

アニュアルレポート 2016

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	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
平成28年度博士前期・後期課程修了者進路	35

巻頭言

このアニュアルレポートをまとめるようになって、13年目となります。それまでは、何年かに一度発行の研究室紹介冊子でしたが、年報は **Publication List** のみでした。はじめた経緯はすっかり忘れてしまいましたが、多分、その年大阪大学が国立大学法人として新しいスタートを切ったので研究報告も年報として報告したい、という専攻の意気込みの現れであったと思います。当時の冊子を読み返してみますと、安全管理、会計処理、知的財産関係などのいわゆる法人化に伴う変化だけでなく、専攻内も激動の年で、5人の先生のご退職・ご転出、21世紀COEの中間審査などがありました。その巻頭言では（私が専攻長として書いていました）、法人化による「大学のあり方、教育方法、研究の進め方」が問い直され、「これらを一種の起爆剤にして新しい高分子科学専攻の方向性」を見いだしていきたい、と結んでいました。

それから13年がたちました。中期計画も第2期が終了し、28年度は第3期が始まりました。毎日の雑務に追われ、つつい流されてきてしまいましたが、そろそろ総括する時期かも知れません。法人化により、もちろん多くの改善がなされてきましたが、果たして以前の活発な研究・教育は損なわれていないかなど、これからも見直していきたいと考えております。

さて、28年度も高分子科学専攻では、活発に研究が行われました。本アニュアルレポートでは、その一端が紹介されております。是非、お楽しみ下さい。28年度の博士前期課程業績発表会、公聴会、各種セミナーなどからは、研究が例年に増して加速していることが感じられました（博士後期課程充足率も今年度は100%でした）。内容をご高覧いただき、ご意見をいただければ幸いです。

* * * * *

理学研究科の明るい話題としては、2000年のG棟、2004年のH棟以来久しぶりの新棟が理学部本館の北側に建ちました。J棟という名前です（ちなみに、「I」は「1」と間違えられやすいので欠番になりました）。研究活動をさらに活性化するための共有実験スペースや南部陽一郎ホールが作られ、化学科では早速、新入生の研修で南部ホールを使用しました。なかなかの好評でした。新しい教育研究交流が、このJ棟でも進むことを希望しております。

（平成28年度 高分子科学専攻長 青島 貞人）

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 →
公身情報 →
高分子研究所 →
内部限定 →

研究室紹介



The diagram shows a central green oval labeled "高分子科学専攻" (Macromolecular Science Graduate Program). It is surrounded by four other ovals: "高分子構造・物性・機能論大講座" (Macromolecular Structure, Properties, and Functionality Lecture) at the top, "高分子合成・反応化学大講座" (Macromolecular Synthesis and Reaction Chemistry Lecture) on the left, "高分子凝集系科学大講座" (Macromolecular Aggregation Systems Science Lecture) on the right, and "情報高分子大講座" (Information Macromolecules Lecture) at the bottom.

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 28 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 金澤有絃

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

超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 (2016 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28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。28年度は、以下の検討などを行った。

(1) 新規カチオン重合開始剤系の検討

従来、カチオン重合において多くの立体特異性重合が試みられてきたが、アニオン・配位重合に見られるような高度な立体制御は報告されていない。我々は、*N*-ビニルカルバゾール (NVC) をモノマーとし、対アニオンが活性末端ユニットと相互作用しやすいカチオン重合系を設計した(図1)。その結果、

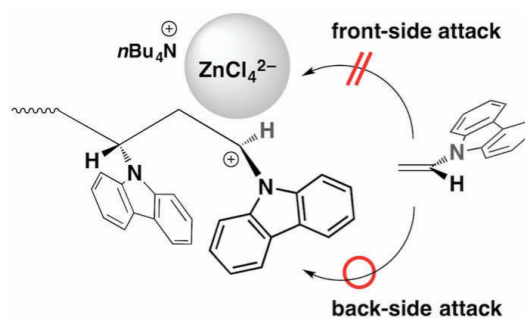


図1. NVCのカチオン重合生長末端

CF₃SO₃H/R₄NCl 開始剤と ZnCl₂ を組み合わせた系を用い、さらに添加塩でルイス酸の状態を制御することにより、従来にはない「リビング重合でかつ高立体特異性重合」が可能なことを見出した。現在のところ、カチオン重合で過去最高の *mm*~94%のポリマーが得られている。

(2) ビニル付加・開環同時カチオン共重合及び選択的三元共重合

これまでビニルエーテルと環状エーテル等のカチオン共重合は困難であったが、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、両モノマー間の交差反応を伴った共重合が進行することを見出してきた。28年度はまず、種々の置換基・環員数の環状アセタールを用いて、ビニルモノマーとのカチオン共重合を検討した。適切な反応性のモノマーを組み合わせ、ビニルモノマーのリビング重合に基づいて開始剤系を設計することで、制御カチオン共重合が進行することを明らかにした。一方、アルキルビニルエーテルとイソブチレンオキシドのカチオン共重合においても、トリフルオロメタンスルホン酸などの超強酸を用いた開始剤系により、長寿命生長種が生成することを見出した。

また、ビニル付加・開環・カルボニル付加カチオン三元共重合系では、ビニルエーテル、オキシタン、メチルエチルケトンモノマーとし、非配位性の対アニオン

をもつトリチル塩を用いた開始剤系を設計すると、長寿命生長種の生成を伴って三元共重合が進行することがわかった。

(3) 高度にシーケンス制御された刺激応答性ポリマー

新しいシーケンス配列を目指した重合系として、従来のカチオン重合を有機反応と共存させたタンデム型重合を開発した。戦略としては、フルフルールなどのアルデヒドとビニルエーテルとの交互共重合において、生長末端がフルフルール時のみフラン環の電子状態が変化することを利用して、逆要請型 Diels-Alder 反応を起こさせた。検討の結果、置換基の位置や VE の構造によっては、図 2 のように末端のみで Diels-Alder 反応が起こり、新しい構造のポリマーが選択的に得られることが明らかになった。

ビニルエーテルのビニル付加カチオン重合と環状エステル (ϵ -カプロラク톤) の配位開環重合が同時に進行する新しいタイプの共重合系も設計した。HfCl₄ と Hf(OBu)₄ を適切な量比で組み合わせることで生成した触媒により、独立した生長反応が進行する一方、活性点で一時的に組み合わせることでアルコキシ基交換反応が起こり、従来に無い機構でグラフト共重合体が生成した (図 3)。

また、環状アセタールの選択的開環反応を開始反応に用いたりビングカチオン重合を発展させることにより、水酸基を設計通りの位置に緻密 (たとえば周期的) に導入し、セグメント間隔や側鎖長が制御されたグラフトポリ乳酸の合成を行った。

<参考文献>

1. Shirouchi, T.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S. *Macromolecules* **2016**, *49*, 7184–7195.
2. Higuchi, M.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *ACS Macro Lett.* **2017**, *6*, 365–369.
3. Watanabe, H.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *ACS Macro Lett.* **2017**, *6*, 463–467.
4. Yamada, M.; Nishikawa, T.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2016**, *54*, 2656–2661.

制御カチオン共重合と Diels-Alder 反応が同時に進行する重合系の設計

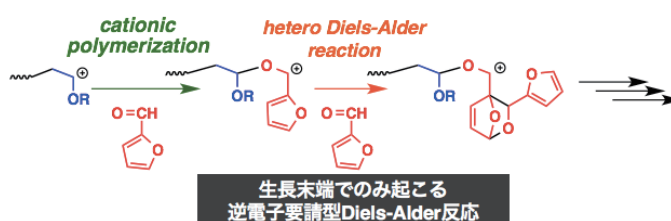


図 2. 生長末端でのみ選択的に有機反応が起こる制御重合系

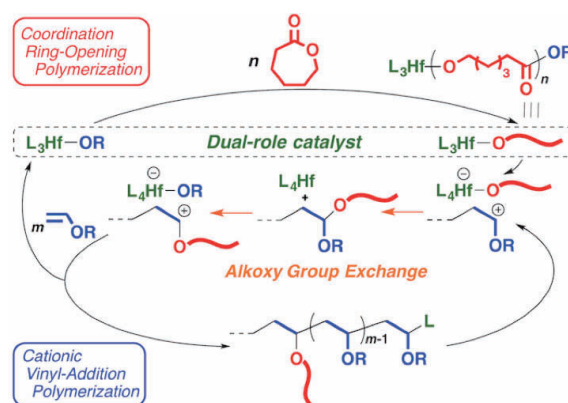


図 3. ビニル付加カチオン・配位開環同時共重合

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>

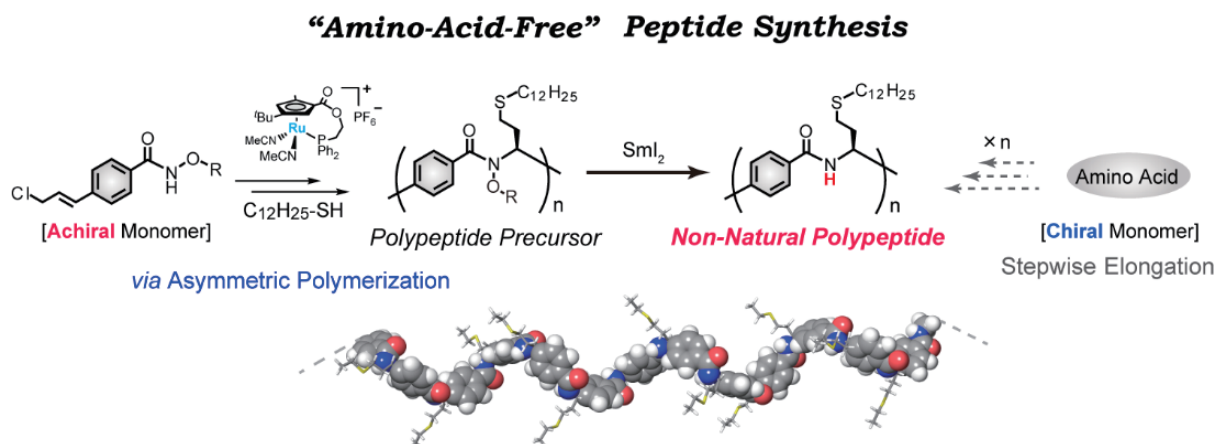
- (1) 高分子錯体 (2) 錯体触媒 (3) 不斉合成 (4) アセチリド錯体
(5) 金属蛋白質 (6) 酵素モデル (7) 水素結合

<平成28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。

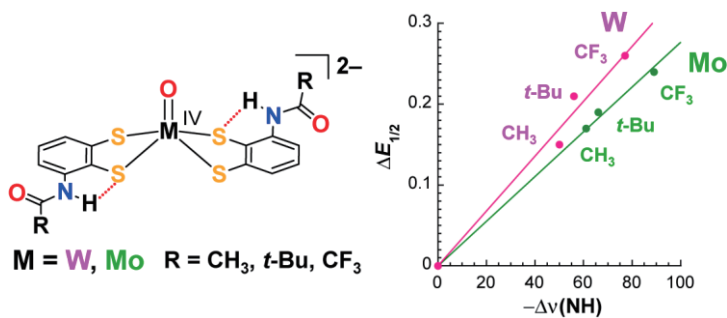
(1) 不斉重合と重合後変換によるらせん状非天然型ポリペプチドの合成

私たちは、面不斉シクロペンタジエニル-ルテニウム(Cp^{*}Ru)錯体を触媒としたキラルモノマーの不斉重合反応に基づく新しい光学活性高分子の合成法について研究を行ってきた^{1,2}。本年度は、不斉重合によって得られる高分子の主鎖に存在する、柔軟性の高い*N*-アルコキシアミド結合を平面性の高いアミド結合へと変換することで、新しいらせん状非天然型ポリペプチドの合成を行った。種々の検討により、ヨウ化サマリウム(SmI₂)を還元試薬として用いた場合に、主鎖の*N*-アルコキシアミド結合が定量的にアミド結合へと変換されることを見出し、*p*-フェニレン骨格を含む非天然型ポリペプチドの合成に成功した。得られた高分子を各種分光測定及び時間依存密度汎関数法(TD-DFT)による解析を行った結果、溶液中で右巻きの 3₁ らせん構造を形成していることがわかった。また、らせん構造は温度依存性を示さないことから、溶液中で安定に存在していることが明らかとなった。この手法は、従来のキラルなアミノ酸の逐次合成を必要としない“アミノ酸フリー”な方法であり、新しい非天然型ポリペプチドの合成法として期待される。



(2) タングステン・モリブデン酵素モデルにおける NH···S 水素結合の寄与の比較研究

タングステン(W)酵素と、モリブデン(Mo)酵素の1種であるジメチルスルホキシド還元酵素(DMSOR)の活性部位は、共に2つのジチオレン配位子を持つ類似した構造であるが、その反応性は大きく異なる。これは、中心金属の酸化還元電位など本質的な性質に因ると考えられる。一方、当研究室ではモデル錯体を用いた研究により NH···S 水素結合が中心金属の反応性を制御できることを明らかにしてきた。左図の錯体

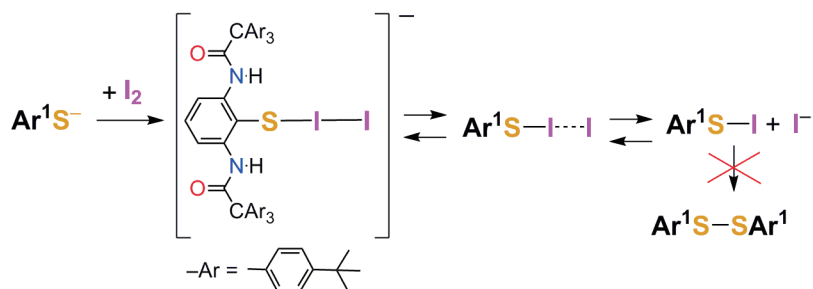


を用い、系統的に NH···S 水素結合の強さ($-\Delta v(\text{NH})$)を変えて酸化還元電位を測定したところ、W 錯体の方が Mo 錯体より水素結合は弱い、効果的に酸化還元を正側にシフト($\Delta E_{1/2}$)させる事が明らかとなった³。W 酵素から Mo 酵素へと多様化した進

化の過程において、水素結合が存在すると W と Mo の酸化還元電位の差は縮まり、活性を大きく変化させる事無く W から Mo への変換が可能である事を示唆している。

(3) チオラートのヨウ素酸化反応における反応中間体の分子内 NH···S 水素結合による安定化

チオラート(RS^-)はヨウ素により酸化されジスルフィド(RSSR)を生じる。これはチオラートがヨウ素分子に $\text{S}_\text{N}2$ 型で反応し、 I^- の遊離とヨウ化スルフェニル(RSI)を生成し、これが不均化して 1/2 当量の RSSR と I_2 を生じると考えられている。RSI については、非常に嵩高い R を用いるとここで RSSR の生成を抑制し単離できることが知られている。私たちは酵素モデルの配位子を合成する過程で、NH···S 水素結合が $\text{S}_\text{N}2$ 型の反応中間体を安定化する事を見出した(右図)。中間体は単結晶として単離し、理論計算により安定化機構を明らかにした。本研究は、酵素内のシステインチオラートの反応性を水素結合が制御している事を示唆する結果と言える。



<参考文献>

1. Kanbayashi, N.; Hosoda, K.; Okamura, T.; Aoshima, S.; Onitsuka, K. *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 3691-3699.
2. Kanbayashi, N.; Miyamoto, S.; Ishido, Y.; Okamura, T.; Onitsuka, K. *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 985-994.
3. Okamura, T.; Omi, Y.; Hirano, Y.; Onitsuka, K. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 15651-15659.
4. Okamura, T.; Kaga, T.; Yamashita, S.; Furuya, R.; Onitsuka, K. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 2187-2192.

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) 高分子物理化学 (2) 高分子レオロジー (3) 流動光学
(4) ソフトマター (5) 誘電緩和 (6) 高密度分岐

<平成28年度の主な研究活動概要>

これまでに当研究室では、粘弾性測定、流動光学、誘電緩和を用いて、高分子、超分子、ミセル等のソフトマターの物性について検討してきた。今年度は、ソフトマターの流動誘起構造と包摂結晶中での低分子のダイナミクスについて紹介する。

(1) 偏光イメージングを用いたソフトマターの流動誘起構造の研究 ソフトマターに強い流動を加えると不均質な流動が観測され、流動誘起構造と呼ばれている。こうした例として、ひも状ミセルを形成する臭化セチルトリメチルアンモニウム/サリチル酸ナトリウム(CTAB / NaSal)水溶液が知られている。この系は、高 NaSal 濃度の条件下では、単一緩和時間を有する Maxwell 型の線形粘弾性を示し、高流速下では流速が不連続になるシアーバンドが発現することが知られているが、その詳細は未解明である。本研究では、ガラス製の円錐円板型流路中の流動を偏光イメージングカメラで撮影し、応力と同時に、各位置の複屈折の変化を2次元の画像情報として得た。

Fig. 1 に測定例として消光角の位置依存性を示す。図の中央部のドーナツ状の部分、円錐円盤型治具中での流動を、回転軸方向に沿って眺めたものである。ドーナツの下部が欠けているのは、シャフトの影になるたである。低ずり速度では(上図)、消光角の分布は放射状であり、これは、ひも状ミセルの配向が同心円状になっていることを意味する。一方、高ずり速度では(下図)、消光角が乱れミセルの配向が乱れていることがわかる。複屈折と消光角の時間依存性を詳しく解析した結果、流動誘起構造中では、高配向した部分が、周期的に生成と消滅を繰り返していることがわかった。こうした知見は、流動誘起構造の生成要因の解明に、

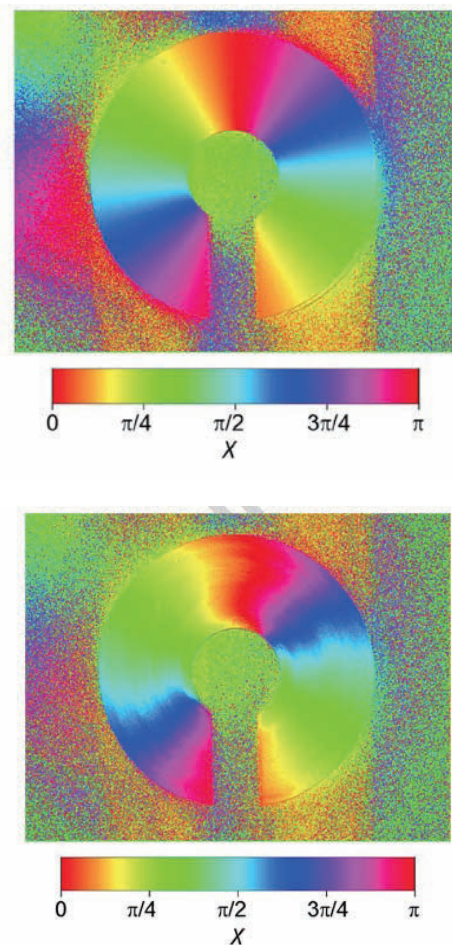


Figure 1. Extinction distribution for uniform flow (up) and shear induced structure (bottom).

不可欠である。

(2) 包摂結晶中での低分子のダイナミクス ナノサイズの空隙をもつ化合物は、その空隙を利用した新規材料の開発の可能性が有る。ナノ空隙は多くの化合物に存在するが、そのひとつにシンジオタクチックポリスチレン (sPS) がある。sPS は処理方法の違いによって、大別して 5 種類の結晶構造 (α 、 β 、 γ 、 δ 、 ϵ) を形成する。そのうち δ 相と ϵ 相は Fig. 2 に示すような結晶構造にナノサイズの空隙を有しており、そこに他の分子をゲストとして包接することで共結晶となることが可能である。sPS の δ 相と ϵ 相に他の分子をゲストとして包接させ、その配向と分子運動性について、主として誘電緩和測定を用いて調べた。

分子運動性を総合的に評価するため、さまざまなゲストの活性化エネルギー E_a とゲストの分子長との関係を調べた結果を Fig. 4 に示す。ベンゼン環やハロゲンを含む分子では強い分子長依存性が見られたが、直鎖状の分子は緩やかな増加で、シクロヘキサンを含む分子 (ハロゲン化シクロヘキサン以外) とともに約 50 kJmol^{-1} で頭打ちとなる傾向にある。

活性化エネルギーの分子長依存性を説明するため、ホスト sPS が形成する結晶空隙は剛直ではなく、熱ゆらぎをしていると仮定したモデルを考案した。このモデルでは、sPS の熱ゆらぎに調和ポテンシャルを仮定し、また空隙のサイズ変化はボルツマン分布に従うものとした。ゲストが回転運動をするのは、空隙がゲストの分子長より広がったときであるとした場合、図中黒線で示すように理論式は硬いゲスト分子の実験結果をよく説明し、ホスト sPS の熱ゆらぎがゲストの分子運動を支配していることをわかった。

<参考文献>

1. Oba, N.; Inoue, T. *Rheol Acta.*, **2016**, *55*, 699-708.
2. Kobayashi, H.; Urakawa, O.; Kaneko, F.; Inoue, T. *Chem Phys*, **2016**, *479*, 122-128.
3. Kobayashi, H.; Urakawa, O.; Kaneko, F.; Inoue, T. *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **2014**, *42*, 19-23.
4. Urakawa, O.; Kaneko, F.; Kobayashi, H. *J Phys Chem B*, **2012**, *116*, 14461-14469.

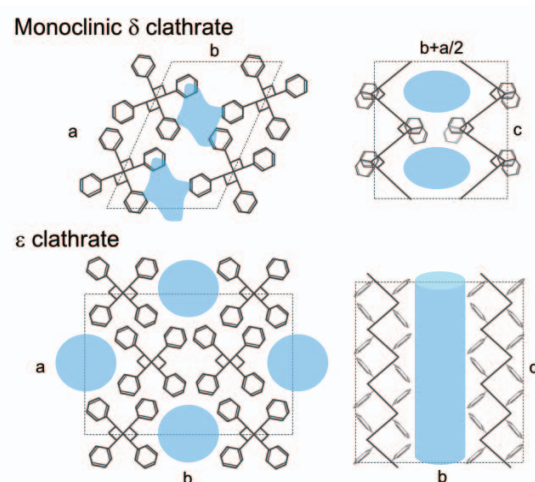


Figure. 2. Illustration of the sPS crystalline structures.

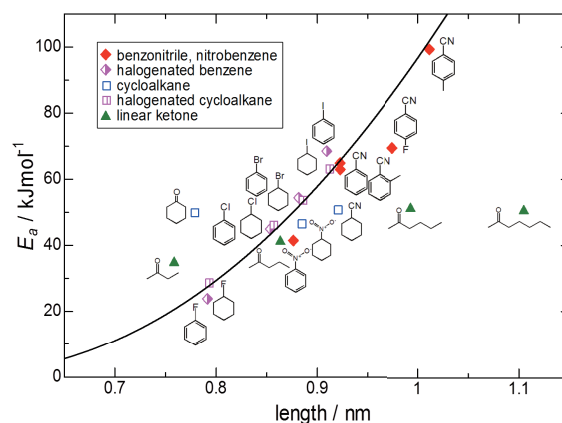


Figure. 3. Plot of E_a vs. guest molecular length.

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) ホルモース反応 (2) 逆ミセル (3) ボロン酸残基 (4) 精密高分子
- (5) 銅(I)触媒アジドアルキン環化付加重合 (6) ブロック共重合体

<平成28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28年度は、(1) ホルモース反応の制御、(2) 銅(I)触媒アジドアルキン環化付加重合による3-アジド-1-プロピンポリマーとポリエチレングリコールのブロック共重合体の合成について研究を行った。

1. ホルモース反応の制御

ホルムアルデヒド水溶液を塩基性触媒の存在下で加熱すると「ホルモース」と呼ばれる糖と糖アルコールの混合物が生成する。この反応は「ホルモース反応」と呼ばれる。ホルモース反応は、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を素反応として含むため、ホルモースは30種類以上の糖と糖アルコールを含む複雑な混合物であることが知られている。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、超分子化学的アプローチから反応場の重要性に着目し、選択的ホルモース反応系の構築を目指している。われわれは、逆ミセル中およびボロン酸残基存在下におけるホルモース反応において特徴的な挙動を見出した。

(1) 逆ミセル中でのホルモース反応¹ 逆ミセル中の水層はナノメートルサイズであり、バルク水とは異なる特性を示す。われわれは、アニオン性界面活性剤のエーロゾル OT (AOT) の逆ミセル中で、ホルモース反応を行った。AOT 逆ミセル中でのホルモース反応では、水溶液中のホルモース反応で観察される誘導期は観察されなかった。誘導期ではホルムアルデヒド2分子からグリコールアルデヒドが形成していることが知られている。したがって、逆ミセル中ではグリコールアルデヒド形成が加速されていることを意味する(図1)。¹³C でエンリッチしたホルムアルデヒドを用いたホルモース反応により、エチレングリコールが主要な成分であることが¹³C NMR から明らかとなった。グリコールアルデヒドのカニツァロ反応によって生じたものと考えられる。

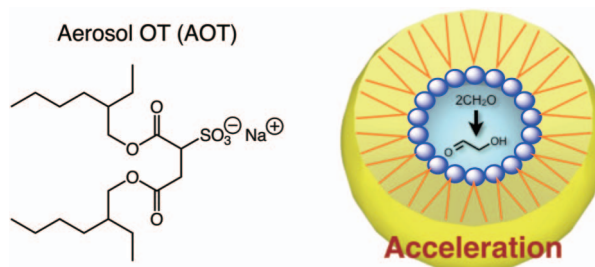


図1 AOT 逆ミセル中でのホルモース反応の加速

(2) ボロン酸残基存在下におけるホルモース反応² ボロン酸はジオールとボロン酸エステルを形成することが知られている。ボロン酸エステル形成をホルモース反応に利用すれば、特定の糖や糖アルコールを選択的に形成することが期待できる。そこ

で、われわれは、フェニルボロン酸ナトリウム (SPB)、および、ボロン酸残基を有する高分子 (ビニルフェニルボロン酸ナトリウム/スチレンスルホン酸ナトリウム共重合体 (VPB/SS)) の存在下、ホルモース反応を行った。SPB、および VPB/SS を添加すると、ホルモース反応の進行が顕著に抑制された。得られた生成物を HPLC、¹H および ¹³C NMR、ESI-MS によってキャラクタライズした結果、SPB 存在下では炭素数のより小さな糖が形成し、VPB/Na 存在下では、炭素数のより大きな糖アルコールが生成していることが明らかとなった (図 2)。

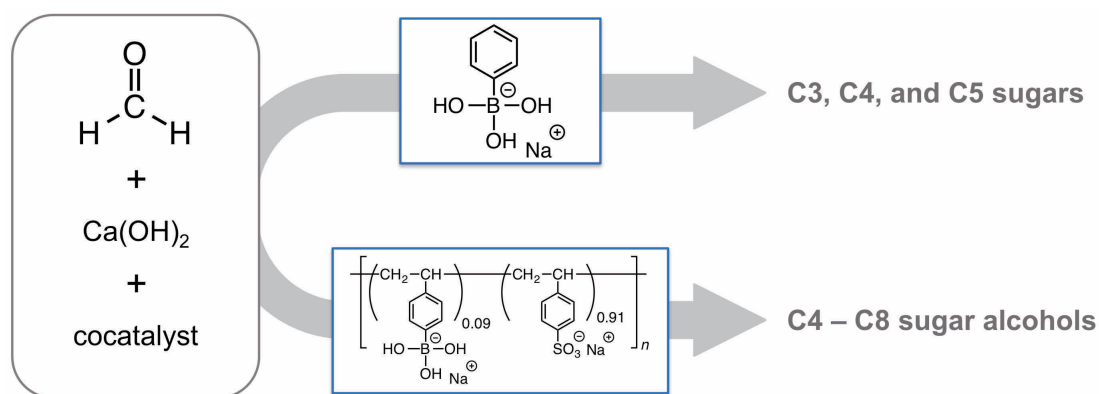


図 2 ボロン酸化合物によるホルモース反応の制御

2. 銅(I)触媒アジドアルキン環化付加重合による 3-アジド-1-プロピンポリマーとポリエチレングリコールの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) はさまざまな官能基の存在下においても効率的に進行するため、精密高分子の合成における主要な反応として期待できる。先にわれわれは、3-アジド-1-プロピン (AP) の CuAAC 重合によって AP ポリマーを合成した。この AP ポリマーは汎用有機溶媒に不溶である。そこで、プロパルギル基を有するポリエチレングリコール (PEG) の存在下、AP の CuAAC 重合により、異なる重合度を有するブロック共重合体を合成した (図 3)。得られたブロック共重合体は極性有機溶媒に可溶であった。さらに、得られたブロック共重合体は、*N,N*-ジメチルホルムアミド中、蛍光を発した。蛍光機構の解明のため、異なる濃度や溶媒での蛍光測定を行なった。

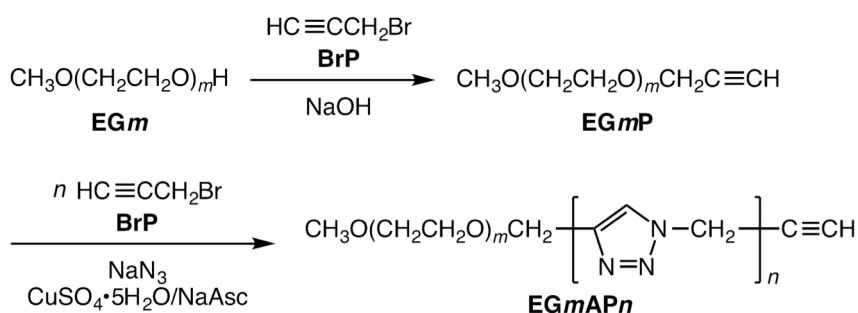


図 3 AP ポリマーと PEG のブロック共重合体の合成

<参考文献>

1. Masaoka, M.; Michitaka, T.; Hashidzume, A. *Beilstein J. Org. Chem.* **2016**, *12*, 2663-2667.
2. Imai, T.; Michitaka, T.; Hashidzume, A. *Beilstein J. Org. Chem.* **2016**, *12*, 2668-2672.

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) 分子間相互作用 (2) 生体高分子 (3) 機能性高分子
(4) 特異的集積材料 (5) 分子認識材料 (6) ホスト-ゲスト相互作用

<平成28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。生体高分子としては抗体やたんぱく質を、多糖類のホスト分子としてはシクロデキストリンを用いて、高分子材料に特異的な分子認識機能を付与してきた。平成28年度は、(1) モノクローナル抗体を用いたビナフチル誘導体の簡便な光学分割、(2) 菌頭カップリング反応を用いた直接接着、(3) 可動性の架橋と可逆的結合を利用した自己修復性高分子材料、(4) 橋点の可動性を利用した高靱性エラストマーについて研究を行った。

(1) モノクローナル抗体を用いたビナフチル誘導体の簡便な光学分割

不斉配位子として汎用されるビナフチル誘導体の R 体 (BN (R)) または S 体 (BN (S)) を用いてマウスに免疫を行った。細胞工学的手法によりそれぞれの光学異性体の特異的に認識するモノクローナル抗体を数種ずつ作製した。R 体認識抗体と BN のラセミ体を混合した後、限外ろ過を行うだけで瞬時に 97% ee の BN (S) が得られた。また、S 体認識抗体を用いることで BN (R) を 96% ee で得ることも可能だった。BN に対するテーラーメイドの軸不斉認識抗体を用いることで、キラルカラムを使用しない簡便かつ迅速な光学分割を実現できた。

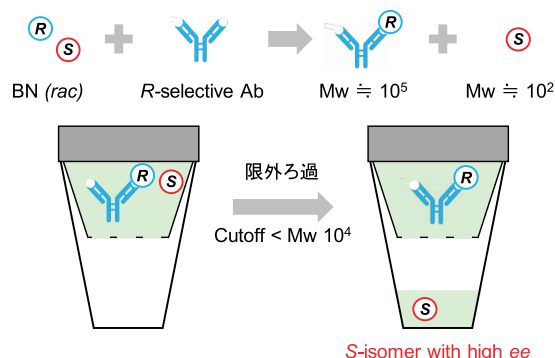


図 1. モノクローナル抗体と分離対象化合物の分子量の違いを利用した光学分割.

(2) 菌頭カップリング反応を用いた直接接着

ポリスチレンを主鎖骨格とするオルガノゲル (*p*-ジビニルベンゼンにて架橋) の側鎖にヨウ化アリール基を導入した Is-gel と末端エチニル基を導入した Es-gel を合成した(図 2)。DMF にて最大膨潤した Is-gel と Es-gel は Ar 雰囲気下、トリエチルアミン存在下でパラジウム触媒、銅触媒の添加により、両ゲルは 30 分以内に接着した。Is-gel と Es-gel の

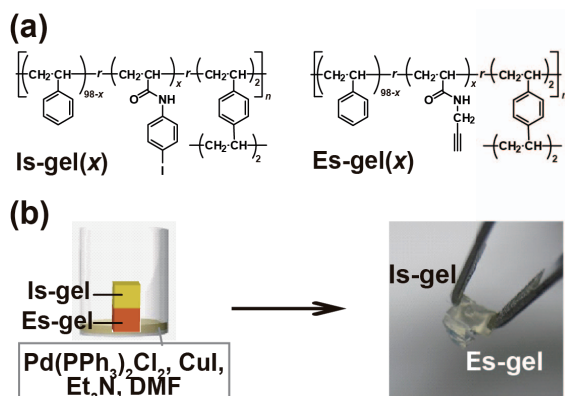


図 2. 菌頭カップリング反応による高分子材料間の直接接着.

接着強度を引っ張り試験機にて評価したところ、反応性官能基のヨウ化アリール基、及び末端エチニル基の導入量が増加するに従って、ゲルの接着強度は増加した。以上のように、材料の接触界面における共有結合形成による接着システムを構築できた。

(3) 可動性の架橋と可逆的結合を利用した自己修復性高分子材料の作製とその機能

可動性の架橋としてポリロタキサンを用い、切れても繋がる可逆的な結合ユニットでポリロタキサンの輪分子同士を架橋することによりゲルを得た。このゲルは、切断後に再接触させることで再び接着し、10分以内に初期の材料強度の80%以上まで回復した。さらに、フィルム状態に成型した材料は表面に付けた傷が30分以内にほぼ100%回復することが示された。ポリロタキサンの輪分子がひも上を自由に運動できる性質と、可逆的な結合の性質との相乗効果により、従来の自己修復材料と比べて格段に速く効率の良い自己修復を達成した。

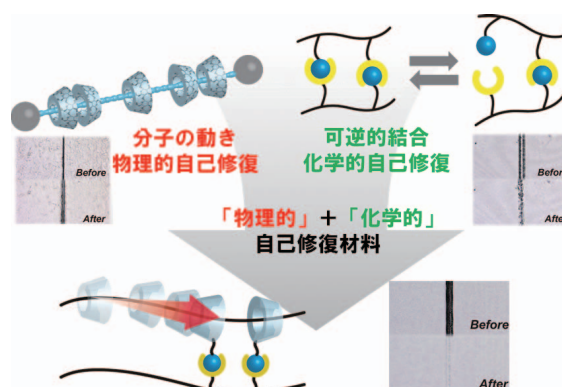
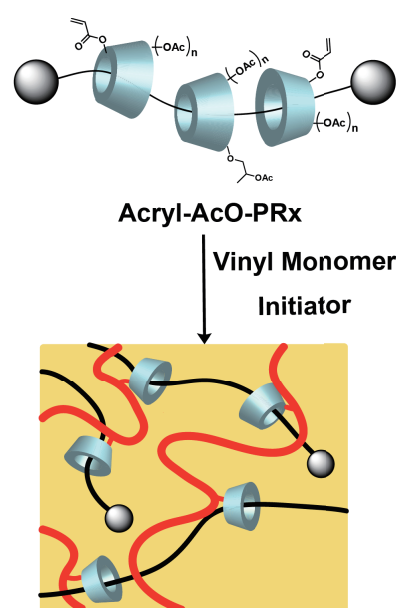


図3. 可動性の架橋と可逆的結合を組み合わせた高分子フィルムの自己修復挙動。

(4) 架橋点の可動性を利用した高靱性エラストマーの作製とその機能

本研究では可動性の架橋剤にポリロタキサン分子を選択し、ポリロタキサンにビニル基を直接導入し、ビニルモノマーに可溶化するポリロタキサンを開発した。無溶媒ラジカル共重合で作製したトポロジカル架橋型ブチルアクリレートエラストマーは可動性の無い化学架橋型ブチルアクリレートエラストマーよりも靱性と膨潤性に優れていた。またクリープ試験においても、トポロジカル架橋エラストマーは残存歪が残りやすかった。これは架橋点を可動性の架橋にすることで、材料内部での応力集中を回避できることが可能となり、靱性に優れた物性を生み出したと考えられる。



Topologically cross-linked polymer

図4. 架橋点に可動性を付与した高分子材料の塊状重合による作製。

<参考文献>

1. Adachi, T.; Odaka, T.; Harada, A.; Yamaguchi, H. *ChemistrySelect* **2017**, *2*, 2622-2625.
2. Sekine, T.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A. *Chem. Lett.* **2016**, *45*, 1250-1252.
3. Nakahata, M.; Mori, S.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A. *Chem* **2016**, *1*, 766-775.
4. Koyanagi, K.; Takashima, Y.; Nakamura, T.; Yamaguchi, H.; Harada, A. *Beilstein J. Org. Chem.* **2016**, *12*, 2495-2502.

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28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) 輸送シャペロン蛋白質 FlgN が結合親和性を調節して輸送基質の受け渡しをするしくみを解明¹

細菌べん毛は、菌体外へ送り出されたべん毛軸構造蛋白質が順に積み重なることで形成される。べん毛輸送シャペロンは、細胞質内で軸構造蛋白質に結合し、輸送前の凝集を防ぐとともに、輸送順序の決定や輸送効率を上げる働きをする多機能蛋白質である。べん毛輸送シャペロン蛋白質である FlgN は、結合相手の軸構造蛋白質に対して nM レベルの結合定数で強固に結合する一方で、輸送ゲート蛋白質に軸構造蛋白質を素早く受け渡す。このメカニズムを解明するため、サルモネラ FlgN の構造を 2.3Å 分解能で決定した。そして構造に基づく変異体解析と他の FlgN との構造比較から、FlgN がコンパクトなコンフォメーションのときは軸構造蛋白質に強固に結合するが、伸びたコンフォメーションでは結合しないことを発見した。また、コンフォメーション変化の鍵は1本目と2本目のヘリックスをつなぐ特異なループ構造にあることを突き止め、コンパクトな構造で輸送基質を結合し、伸びることで基質をリリースして輸送ゲート蛋白質に受け渡す分子機構を明らかにした。

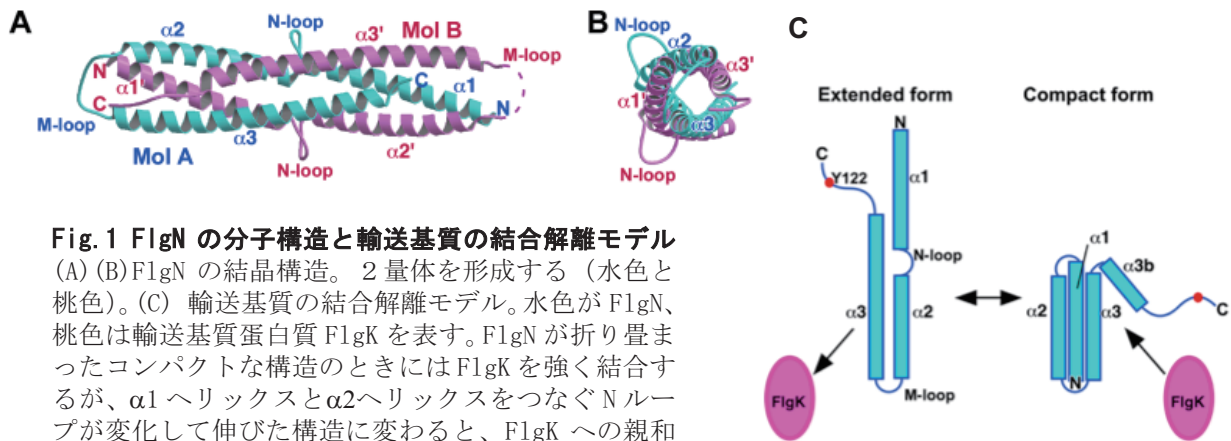


Fig. 1 FlgN の分子構造と輸送基質の結合解離モデル
(A) (B) FlgN の結晶構造。2 量体を形成する (水色と桃色)。(C) 輸送基質の結合解離モデル。水色が FlgN、桃色は輸送基質蛋白質 FlgK を表す。FlgN が折り畳まれたコンパクトな構造のときには FlgK を強く結合するが、 $\alpha 1$ ヘリックスと $\alpha 2$ ヘリックスをつなぐ N ループが変化して伸びた構造に変わると、FlgK への親和性が極端に低下し、FlgK は解離する。

(2) 歯周病菌の IX 型分泌装置分泌タンパク質 PGN0123 の構造

慢性歯周炎は、*Porphyromonas gingivalis* が IX 型分泌装置を使って分泌するジンジパインと呼ばれる蛋白質分解酵素複合体により引き起こされる。IX 型分泌装置で輸送される蛋白質のひとつである PGN0123 は、ジンジパインの外膜固定時に必要な糖修飾に関わると共に IX 型分泌装置構成蛋白質の発現にも関わるとされ、歯周炎発生に深く関わる蛋白質である。PGN0123 の作用機構を解明するため、PGN0123 の機能ドメインを発現・精製・構造解析を行い、1.3Å 分解能での構造を明らかにした。PGN0123 の機能ドメインの構造は、細菌が宿主細胞へ接着する際に用いる Type I 線毛の先端蛋白質 FimH と似ていた。FimH は宿主細胞表面のマンノースと結合する。構造比較から、PGN0123 の糖鎖結合部位を予測することができた。

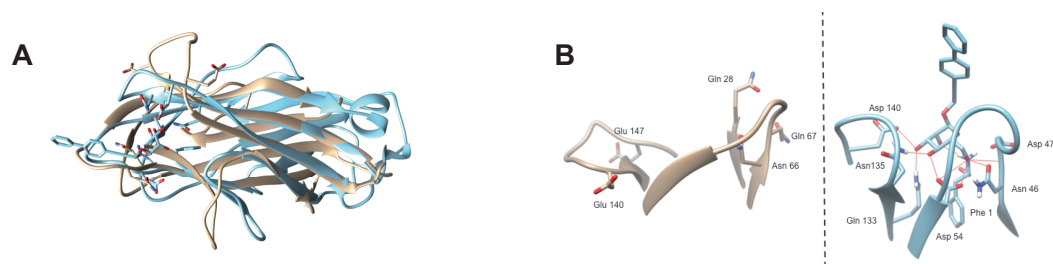


Fig. 2 PGN0123 機能ドメインと FimH の構造比較 (A) PGN0123 機能ドメイン (茶色) と FimH (水色) の構造の重ね合わせ。(B) 糖鎖結合部位の構造比較。左は PGN0123 の予想糖鎖結合部位。右は FimH のマンノース誘導体結合部位。FimH はマンノースを包み込むような構造だが、PGN0123 は開いている。糖鎖結合に伴い、閉じると予想される。

(3) 中性子散乱/振動分光の同時測定システムの開発とシンジオタクチックポリスチレン錯体への適用^{2,3}

中性子小角散乱法(SANS)は、高分子系の高次構造を調べるための強力かつ便利な手法である。しかし、SANS パターン情報のみから単一解を得るのは難しい。また、多成分系ではパターンに対応する複数の可能性がしばしば生じる。従って同じ試料から同時に異種の構造情報を引き出せれば、SANS データ解析に大きな助力となる。そこで、SANS と FTIR の同時測定システムを開発し、さらに RAMAN 散乱法を組み合わせた新しい測定手法の開発を試みた。中性子実験施設 JPARC の中性子散乱測定装置“TAIKAN”に、中性子小角・広角散乱/FTIR/RAMAN 測定システムを構築した。代表的な立体規則性高分子であるシンジオタクチックポリスチレンのゲル化にともなう構造変化過程をこのシステムを用いて追跡した。そして、メゾスコピックな構造情報を与える SANS 法と、分子配座の局所的情報を与える分子振動分光 (FTIR/RAMAN 法) を組み合わせる方法論の有効性を検証した。さらに、開発した測定システムについて今後の改善点についても検討を行うことができた。

<参考文献>

1. Kinoshita, M.; Nakanishi, Y.; Furukawa, Y.; Namba, K.; Imada, K.; Minamino, T. *Mol. Microbiol.* **2016**, *101*, 656-670.
2. Kaneko, F.; Seto, N.; Sato, S.; Radulescu, A.; Schiavone, M. M.; Allgaier, J.; Ute, K. *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 497-499.
3. Kaneko, F.; Seto, N.; Sato, Radulescu, A., Schiavone, M. M.; Allgaier, J.; Ute, K. *J. Appl. Crystallogr.* **2016**, *49*, 1420-1427.

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) 両親媒性高分子 (2) 高分子ミセル (3) 花形ミセル (4) 相分離とミセル化 (5) 多糖誘導体 (6) 剛直環状鎖

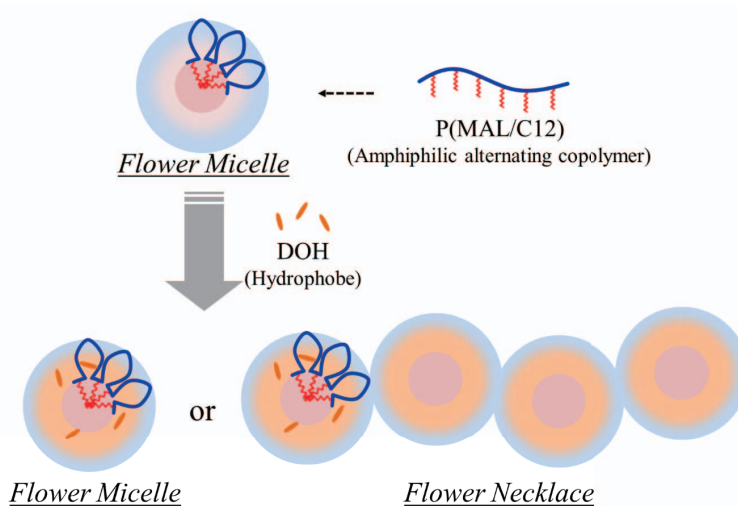
<平成28年度の主な研究活動概要>

本年度は、(1) 疎水性物質を取り込んだ両親媒性交互共重合体の花型ミセルの構造、(2) 両親媒性ブロック共重合体の選択溶媒中での相分離とミセル化の競合、(3) 線状および環状多糖誘導体の溶液中における分子形態などの研究を行った。

疎水性物質を取り込んだ両親媒性交互共重合体の花型ミセルの構造^{1,2}

近年、水溶液中で形成する高分子ミセルをナノキャリアやナノリアクタなどに利用しようという試みが盛んに行われているが、運搬物あるいは反応原料である疎水性物質が高分子ミセル内にどのように取り込まれているかについては、いまだに十分理解されていない。最近我々は、低分子界面活性剤が水溶液中で形成する球状ミセルに疎水性物質（ドデカノール）を内包させたときのミセル構造と解離-会合平衡を、静的光散乱と動的光散乱を組み合わせる詳細に研究した。これを拡張して、本研究では、両親媒性交互共重合体が水溶液中で形成する花型ミセルに疎水性物質であるドデカノールを内包させたときのミセル構造の特性化を行った。

親水性のマレイン酸と疎水性のドデシルビニルエーテルの交互共重合体は、希薄水溶液中で右図の左上に描いた花型ミセルを形成する。このミセル水溶液に疎水性物質であるドデカノールを添加すると、ドデカノールの内包量の増加に伴って、同図中の下に示すように、単核の花型ミセルから多核のフラワーネックレス

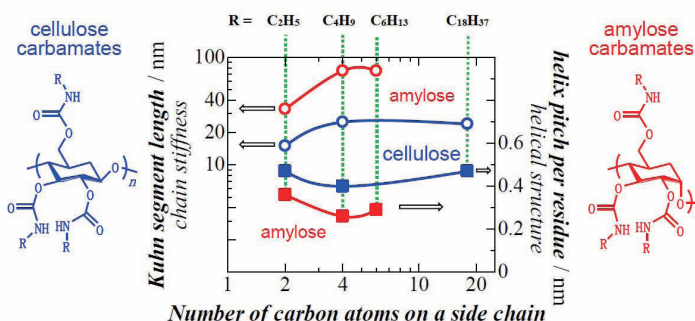


にモルフォロジー転移を起こすことを見出した。さらに、内包されたドデカノール（同図中の茶色の線分）は、交互共重合体のドデシル基（赤色のジグザグ線分）で形成される疎水性コア内（藤色の領域）にはではなく、疎水性モノマーと親水性モノマーが共存しているミセルの中間領域内（図中のオレンジ色の領域）に存在していることが判明した。これは、低分子界面活性剤の球状ミセルがドデカノールを疎水性コア内に内包させるのとは対照的な結果である。両親媒性交互共重合体が形成するミセ

ルをナノキャリアやナノリアクタとして利用する場合、この疎水性物質の内包様式の特徴が生かせる可能性がある。

アルキル鎖長の異なるセルロースアルキルカルバメート誘導体のコンホメーション³

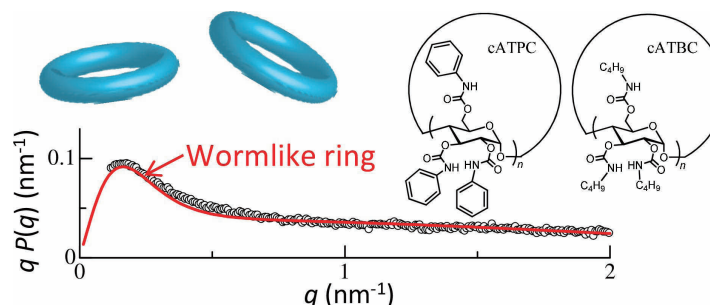
最近の研究で、我々はアミロース誘導体の溶液中での分子形態（らせん構造、剛直性）が側鎖に強く影響されることを報告した。同様の現象がセルロース誘導体でどのように現れるのか調べるために、図中に化学構造を示すアルキル鎖長の異なる3種のセルロースアルキルカルバメート誘導体を合成し、その希薄溶液中での分子形態を決定した。図に示すように同様の側鎖を持つアミロース誘導体に類似して、アルキル鎖長が中間的な長さをもつときに最も主鎖軸方向に縮んだらせん構造をとり、剛直になることが明らかになった。



ただし、分子内水素結合率は同種のアミロース誘導体に比べて4-8ポイント低く、有機溶剤への溶解性も低い。セルロースアルキルカルバメート誘導体同志の分子間水素結合がアミロース誘導体に比べて形成しやすいことが原因であると考えられる。

散乱関数を用いた剛直環状鎖の剛直性の解析⁴

剛直性パラメータの異なる環状みみず鎖の散乱関数をモンテカルロシミュレーションによって計算し、図中に化学構造を示す環状アミローストリス（フェニルカルバメート）（cATPC）と環状アミローストリス（*n*-ブチルカルバメート）（cATBC）の実験値と比較した。適切なみみず鎖パラメータ（鎖の剛直性と局所らせん構造、そして鎖の太さ）を与えることによって、鎖長と溶媒を変えて測定された約50の散乱関数のすべてがほぼ定量的に説明できた。比較的屈曲性が高い環状鎖の剛直性が直鎖のそれに近くなるのに対し、剛直性が高くなると、直鎖とのずれが顕著になる（環状鎖の方が柔らかくなる）ことを明らかにした。この閾値は線状みみず鎖の閉環確率に強い鎖長依存性があるKuhnの統計セグメント数である1に近い。



この閾値は線状みみず鎖の閉環確率に強い鎖長依存性があるKuhnの統計セグメント数である1に近い。

<参考文献>

1. Uramoto, K.; Takahashi, R.; Terao, K.; Sato, T. *Polym. J.* **2016**, *48*, 863–867.
2. Morishima, K.; Terao, K.; Sato, T. *Langmuir* **2016**, *32*, 7875–7881.
3. Jiang, X. Y.; Ryoki, A.; Terao, K. *Polymer* **2017**, *112*, 152–158.
4. Ryoki, A.; Ida, D.; Terao, K. *Polym. J.* in press.

論文リスト
(2016 年分)

Original Papers

- O-1** Quantitative and Ultrafast Synthesis of Well-Defined Star-Shaped Poly(p-Methoxystyrene) via One-Pot Living Cationic Polymerization
Yoshizaki, T.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.
Macromolecules **2016**, *49*, 71–79.
- O-2** Cationic Polymerization of Vinyl Ethers with Alkyl or Ionic Side Groups in Ionic Liquids
Yoshimitsu, H.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.
J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **2016**, *54*, 1774–1784.
- O-3** Shape-Switching Self-Assembly in Water of New Diblock Copolymers with UCST-Type and LCST-Type Segments
Yoshimitsu, H.; Korchagiva, E.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Winnik, F.; Aoshima, S.
Polym. Chem. **2016**, *7*, 2062–2068.
- O-4** Cationic Polymerization of *p*-Methylstyrene Using Various Metal Chlorides: Design Rationale of Initiating Systems for Controlled Polymerization of Styrenes
Saitoh, R.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.
Polym. J. **2016**, *48*, 933–940.
- O-5** Design of Blood-Compatible Interfaces with Poly(vinyl ether)s
Oda, Y.; Zhang, C.; Kawaguchi, D.; Matsuno, H.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.; Tanaka, K.
Adv. Mater. Interfaces **2016**, *3*, 1600034.
- O-6** Biphasic Synthesis of "Block" Copolymers and Star-Shaped Polymers via Monomer-Selective Cationic Copolymerization in Organic/Fluorinated Solvents
Yamada, M.; Nishikawa, T.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.
J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **2016**, *54*, 2656–2661.
- O-7** Enantio- and Diastereoselective Polymerization: Asymmetric Allylic Alkylation Catalyzed by a Planar-Chiral Cp'Ru Complex
Kanbayashi, N.; Hosoda, K.; Okamura, T.; Aoshima, S.; Onitsuka, K.

Polym. Chem. **2016**, *7*, 3691–3699.

- O-8** Controlled Cationic Copolymerization of Vinyl Monomers and Cyclic Acetals via Concurrent Vinyl-Addition and Ring-Opening Mechanisms
Shirouchi, T.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.
Macromolecules **2016**, *49*, 7184–7195.
- O-9** Planar-Chiral Cyclopentadienyl-Ruthenium-Catalyzed Regio- and Enantioselective Asymmetric Allylic Alkylation of Silyl Enolates under Unusually Mild Conditions
Kanbayashi, N.; Yamazawa, A.; Takii, K.; Okamura, T.; Onitsuka, K.
Adv. Synth. Catal. **2016**, *358*, 555–560.
- O-10** Enantio- and Diastereoselective Polymerization: Asymmetric Allylic Alkylation Catalyzed by a Planar-Chiral Cp'Ru Complex
Kanbayashi, N.; Hosoda, K.; Okamura, T.; Aoshima, S.; Onitsuka, K.
Polym. Chem. **2016**, *7*, 3691–3699.
- O-11** Unexpected Reaction Promoted by $\text{NH}^+\cdots\text{O}=\text{Mo}$ Hydrogen Bonds in Nonpolar Solvents
Okamura, T.; Yamada, T.; Hasenaka, Y.; Yamashita, S.; Onitsuka, K.
Eur. J. Inorg. Chem. **2016**, *2016*, 2952–2961.
- O-12** Comparative Studies on the Contribution of $\text{NH}\cdots\text{S}$ Hydrogen Bonds in Tungsten and Molybdenum Benzenedithiolate Complexes
Okamura, T.; Omi, Y.; Hirano, Y.; Onitsuka, K.
Dalton Trans. **2016**, *45*, 15651–15659.
- O-13** Synthesis, Structure and Sorption Property of Metal Complexes with Mixed Multicarboxylate and Imidazole-Containing Ligands
Luo, L.; Wang, P.; Liu, Q.; Okamura, T.; Lv, G.-C.; Lu, Y.; Sun, W.-Y.
Microporous Mesoporous Mater. **2016**, *219*, 199–208.
- O-14** 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-15** A Multi-chain Slip-spring Dissipative-particle-dynamics Simulation Method for Entangled Polymer Solutions
Masubuchi, Y.; Langeloth, M.; Bohm, M.; Inoue, T; Muller-Plathe, F.
Macromolecules **2016**, *49*, 9186-9191.
- O-16** Experimental Test for Viscoelastic Relaxation of Polyisoprene Undergoing Monofunctional Head-to-Head Association and Dissociation
Matsumiya, Y.; Watanabe, H.; Urakawa, O.; Inoue, T.
Macromolecules **2016**, *49*, 7088-7095.
- O-17** マイクロゲル・高分子混合系のレオロジー
山崎香奈, 片島拓弥, 井上正志, 中村綾野, 那須昭夫
高分子論文集 **2016**, *73*, 532-538.
- O-18** Dynamics of Polar Aromatic Molecules Confined in a Nanocavity of delta-Phase of Syndiotactic Polystyrene as Studied by Dielectric Spectroscopy
Kobayashi, H.; Urakawa, O.; Kaneko, F.; Inoue, T.
Chemical Physics **2016**, *479*, 122-128.
- O-19** Reliability of intrinsic birefringence estimated via the modified stress-optical rule
Okada, Y.; Inoue, T.
Polymer Journal **2016**, *48*, 1073-1078.
- O-20** High Frequency Viscoelastic Measurements Using Optical Tweezers on Wormlike Micelles of Nonionic and Cationic Surfactants in Aqueous Solutions
Morishima, K.; Inoue, T.
Journal of Rheology **2016**, *60*, 1055-1067.
- O-21** An Apparatus for Birefringence and Extinction Angle Distributions Measurements in Cone and Plate Geometry by Polarization Imaging Method
Oba, N.; Inoue, T.
Rheologica Acta. **2016**, *55*, 699-708.
- O-22** 水素結合性ポリマーブレンドのガラス転移温度の検討

安江彩, 岡田祐樹, 浦川理, 井上正志
材料 **2015**, *64*, 43-46.

- O-23** Formose reaction accelerated in aerosol-OT reverse micelles
Masaoka, M.; Michitaka, T.; Hashidzume, A.
Beilstein J. Org. Chem. **2016**, *12*, 2663-2667.
- O-24** Formose Reaction Controlled by Boronic Acid Compounds
Imai, T.; Michitaka, T.; Hashidzume, A.
Beilstein J. Org. Chem. **2016**, *12*, 2668-2672.
- O-25** Radical polymerization by supramolecular catalyst: cyclodextrin with a RAFT reagent
Koyanagi, K.; Takashima, Y.; Nakamura, T.; Yamaguchi, H.; Harada, A.
Beilstein J. Org. Chem. **2016**, *12*, 2495-2502.
- O-26** Direct Adhesion of Dissimilar Materials Using Sonogashira Cross-coupling Reaction
Sekine, T.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A.
Chem.Lett. **2016**, *45*, 1250.
- O-27** Self-healing materials formed by cross-linked polyrotaxanes with reversible bonds
Nakahata, M.; Mori, S.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A.
Chem **2016**, *1*, 766-775.
- O-28** Fast response dry-type artificial molecular muscles with [c2]daisy chains
Iwaso, K.; Takashima, Y.; Harada, A.
Nat. Chem. **2016**, *8*, 625-632.
- O-29** Highly Flexible, Tough, and Self-Healing Supramolecular Polymeric Materials Using Host–Guest interaction
Nakahata, M.; Takashima, Y.; Harada, A.
Macromol. Rapid Commun. **2016**, *37*, 86-92.
- O-30** Identification of a *Vibrio cholerae* chemoreceptor that senses taurine and amino acids

as attractants

Nishiyama, S.; Takahashi, Y.; Yamamoto, K.; Suzuki, D.; Itoh, Y.; Sumita, K.; Uchida, Y.; Homma, M.; Imada, K.; Kawagishi, I.
Sci. Rep. **2016**, *6*, 20866.

- O-31** Dependence of fluorescent protein brightness on protein concentration in solution and enhancement of it

Morikawa, T. J.; Fujita, H.; Kitamura, A.; Horio, T.; Yamamoto, J.; Kinjo, M.; Sasaki, A.; Machiyama, H.; Yoshizawa, K.; Ichimura, T.; Imada, K.; Nagai, T.; Watanabe, T. M.
Sci. Rep. **2016**, *6*, 22342.

- O-32** Insight into the flagella type III export revealed by the complex structure of the type III ATPase and its regulator

Imada, K.; Minamino, T.; Uchida, Y.; Kinoshita, M.; Namba, K.
Proc. Natl. Acad. Sci. USA. **2016**, *113*, 3633-3638.

- O-33** Rearrangements of α -helical structures of FlgN chaperone control the binding affinity for its cognate substrates during flagellar type III export

Kinoshita, M.; Nakanishi, Y.; Furukawa, Y.; Namba, K.; Imada, K.; Minamino, T.
Mol. Microbiol. **2016**, *101*, 656-670.

- O-34** Simultaneous small-angle neutron scattering and Fourier transform infrared spectroscopic measurements on cocrystals of syndiotactic polystyrene with polyethylene glycol dimethyl ethers

Kaneko, F.; Seto, N.; Sato, Radulescu, A., Schiavone, M. M.; Allgaier, J.; Ute, K.
J. Appl. Crystallogr. **2016**, *49*, 1420-1427.

- O-35** Simultaneous Time-Resolved SAXS and WAXS Study on Guest Exchange Process of Syndiotactic Polystyrene with Aromatic Compounds
Kaneko, F.; Seto, N.; Sato, S.; Sakurai, S.
Macromol. Symp. **2016**, 359, 63-71.
- O-36** 陽極線が真空中で流れる方向と特性を直接観測する簡易型理科教材の試作、
西山雅祥, 石塚守, 金子文俊, 福本敬夫, 東正弘, 蔡徳七, 小林光,
笠井俊夫
科学教育研究, **2016**, 40, 241-251.
- O-37** Colloidal Droplets of the Concentrated Phase in Aqueous Methanol Solutions of a Hydrophilically Modified Poly(dimethylsiloxane)
Okuhara, T.; Sato, T.
Polym. J. **2016**, 48, 247–251.
- O-38** Local and Global Conformations of the Flower Micelle and Flower Necklace Formed by an Amphiphilic Alternating Copolymer in Aqueous Solution
Uramoto, K.; Takahashi, R.; Terao, K.; Sato, T.
Polym. J. **2016**, 48, 863–867.
- O-39** Reversible Vesicle-Spherical Micelle Transition in a Polyion Complex Micellar System Induced by Changing the Mixing Ratio of Copolymer Components
Takahashi, R.; Sato, T.; Terao, K.; Yusa, S.
Macromolecules **2016**, 49, 3091–3099.
- O-40** Structural Analysis of Hydrophobe-Uptake Micelle of an Amphiphilic Alternating Copolymer in Aqueous Solution
Morishima, K.; Terao, K.; Sato, T.
Langmuir **2016**, 32, 7875–7881.
- O-41** 種々の疎水基を有する両親媒性ランダム共重合体の水溶液中での会合・ミセル化挙動
藤本 麻里, 佐藤 尚弘

Review Articles

- R-1** ルイス酸触媒系によるビニルエーテルの精密リビングカチオン重合
青島 貞人, 金澤 有紘, 金岡 鐘局
触媒 2016, 58, 20-26.
- R-2** Concurrent Cationic Vinyl-Addition and Ring-Opening Copolymerization of Vinyl Ethers and Oxiranes
Kanazawa, A.; Aoshima, S.
Polym. J. 2016, 48, 679-687.
- R-3** ビニル付加・開環同時カチオン共重合：ビニルエーテルとオキシラン間の交差生長反応を伴う共重合系の開発
金澤 有紘
高分子論文集 2016, 73, 442-452.
- R-4** 共有結合形成を利用した異種材料間の直接接着
高島義徳・原田明
エレクトロニクス実装学会誌 2016, 2, 103-110.
- R-5** アミロース誘導体の高い剛直性を利用した剛直な環状高分子の創製と溶液中における分子形態と分子間相互作用
寺尾 憲, 領木 研之
高分子論文集 2016, 73, 505-513.
- R-6** 多糖カルバメート誘導体の溶液中における分子形態
寺尾 憲
Cellulose Communications 2016, 23, 71-75.

Books

- B-1** カチオン重合
青島 貞人, 金澤 有紘
精密重合が拓く高分子合成 (CSJ カレントレビュー20) 2016, Part II, 2章, 50-62.

Miscellaneous Publications

- M-1** Concurrent Cationic Vinyl-Addition and Ring-Opening Copolymerization of Vinyl Ethers and Oxiranes
Kanazawa, A.
高分子 (Hot Topics) **2016**, 65, 59.
- M-2** 水素結合が高分子の熱的・力学的特性に及ぼす影響
浦川理
高分子 **2015**, 64, 95-96.
- M-3** 自己修復性を有する高分子材料
原田明, 山口浩靖, 高島義徳, 中畑雅樹, 岩曾一恭, 呑村優, 平賀健太郎, 杉山明平, 山口史彦, 野村孝史
特願 2016-163073
- M-4** 高靱性を有する高分子材料
原田明, 山口浩靖, 高島義徳, 小柳昂平
特願 2016-163040
- M-5** 無溶媒でのポリロタキサンの製造法
原田明, 高島義徳, 中畑雅樹, 郡俊志
特願 2016-089670
- M-6** 可逆的な結合を用いた高靱性材料の作成方法
原田明, 高島義徳, 岩曾一恭
特願 2016-055123
- M-7** 高分子と散乱法
佐藤尚弘
高分子 **2016**, 65, 119-120.

M-8 私の役に立った本
佐藤尚弘
高分子 **2016**, 65, 694.

お詫び

O-22 及び M-2 は本来 2015 年度アニュアルレポートに記載する予定でした。昨年度、記載漏れがあったことをここにお詫びし、訂正申し上げます。

博士・修士論文題目と 修了者の進路

修士論文題目(平成 28 年度修了者)

学生氏名	指導教員	論文題目
石堂 祐規	鬼塚 清孝	不斉重合と重合後変換を用いた新規非天然型ポリペプチドの合成
伊角 実優	今田 勝巳	固定子に作用するべん毛内膜蛋白質 FliL の構造解析
板野 美咲	山口 浩靖	電子ドナーと電子アクセプターを側鎖に有する高分子の合成とその物性評価
伊藤 菜奈子	今田 勝巳	高基質特異性 L-アミノ酸酸化酵素の基質特異性発現機構と活性発現機構の解明
内田 雅之	山口 浩靖	スピロ化合物に対するモノクローナル抗体の作製
大谷 紘平	山口 浩靖	輪分子とエネルギー障壁を有する軸分子からなる可動性の架橋を持つ高分子材料の力学特性評価
大西 裕介	栗栖 源嗣	光依存的な水素発生メカニズムの解明を目指した[FeFe]-ヒドロゲナーゼおよび緑藻由来フェレドキシンの高分解能構造解析
梶田 久貴	井上 正志	ホスト-ゲストゲルの一軸伸長特性の精密解析
片岡 裕貴	鬼塚 清孝	有機パラジウム錯体へのイソシアニド-アセチレン交互挿入反応による新規重合系の開発
古賀 史奈	青島 貞人	ポリ乳酸鎖を有するマクロモノマーの合成及び機能性ビニルエーテルとの制御カチオン重合
澤 友樹	山口 浩靖	シクロデキストリンを用いた可逆的結合または可動性架橋により組織化された高分子材料の力学特性評価
立野 良樹	青島 貞人	含フッ素マクロモノマーの精密カチオン重合及びブロックコポリマーの特異的ミセル化挙動
内藤 理	青島 貞人	アルデヒドとビニルモノマーによる環状三量化反応を用いた新規鎖状ポリマーの選択的合成
中森 祐未	鬼塚 清孝	疎水的空間内でのニトロゲナーゼの特異なクラスター形成過程に関するモデル研究

成久 吉紀	井上 正志	流動光学的手法によるシリカ充填ゴムの補強効果に関する研究
西川 翔士	中川 敦史	新規電位センサータンパク質 VSOP2 の機能解明に向けた X 線結晶構造解析の現状と今後の戦略
西川 毅	青島 貞人	ジフェニルヨードニウム塩を用いた新規制御カチオン重合系の開発
橋本 凌馬	井上 正志	レンチンひも状逆ミセルの粘弾性の精密解析
反田 祐介	今田 勝巳	IX 型分泌装置分泌タンパク質 PGN0123 の構造解析と機能予測
樋口 元樹	青島 貞人	ビニル付加カチオン・配位開環同時共重合系の設計によるグラフトコポリマー合成法の開拓
牧野 早恵	山口 浩靖	温度応答性高分子を用いたヘム酵素の反応制御
舛川 諒	佐藤 尚弘	温度応答性の低分子および高分子界面活性剤を含む水溶液中でのドデカンの分散挙動
松本 雄大	今田 勝巳	反転膜小胞を用いたべん毛軸構造蛋白質の輸送順序の解析
宮前 由里香	青島 貞人	β 位にメチル基を有するグリシジルエーテルとビニルエーテルのビニル付加・開環同時カチオン共重合
山口 誠人	井上 正志	粘弾性測定によるイオン性ひも状ミセルの切断／再結合速度定数の評価
山崎 香奈	井上 正志	マイクロゲル粒子／両末端疎水化高分子混合系のレオロジー
吉谷 美緒	佐藤 尚弘	ポリ(<i>N</i> -イソプロピルアクリルアミド)の水溶液中での脱水和挙動
SI NAN LI	佐藤 尚弘	Colloidal Particles of a Perfluorinated Ion Containing Polymer in Water-Methanol Mixtures

以上 28 名

博士論文題目(平成 28 年度修了者)

学生氏名	指導教員	論文題目
齋藤 亮平	青島 貞人	Cationic Polymerization of Styrene Derivatives Using Various Lewis Acid Catalysts: Initiating Systems for Controlled Reaction and Effect of Substituents (種々のルイス酸触媒を用いたスチレン誘導体のカチオン重合: 制御重合に向けた開始剤系の設計および置換基が及ぼす効果)
高橋 倫太郎	佐藤 尚弘	Self-Assembly of Block Copolymers in Solution Controlled by the Intermolecular Interactions (分子間相互作用によって制御されるブロック共重合体の自己集合挙動)
小柳 昂平	山口 浩靖	Investigation of Supramolecular Science Using Molecular Recognition and Rotaxane Formation Properties of Cyclodextrin (シクロデキストリンの分子認識能とロタキサン形成能を利用した超分子科学に関する研究)
小林 秀雄	井上 正志	Dynamics of Guest Molecules in Nanosized Cavities of Syndiotactic Polystyrene Cocrystals (シンジオタクチックポリスチレン共結晶のナノ空隙に包接されたゲスト分子の分子運動性)
松本 篤	井上 正志	Polymerized Ionic Liquids: Relationship between Physical Properties and Chemical Structures (高分子化イオン液体の構造と物性の関係)
松本 涼香	青島 貞人	New Strategies for Well-Defined Stimuli-Responsive Polymers: Alternating Copolymerization and Tandem Reaction (交互共重合およびタンデム反応を用いた刺激応答性ポリマーの精密合成法の開発)
横山 憲文	青島 貞人	Synthesis of Copolymers with Tailored Structure by Living Cationic Polymerization Using Selective Acetal Activation (アセタールの選択的活性化を利用したリビングカチオン重合による構造の制御された共重合体の合成)
林 雨曦	後藤 祐児	Study on the Mechanism of Protein Aggregation Based on New Macroscopic Views (新しい巨視的な観点に基づく蛋白質凝集の機構に関する研究)

以上 8 名

平成 28 年度博士前期過程・後期過程修了者進路

< 博士前期課程 >

進学

大阪大学大学院理学研究科高分子科学専攻 博士後期課程

就職

DIC(株)	(株)NS ソリューションズ
伊藤ハム(株)	上村工業(株)
エア・ウォーター・マッハ(株)	(株)コーセー
住友化学(株)	住友ゴム工業(株)
住友ベークライト(株)	積水化学工業(株)
(株)ダイセル	ダイキン工業(株)
東ソー(株)	トヨタ自動車(株)
日本ペイントホールディングス(株)	(株)日本触媒
(株)ブリヂストン	三菱ガス化学(株)
(株)三菱総合研究所	(株)村田製作所

< 博士後期課程 >

旭化成(株)
沖縄科学技術大学 博士研究員
北九州市立大学 博士研究員
(株)住化分析センター
星光 PMC(株)
東レ(株)
富士フィルム(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 2016

平成 29 年 6 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
