2 FliL の機能の仕組み

(2) 細菌べん毛ディスタルロッドとフックの構造²

細菌べん毛の繊維状の領域はロッド、フック、フィラメントで構成される。モータが発生するトルクは、ペプチドグリカン層と外膜を貫くドライブシャフトであるロッドから自在継手の機能を持つフックを経て、スクリューの働きをするフィラメントへ伝達される。ロッドは3種類の蛋白質のらせん集合体であるプロキシマルロッドと FlgG 蛋白質のらせん集合体であるディスタルロッドから成る。ロッドはフック/フィラメントより細いが、強い捻れの力に耐える剛直な構造体である。フックは FlgE 蛋白質のらせん集合体で、曲げに柔軟かつ捻れに強い性質を持ち、回転に応じて連続的に伸縮することで回転力をフィラメントにスムーズに伝える機能を持つ。FlgG と FlgE はアミノ酸配列が似た蛋白質であるにもかかわらず、物性が大きく異なる。その理由を明らかにするため、ディスタルロッドとフックの構造を X 線結晶解析法と低温電子顕微鏡法を組み合わせて解析した。その結果、L-ストレッチと呼ばれる領域の長さや相互作用の違いが両者の物性の違いを生み出していることを明らかにした (図 3, 4)。

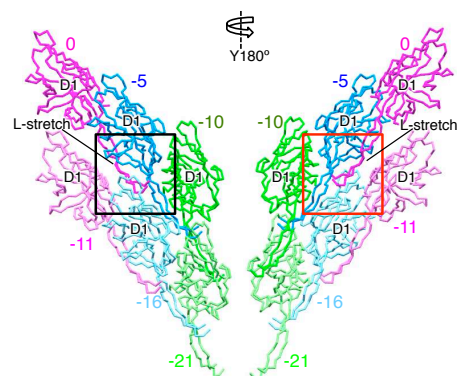


図 3 ディスタルロッドの構造

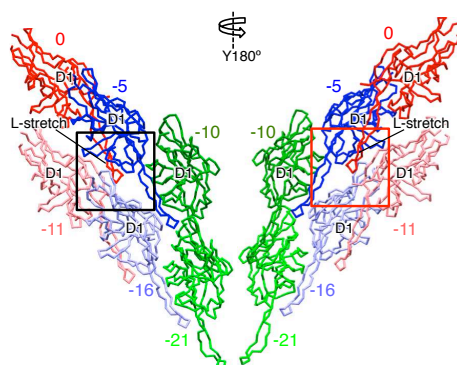


図 4 フックの構造

(3) 広角・小角中性子散乱と偏光赤外 FTIR 分光法による同時測定³

中性子散乱は原子核による散乱現象であるため、水素と重水素では全く異なる散乱能をもつ。これを利用して部分重水素化試料を利用した中性子散乱実験では、特定の部分に注目した情報をえることが可能になる。この特性を生かした中性子小角散乱は多成分系における高分子高次構造研究に有力な手法として活用されてきたが、系が複雑になるにつれて散乱情報の解析が困難になる。そこで分子形態や分子間相互作用などの情報を提供できる赤外分光と中性子散乱を組み合わせた同時測定法の開発を行った。J-PARC に設置されている小角領域から広角領域までを同時に計測可能な BL-15 TAIKAN 回折計を利用して同時測定システムを構築した。これを高分子/低分子間複合体や高分子ゲルの系に適用し、その有効性を確認した

<参考文献>

1. Takekawa, N.; Isumi, M.; Terashima, H.; Zhu, S.; Nishino, Y.; Sakuma, M.; Kojima, S.; Homma, M.; Imada, K.
MBio. **2019**, *10*, pii: e00292-19.
2. Saijo-Hamano, Y.; Matsunami, H.; Namba, K.; Imada, K.
Biomolecules. **2019**, *9*, pii: E260.
3. Kaneko, F.; Kawaguchi, T.; Radulescu, A.; Iwase, H.; Morikawa, T.; Takata S.; Nishiuta, M.; Zhaomin Hou.
Rev. Sci. Inst. **2019**, *90*, 093906.

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) ブロック共重合体 (2) ミセル化 (3) 液-液相分離 (4) リオトロピック液晶 (5) 分岐・環状高分子

<令和元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構造を研究している。令和元年度は、(1) 感熱応答性のブロック共重合体が希薄溶液中で引き起こすミセル化と液-液相分離の競合、および(2) 剛直な星型鎖・環状鎖の濃厚溶液が示すリオトロピック液晶性等について研究を進めた。

(1) 感熱応答性ブロック共重合体が希薄溶液中で引き起こすミセル化と液-液相分離の競合

最近、我々は格子モデルを用いて、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について理論的に取り扱った¹。同理論を用いて、ブロック共重合体の疎溶媒性ブロック鎖のモル分率 x を変化させたときのミセル化と相分離の競合について調べると、モル分率 x の減少に伴って、よりミセル化が起こりやすいことを見出した²。このことを実験的に確かめるために、 x の異なる poly(*N*-isopropylacrylamide)-*b*-

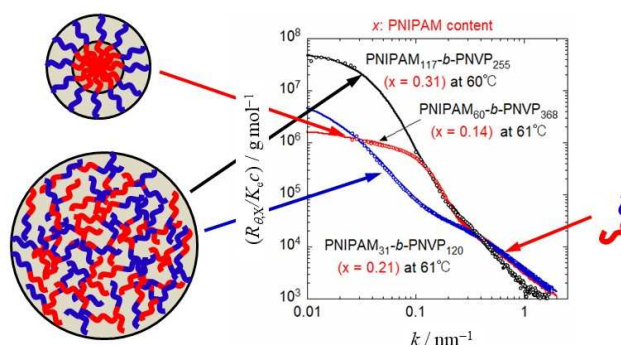


図1. 感熱応答性ブロック共重合体 PNIPAM-*b*-PNVP の3試料の水溶液に対する小角 X 線散乱の散乱関数とそれから得られた溶液中での集合体構造

poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) (PNIPAM-*b*-PNVP) の3試料について、水溶液中で形成される自己集合体を小角 X 線散乱 (SAXS) により調べた。図1に示すように、 $x=0.14$ の試料に対する SAXS 散乱関数 (赤丸) は、低角度領域において、 $x=0.31$ (黒丸) と 0.21 (青丸) の試料に対する散乱関数とは明らかに異なっている。前者では主として球状ミセルが、後者の溶液中では液-液相分離が主として起こっていることが明らかとなった²。この結果は、理論の予言通り、 x が小さい試料ほどミセルを形成しやすいことを実証している。ミセル化と液-液相分離が起こる条件を明確にすることは、ブロック共重合体が形成する高分子ミセルをナノ材料として利用するうえで重要な基礎知識であり、本研究で得られた結果はその意味で重要である。

(2) 剛直な星型鎖・環状鎖の濃厚溶液が示すリोटロピック液晶性

剛直な高分子の濃厚溶液は液晶性を示す。この現象は線状高分子についてよく知られているが、分岐や環状構造をもつ高分子についてはほとんど報告がない。

最近我々は3本腕ポリ(キノキサリン2,3-ジイル)がテトラヒドロフラン(THF)中で剛直な星型鎖としてふるまうことを示した。本研究ではまず、線状鎖のTHF濃厚溶液がリोटロピック液晶性を示し、その相図が尺度可変粒子理論(SPT)で説明できることを確認した。さらに3本腕星型鎖濃厚溶液もリोटロピック液晶性をもちことを発見した。X線回折の結果を勘案し、図2右上に示す配列を仮定し、SPTを星型鎖に拡張して得られた相図と比較したところ星型鎖の等方-液晶相図をほぼ定量的に説明できた³。

さらに溶液中で剛直鎖となる⁴線状および環状のアミロストリス(*n*-オクタデシルカルバメート)が有機溶剤

(THF、2-オクタノン)中で液晶相を形成することを発見した。線状鎖の等方-液晶相図がSPTで説明できるのに対し、環状鎖の液晶相は線状鎖よりも少し高い濃度領域に出現し、その鎖長依存性は液晶相中で環状鎖が棒状の構造をとるとしたモデルで説明できることを示した⁵。これらの結果は、等方相中と液晶相中で環状鎖の分子形態が大きく異なることを示唆する。

分岐構造や環状構造を持つ高分子の液晶相中での分子形態が希薄溶液中と大きく異なることは、これまでほとんど研究例のない剛直な非線状鎖の濃厚溶液の物性を、希薄溶液中における分子形態と線状鎖の濃厚溶液についての知見のみから簡単に予測できるものではないことを示している。

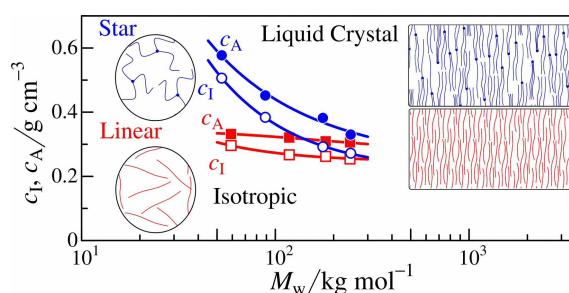


図2. 3本腕星型ポリキノキサリン(2,3-ジイル)のTHF濃厚溶液の等方-液晶相図と、希薄相(左)および濃厚相(右)中の高分子鎖の模式図³

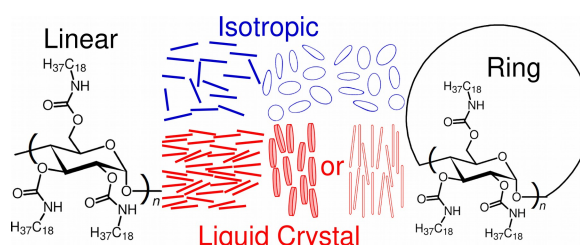


図3. 線状および環状アミロストリス(オクタデシルカルバメート)の化学構造と、濃厚溶液中における分子形態の推定図⁵

<参考文献>

1. Sato, T.; Takahashi, R. *Polym. J.*, **2017**, *49*, 273-277.
2. Kuang, C.; Yusa, S.; Sato, T. *Macromolecules*, **2019**, *52*, 4812-4819.
3. Hasegawa, H.; Terao, K.; Sato, T.; Nagata, Y.; Suginome, M. *Macromolecules*, **2019**, *52*, 3158-3164.
4. Ryoki, A.; Kim, D. C.; Kitamura, S.; Terao, K. *Polymer*, **2018**, *137*, 13-21.
5. Kim, D. C.; Ryoki, A.; Kabata, D.; Kitamura, S.; Terao, K. *Macromolecules*, **2019**, *52*, 7806-7811.

論文リスト
(2019 年分)

Original Papers

- O-1 Desilylation-Triggered Degradable Silylacetal Polymers Synthesized via Controlled Cationic Copolymerization of Trimethylsilyl Vinyl Ether and Cyclic Acetals
Kato, R.; Kanazawa, A.; Aoshima, S.
ACS Macro Lett. **2019**, *8*, 1498–1503.
- O-2 ABC Pseudo-Periodic Sequence Control by Cationic Orthogonal Terpolymerization of Vinyl Ether, Oxirane, and Ketone
Mimura, M.; Kanazawa, A.; Aoshima, S.
Macromolecules **2019**, *52*, 7572–7583.
- O-3 Controlled Cationic Copolymerization of Vinyl Monomers and Cyclic Acetals via Concurrent Vinyl-Addition and Ring-Opening Mechanisms: The Systematic Study of Structural Effects on the Copolymerization Behavior
Maruyama, K.; Kanazawa, A.; Aoshima, S.
Polym. Chem. **2019**, *10*, 5304–5314.
- O-4 Facile One-Shot Synthesis of Functional Star-Shaped Polymers by Domino-Type Living Cationic Copolymerization
Yamada, M.; Yoshizaki, T.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.
J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **2019**, *57*, 2166–2174.
- O-5 Alternating Degradable Copolymers of an Ionic Liquid-Type Vinyl Ether and a Conjugated Aldehyde: Precise Synthesis by Living Cationic Copolymerization and Dual Rare Thermosensitive Behavior in Solution
Yokota, D.; Kanazawa, A.; Aoshima, S.
Macromolecules **2019**, *52*, 6214–6249.
- O-6 Structure-Property Relationship of Phenoxyimine Ligands/Metal Chloride Initiating Systems for Controlled Cationic Polymerizations of Alkyl Vinyl Ethers
Kigoshi, S.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.
J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **2019**, *57*, 2021–2029.
- O-7 A Bioinspired Approach to Silica Nanoparticle Synthesis Using Amine-Containing Block Copoly(vinyl ethers): Realizing Controlled Anisotropy
Sugawara-Narutaki, A.; Tsuboike, S.; Oda, Y.; Shimojima, A.; Landenberger, K. B.; Okubo, T.; Aoshima, S.
Langmuir **2019**, *35*, 10846–10854.

- O-8 Screening of Metal Complex Catalysts Using Bidentate Schiff Base Ligands for Controlled Cationic Polymerization of Vinyl Ethers Using In Situ Complexation Method
Kigoshi, S.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.
Polym. Chem. **2019**, *10*, 4209–4219.
- O-9 Dual Stimuli-Responsive Copolymers with Precisely Arranged Degradable Units: Synthesis by Controlled Alternating Copolymerization of Oxyethylene-Containing Vinyl Ethers and Conjugated Aldehydes
Matsumoto, S.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.
Polym. Chem. **2019**, *10*, 4134–4141.
- O-10 Exceptional Copolymerizability of *o*-Phthalaldehyde in Cationic Copolymerization with Vinyl Monomers
Hayashi, K.; Kanazawa, A.; Aoshima, S.
Polym. Chem. **2019**, *10*, 3712–3717.
- O-11 Tetradentate Schiff Base Ligand/MCl_n Initiating Systems for the Controlled Cationic Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether: Effects of the Ligand Framework
Kigoshi, S.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.
J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **2019**, *57*, 989–996.
- O-12 Polyaddition of Vinyl Ethers and Phthalaldehydes via Successive Cyclotrimerization Reactions: Selective Model Reactions and Synthesis of Acid-Degradable Linear Poly(Cyclic Acetal)s
Naito, T.; Kanazawa, A.; Aoshima, S.
Polym. Chem. **2019**, *10*, 1377–1385.
- O-13 Metal-Free Photoinitiated Controlled Cationic Polymerization of Isopropyl Vinyl Ether Using Diaryliodonium Salts
Nishikawa, T.; Kanazawa, A.; Aoshima, S.
Polym. Chem. **2019**, *10*, 1056–1061.
- O-14 Cationic Ring-Opening Co- and Terpolymerizations of Lactic Acid-Derived 1,3-Dioxolan-4-ones with Oxiranes and Vinyl Ethers: Nonhomopolymerizable Monomer for Degradable Co- and Terpolymers
Hyo, K.; Kanazawa, A.; Aoshima, S.
ACS Macro Lett. **2019**, *8*, 128–133.
- O-15 Controlled Cationic Polymerization of 1-Methoxy-1,3-Butadiene: Long-Lived Species-Mediated Reaction and Control over Microstructure with Weak Lewis Bases
Togo, Y.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.
J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **2019**, *57*, 288–296.

- O-16 Side-Chain-Driven Dual Structural System of Poly-Arylopeptide: Selective Helical Formation Derived from Aromatic Ring Flips on the Backbone
Ishido, Y.; Kanbayashi, N.; Okamura, T.; Onitsuka, K.
ACS Macro Lett. **2019**, *8*, 694–699.
- O-17 Zigzag-Helix Transformation of Expanded Polyvaline Induced by Racemization
Okamura, T.; Tsubouchi, K.; Onitsuka
Chem. Asian J. **2019**, *14*, 2950–2952.
- O-18 Living Cyclocopolymerization through Alternating Insertion of Isocyanide and Allene via Controlling the Reactivity of the Propagation Species: Detailed Mechanistic Investigation
Kanbayashi, N.; Okamura, T.; Onitsuka, K.
J. Am. Chem. Soc. **2019**, *141*, 15307–15317.
- O-19 Relationships between Diffusion and Viscoelasticity of Associative Polymer Networks
Ohnishi M.; Katashima T.; Nakahata M.; Urakawa O.
Nihon Reoroji Gakkaishi, **2019**, *47*, 133–142
- O-20 Glass Transition Behaviors of Poly (Vinyl Pyridine)/Poly (Vinyl Phenol) Revisited
Urakawa O.; Yasue A.
Polymers, **2019**, *11*, 1153
- O-21 Effect of Host-Guest Interaction on Swelling Behavior and Equilibrium Swollen State of Host-Guest Gel
Kashiwagi Y.; Katashima, T.; Takashima Y.; Harada A.; Inoue T.
Nihon Reoroji Gakkaishi, **2019**, *47*, 99–104
- O-22 Ion Transport in Pendant and Backbone Polymerized Ionic Liquids
Kuray P.; Noda T.; Matsumoto A.; Jacob C.; Inoue T.; Hickner M. A.; Runt, J.
Macromolecules, **2019**, *52*, 6438–6448
- O-23 両親媒性カチオンブロック共重合体が塩化ナトリウム存在下において形成するシダの葉状モルフォロジー
橋爪章仁; 光上義朗; 遊佐真一; 森島洋太郎
高分子論文集 **2019**, *76*, 74–78.
- O-24 Emission Properties of Diblock Copolymers Composed of Poly(ethylene glycol) and Dense 1,2,3-Triazole Blocks
Yang, Y.; Mori, A.; Hashidzume, A.
Polymers **2019**, *11*, 1086.

- O-25 A New Associative Diblock Copolymer of Poly(ethylene glycol) and Dense 1,2,3-Triazole Blocks: Self-Association Behavior and Thermoresponsiveness in Water
Yang, Y.; Hashidzume, A.
Macromol. Chem. Phys. **2019**, *220*, 1900317.
- O-26 Mechanical Properties of Supramolecular Polymeric Materials Cross-Linked by Donor–Acceptor Interactions
Itano, M.; Kobayashi, Y.; Takashima, Y.; Harada, A.; Yamaguchi, H.
Chem. Commun. **2019**, *55*, 3809–3812.
- O-27 Preparation of Cyclodextrin-Based Porous Polymeric Membrane by Bulk Polymerization of Ethyl Acrylate in the Presence of Cyclodextrin
Kobayashi, Y.; Nakamitsu, Y.; Zheng, Y.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A.
Polymer. **2019**, *177*, 208–213.
- O-28 Development of Atroposelective Antibodies by Immunization with a Racemic Mixture of Binaphthyl Derivatives
Adachi, T.; Harada, A.; Yamaguchi, H.
Bull. Chem. Soc. Jpn. **2019**, *92*, 1462–1466.
- O-29 Self-Healing and Shape-Memory Properties of Polymeric Materials Cross-Linked by Hydrogen Bonding and Metal-Interactions
Kobayashi, Y.; Hirase, T.; Takashima, Y.; Harada, A.; Yamaguchi, H.
Polymer. Chem. **2019**, *10*, 4519–4523.
- O-30 Atroposelective Antibodies as a Designed Protein Scaffold for Artificial Metalloenzymes
Adachi, T.; Harada, A.; Yamaguchi, H.
Sci. Rep. **2019**, *9*, 13551.
- O-31 Calcium Ion Modulates Amino Acid Sensing of the Chemoreceptor Mlp24 of *Vibrio cholerae*
Takahashi, Y.; Nishiyama, SI.; Sumita, K.; Kawagishi, I.; Imada, K.
J Bacteriol. **2019**, *201*, pii: e00779–18.
- O-32 Structure of *Vibrio* FliL, a New Stomatin-like Protein That Assists the Bacterial Flagellar Motor Function
Takekawa, N.; Isumi, M.; Terashima, H.; Zhu, S.; Nishino, Y.; Sakuma, M.; Kojima, S.; Homma, M.; Imada, K.
MBio. **2019**, *10*, pii: e00292–19.

- O-33 Structure of the Periplasmic Domain of SflA Involved in Spatial Regulation of the Flagellar Biogenesis of *Vibrio* Reveals a TPR/SLR-Like Fold
Sakuma, M.; Nishikawa, S.; Inaba, S.; Nishigaki, T.; Kojima, S.; Homma, M.; Imada, K.
J Biochem. **2019**, *166*, 197–204.
- O-34 Structural Insights into the Substrate Specificity Switch Mechanism of the Type III Protein Export Apparatus
Inoue, Y.; Ogawa, Y.; Kinoshita, M.; Terahara, N.; Shimada, M.; Koder, N.; Ando, T.; Namba, K.; Kitao, A.; Imada, K.; Minamino, T.
Structure. **2019**, *27*, 965–976.
- O-35 Architecture of the Bacterial Flagellar Distal Rod and Hook of *Salmonella*
Saijo-Hamano, Y.; Matsunami, H.; Namba, K.; Imada, K.
Biomolecules. **2019**, *9*, 260.
- O-36 Second Harmonic Generation Polarization Microscopy as a Tool for Protein Structure Analysis
Kaneshiro, J.; Okada, Y.; Shima, T.; Tsujii, M.; Imada, K.; Ichimura, T.; Watanabe, TM.
Biophys Physicobiol. **2019**, *16*, 147–157.
- O-37 A new simultaneous measurement system of wide Q-range small angle neutron scattering combined with polarized Fourier transform infrared spectroscopy
Kaneko, F.; Kawaguchi, T.; Radulescu, A.; Iwase, H.; Morikawa, T.; Takata S.; Nishiuta, M.; Hou, Z.
Rev. Sci. Inst. **2019**, *90*, 093906.
- O-38 Complexation of Syndiotactic Polystyrene with Branched Molecules
Kaneko, F.; Radulescu, A.; Iwase, H.; Takata S.; Nishiuta, M.; Hou, Z.
Macromol. Symp. **2019**, *386*, 1900008.
- O-39 Cocrystal Formation between Syndiotactic Polystyrene and Polyethylene Glycol from Binary Solute Solutions
Sato, S.; Yamamoto, Y.; Kaneko, F.
Chem. Lett. **2019**, *48*, 177–180.
- O-40 Single-chain Conformation of Carboxylated Schizophyllan, a Triple Helical Polysaccharide, in Dilute Alkaline Aqueous Solution
Tomofuji, Y.; Yoshihara, K.; Christensen, B. E.; Terao, K.
Polymer, **2019**, *185*, 121944.

- O-41 Lyotropic Liquid Crystallinity of Linear and Cyclic Amylose Derivatives: Amylose Tris(*n*-octadecylcarbamate) in Tetrahydrofuran and 2-Octanone
Kim, D. C.; Ryoki, A.; Kabata, D.; Kitamura, S.; Terao, K.
Macromolecules, **2019**, *52*, 7806–7811.
- O-42 Complex Formation of a Triple-helical Peptide with Sodium Heparin
Ishida, S.; Yoshida, T.; Terao, K.
Polym. J., **2019**, *51*, 1181–1187.
- O-43 Micellization and Phase Separation in Aqueous Solutions of Thermosensitive Block Copolymer Poly(*N*-isopropylacrylamide)-*b*-poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) upon Heating
Kuang, C.; Yusa, S.; Sato, T.
Macromolecules, **2019**, *52*, 4812–4819.
- O-44 Does Local Chain Conformation Affect the Chiral Recognition Ability of an Amylose Derivative? Comparison between Linear and Cyclic Amylose Tris(3,5-dimethylphenylcarbamate)
Ryoki, A.; Kimura, Y.; Kitamura, S.; Maeda, K.; Terao, K.
J. Chromatogr. A, **2019**, *1599*, 144–151.
- O-45 Self-Assembly of Amphiphilic Amylose Derivatives in Aqueous Media
Kameyama, Y.; Kitamura, S.; Sato, T.; Terao, K.
Langmuir, **2019**, *35*, 6719–6726.
- O-46 Lyotropic Liquid Crystallinity of Linear and Star Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s: Isotropic-Liquid Crystal Phase Equilibria in Tetrahydrofuran
Hasegawa, H.; Terao, K.; Sato, T.; Nagata, Y.; Suginome, M.
Macromolecules, **2019**, *52*, 3158–3164.
- O-47 Dehydration, Micellization, and Phase Separation of Thermosensitive Polyoxazoline Star Block Copolymers in Aqueous Solution
Sezonenko, T.; Qiu, X.-P.; Winnik, F. M.; Sato, T.
Macromolecules, **2019**, *52*, 935–944.
- O-48 A Bidirectional Screw-Sense Induction of Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s that Depends on the Degree of Polymerization
Nagata, Y.; Nishikawa, T.; Terao, K.; Hasegawa, H.; Suginome, M.
J. Polym. Sci. A: Polym. Chem., **2019**, *57*, 260–263.

Review Articles

- R-1 金属-炭素結合へのイソシアニドと不飽和炭化水素の交互挿入反応に基づく環化共重合
神林直哉, 鬼塚清孝
高分子 **2019**, 68, 63–65.
- R-2 Synthetic Approach for Optically Active Polymers through the Combination of Asymmetric Chirogenic Polymerization and Postpolymerization Modification
Kanbayashi, N.
Polym. J. **2019**, 51, 1235–1247.
- R-3 Cyclodextrin-Based Rotaxanes: from Rotaxanes to Polyrotaxanes and Further to Functional Materials
Hashidzume, A.; Yamaguchi, H.; Harada, A.
Eur. J. Org. Chem. **2019**, 2019, 3344–33578.
- R-4 多糖誘導体のキラル分離能における高分子性一分子認識能と分子形態（らせん構造, 剛直性）の相関—
寺尾 憲, 領木 研之
月刊ファインケミカル, **2019**, 48, 5–12.
- R-5 ブロック共重合体が溶液中で形成する高分子ミセルの動力学
佐藤 尚弘, 高橋 倫太郎
高分子論文集, **2019**, 76, 3–22.

Books

- B-1 錯体化合物事典（分担執筆）
岡村高明
錯体化学会 編, p. 301, 335, 366, 371, 400, 494–496, 498, 499, 朝倉書店
(**2019**).
- B-2 超分子ポリマーの線形粘弾性挙動とその解析
浦川理
CSJ カレントレビュー 33 超分子ポリマー, 日本化学会編, pp. 53–56, 化学
同人 (**2019**).

- B-3 超分子ポリマーの種類と構造, メカニズム, その応用, その可能性
小林裕一郎, 山口浩靖, 原田明
次世代のポリマー・高分子開発, 新しい用途展開と将来展望, 第3章1
節, 情報技術協会 (2019).

Miscellaneous Publications

- M-1 高分子合成の新展開へ向けて
青島 貞人
高分子 (素描) 2019, 68, 56.
- M-2 眼鏡レンズ、組成物
青島 貞人、金澤 有紘、吉木 朋、伊神 優香、佐藤 哲夫、竹下 克義
特願 2019-090983 (出願日: 2019年5月13日)
- M-3 運動と化学反応が連動する分子マシン — 生体分子モーターに匹敵する高
効率の人工分子マシンへ
橋爪章仁; 原田 明
化学 2019, 74, 19–23.
- M-4 線状および星形ポリキノキサリン(2,3-ジイル)の希薄溶液中における分子形態
と濃厚溶液の液晶構造
寺尾 憲, 長谷川博一
Photon Factory Activity Report 2018, 2019, 36, Part B, 93.

博士・修士論文題目と 修了者の進路

修士論文題目（令和元年度修了者）

学生氏名	指導教員	論文題目
浅川 智仁	青島 貞人	フェニルビニルエーテル類のカチオン重合における Friedel-Crafts 反応の制御：リビング重合と新規構造ポリマーの合成
有沢 拓也	橋爪 章仁	銅(I)触媒アジド-アルキン環化付加重合による立体規則性ポリ(<i>t</i> -ブチル 4-アジド-5-ヘキシノエート)の合成
安藤 俊介	栗栖 源嗣	ヘリオバクテリア由来光合成反応中心電子伝達複合体の構造研究
石塚 幸輝	橋爪 章仁	単分散オリゴエチレングリコールからチオール-イン反応によって形成される構造制御高分子の機能
伊藤 賢人	高島 義徳	スチルベンにて架橋された高分子材料の作製と力学特性の光応答性
岩井 朋也	今田 勝巳	レジオネラ菌エフェクター蛋白質 LotA の X 線結晶構造解析
植野 悠一	佐藤 尚弘	水溶液中における両親媒性交互共重合体と球状タンパク質との複合体形成
岡野 七海	高島 義徳	可逆的な架橋点を有する高分子材料の力学特性と刺激応答性
梶田 大悟	佐藤 尚弘	環状アミローストリス(<i>n</i> -ブチルカルバメート)のリオトロピック液晶
木村 侑翔	後藤 祐児	ポリフェノールによる蛋白質アミロイド線維形成の促進と抑制の機構
後藤 有香	井上 正志	ずり流動下における半屈曲性高分子の非線形粘弾性
小西 昂	高島 義徳	可逆性架橋点の結合寿命が超分子ヒドロゲルの力学特性に与える影響
椎原 三稀	山口 浩靖	スピロ化合物のエナンチオ選択的合成に向けた不斉反応場の探索
鈴木 優菜	栗栖 源嗣	[Fe-Fe]ヒドロゲナーゼの酸素損傷を考慮した超高分解能構造解析
竹内 佐保美	佐藤 尚弘	フラワーネックレスミセルを形成する両親媒性交互共重合体の濃厚水溶液
築出 ちなみ	鬼塚 清孝	NH \cdots S 水素結合を有する亜硫酸オキシダーゼモデル錯体の合成

辻本 拓海	今田 勝巳	べん毛フック成長端の構造解析
東権 幸樹	今田 勝巳	べん毛蛋白質輸送に基質相互が及ぼす影響の解析
富田 悠介	鬼塚 清孝	ニトロゲナーゼに特異なクラスターのモデル錯体を目指した単核錯体の合成と反応性
鳥本 真奈美	中川 敦史	中・低分解能の蛋白質 X 線結晶解析における精密化法の検討
中田 優希	栗栖 源嗣	フィコシアニンの光合成電子伝達における役割と熱的安定性の構造学的研究
長谷川 一樹	井上 正志	金属イオンを介した末端会合性高分子の構造とレオロジー
原口 瑠唯	青島 貞人	種々のヨードニウム塩を有機ルイス酸触媒に用いたメタルフリーリビングカチオン重合
兵井 香乃	青島 貞人	α -ヒドロキシ酸由来ジオキソラノンのカチオン共重合：オキシランとの二元共重合およびビニルエーテルを加えた三元共重合
深澤 愛	井上 正志	偏光イメージング法によるレシチンひも状逆ミセルの流動誘起構造解析
福田 由記	鬼塚 清孝	側鎖にチオフェン誘導体を有するポリ(キノリレン-2,3-メチレン)の合成と発光特性
水口 あかり	今田 勝巳	細菌べん毛蛋白質輸送の基質特異性解析および定量解析への試み
山田 葵	井上 正志	シリカ微粒子/ポリスチレン複合材料の補強効果と粒子分散性
山本 拓哉	青島 貞人	不斉金属錯体触媒を用いたビニルエーテルの立体制御カチオン重合における配位子とモノマーのキラリティの組み合わせの影響
吉木 朋	青島 貞人	イオン液体型側鎖含有ポリマーの精密設計による温度応答性ポリイオンコンプレックス合成と無機材料の微分散
曹 芸霖	山口 浩靖	水溶性ポルフィリンとポリビニルピロリドンの錯体形成を利用した光誘起電子移動の制御

以上 31 名

博士論文題目（令和元年度修了者）

学生氏名	指導教員	論文題目
Yanqiong YANG	橋爪 章仁	Synthesis and Functions of New Block Copolymers Possessing Dense Triazole Blocks (高密度トリアゾールブロックを有する新規ブロック共重合体の合成と機能)
Garry Sinawang	高島 義徳	Preparation and Functionalization of Supramolecular Materials with Ionic Liquids Based on Host-Guest Interactions (ホスト-ゲスト相互作用に基づいたイオン性液体を含む超分子材料の作成と機能化)
千葉 高充	井上 正志	Viscoelasticity and Entanglement Dynamics of Mixed Aqueous Solutions Containing Associative Polymer and Linear Polymer (会合性高分子/線状高分子混合水溶液系の粘弾性とからみ合いダイナミクス)
Chen Kuang	佐藤 尚弘	Competition between Micellization and Liquid-Liquid Phase Separation in Thermosensitive Block Copolymer Solutions (感熱応答性ブロック共重合体溶液中におけるミセル化と液-液相分離の競合)
石堂 祐規	鬼塚 清孝	Studies on Novel Non-Natural Polypeptide “Arylopeptide”; Synthesis, Design of Higher-Order Structure, and Properties (新規非天然型ポリペプチド“アリロペプチド”に関する研究；合成、高次構造デザインおよび性質)
片岡 裕貴	鬼塚 清孝	Studies on Cyclocopolymerization Combining Isocyanide with Unsaturated Hydrocarbons and Synthesis of π -Stacked Polymer (イソシアニドと不飽和炭化水素を組み合わせた環化共重合及び π スタック型高分子の合成に関する研究)
樋口 元樹	青島 貞人	Novel Approaches for the Synthesis of Graft and Alternating Copolymers through Simultaneous Copolymerization by Different Mechanisms (異種機構同時共重合によるグラフト及び交互共重合体の新しい合成手法の開拓)
野地 真広	後藤 祐児	Comprehensive understanding of protein folding and misfolding (蛋白質フォールディングとミスフォールディングの包括的理解)
大西 裕介	栗栖 源嗣	Redox-dependent conformational change of the [2Fe-2S] ferredoxin revealed by ultra-high resolution X-ray crystallography (超高分解能 X 線結晶解析による[2Fe-2S]型フェレドキシンの酸化還元反応に関する構造基盤の解明)

以上9名

令和元年度博士前期・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

青山特許事務所	旭化成（株）
宇部興産（株）	王子ホールディングス（株）
（株）クラレ	小林製薬（株）
（株）資生堂	JSR（株）
住友化学（株）	住友ゴム工業（株）
住友精化（株）	（株）ダイセル
大日本印刷（株）	テクノプロR&D社
東亜合成（株）	東洋紡（株）
東レ（株）	日華化学（株）
日本電信電話（株）	日本ペイント（株）
ハウス食品（株）	（株）ピククルスコーポレーション
富士フイルム（株）	（株）村田製作所
ライオン（株）	リガク（株）

<博士後期課程>

国立大学法人大阪大学
住友化学（株）
丸善石油化学（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 2019

令和2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
