

アニュアルレポート 2020

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

2020年度は、COVID-19に振り回された一年でした。1回目の緊急事態宣言が2020年4月7日から5月25日まで発令され、これに伴い大学への入構が規制され、講義はリモート（遠隔講義）となりました。この時、たまたま学部3年生の化学実験1の代表を仰せつかっておりました。リモートでの対応、感染防止策など、何もかもが初めて経験するもので、全くの手探り状態でしたが、春学期は物理化学系の実験をリモートで、夏学期は分析系の実験を対面式で実施し、どうにか乗り切ることができました。ひとえに、関係の先生方のご協力によるものです。この場を借りて、あらためてお礼申し上げます。

大学院入試も、例年8月初旬に実施してまいりましたが、9月初旬に延期しました。英語については、TOEFL、TOEIC等外部試験を導入していましたが、これらの試験も実施が延期され、その対応も必要となりました。その他、他方面に多種多様な影響があり、大学のみならず学会活動などのあり方についても考えさせられる1年でした。

さて、40年近く前にアルビン・トフラーの「第三の波」という本が話題になりました。情報化時代を予言する内容で、未来では情報のみが行き来し、人が自ら出社・出張することがなくなるだろうと予測されていたように記憶しています。しかしながら、この予想に反して、人々は対面を好み、交通の高速化に伴って、人の動きは絶え間なく増加していました。直接出向くことが重要であると、過度に評価されていたように思います。ここにきて、ようやく強制的に効率的な情報化社会への変革が始まったようです。

専攻では2020年秋に、高分子と低分子の相互作用にする国際会議POLYSOLVAT-13を企画していましたが、COVID-19のために一年延期し、2021年秋に開催することとなりました。これを執筆している2021年4月末も、第4波のため3度目の緊急事態宣言が発令されています。第5波が秋に来るという予測も出ており、新しい形式での開催が不可欠になりそうです。振り返ると多難な年度でしたが、新たな可能性を感じた年でもありました。学んだことを糧に知恵を巡らし、未来への飛躍に繋がりたいと思います。

2020年度高分子科学専攻長 井上 正志

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 (2020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 (准教授)

<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) 立体特異性重合 (4) ビニル付加・開環同時カチオン共重合 (5) 三元共重合 (6) 機能性高分子

<令和2年度の主な研究活動概要>

これまで我々は、種々の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検討し、様々な機能性ポリマーを精密合成してきた。本年度は、さらなる新規重合系の開拓等を目指し、以下の検討を行った。

(1) TADDOL/TiCl₄ 開始剤系によるビニルエーテル類の立体特異性カチオン重合およびリビング重合としての可能性

以前に見いだした *N*-ビニルカルバゾール誘導体の立体特異性リビングカチオン重合とその反応機構についてさらに詳細に検討するとともに、その結果に基づき芳香環を有するビニルエーテル (VE) 類の立体特異性重合系も検討した。また、生長カルボカチオンと対アニオン間の立体反発、添加物や配位子の設計による重合活性の制御を考え、図

1のような酒石酸から誘導される TADDOL と TiCl₄ を組み合わせた開始剤系を用いたイソブチル VE などの立

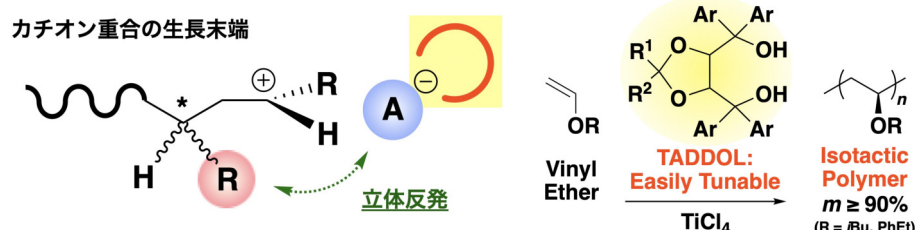


図 1. VE 類の立体特異性カチオン重合：新しい概念と重合例

体特異性カチオン重合を見いだした。

さらに、この TADDOL/TiCl₄系による立体特異性重合のリビング重合としての可能性を調べ、温度や配位子置換基効果の検討により制御型重合挙動を明らかにした。例えば 4-CF₃C₆H₄ を有する TADDOL を用いた場合、-78 °C でも長寿命生長種が観測され、生成ポリマーは高い立体規則性と狭い分子量分布を有していた。さらに、TADDOL の置換基の検討により、その電子的効果がリビング性に、立体的なかさ高さが立体規則性に影響を与えていることを見いだした。

(2) スチレン類を用いた新しいビニル付加・開環同時カチオン共重合およびオキシランの新規開環リビング重合系の開拓

新しいビニル付加・開環同時カチオン共重合系として、スチレン類と 2,2-二置換オキシランの重合系を検討し、両モノマー間の交差反応を伴った共重合を見いだした。例えば、*p*-メトキシスチレンと 2-エチルヘキシル β-メチルグリシジルエーテルまたは *p*-メチルスチレンと β-メチルエピクロロヒドリンなどの組み合わせでは、最

適条件下でマルチブロックコポリマーが得られた。

また、これまで困難とされてきたオキシランの開環リビング重合系として、適切な塩基性の環状エーテルを添加物として用いてドーマント種を生成させることにより、シクロヘキセンオキシドなどのリビングカチオン重合系を設計し、重合機構についても調べた。一方、2位の炭素がケイ素に置き換わった環状アセタールを合成し、VEおよびアルデヒドとのカチオン三元共重合の進行を見いだした。生成した共重合体はSi-O結合を主鎖に有するため、酸、アルカリ、フッ化物イオンのいずれを用いても低分子まで分解された。

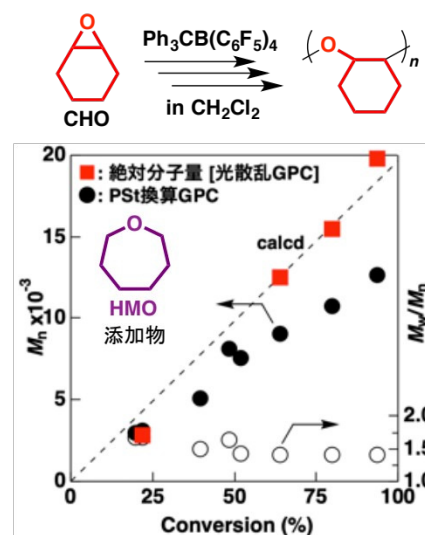


図2. ドーマント種の生成によるオキシラン類の新規リビング重合の例

(3) 種々のシリルVEを用いた多様な分解性を有するポリマーおよび選択的切断点を有するポリマーの精密合成

生体系では分解酵素などによりタンパク質の切断・分解が選択的に行われ、機能発現や生体系維持に重要な役割を果たしている。これらの機能や分解性を合成高分子で実現させるために、多くの刺激や相互作用を開拓するとともに、選択的なポリマー切断や温和な条件や多様な刺激によるポリマー分解法の確立を検討した。図3にはポリマー切断に関する一例を示す。

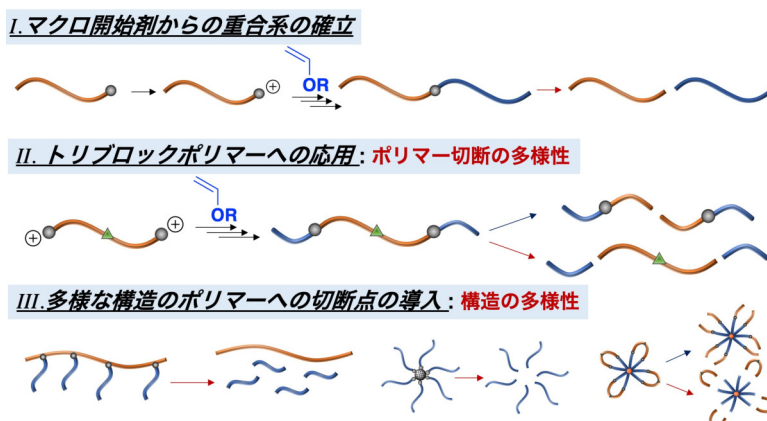


図3. 選択的な切断点を有するポリマー合成の例

<参考文献>

1. Suemitsu, C.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *Polym. Chem.* **2021**, *12*, 822–830.
2. Hotta, D.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *Macromol. Rapid Commun.* **2021**, in press.
3. Asakawa, T.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *Macromolecules* **2020**, *53*, 6887–6897.
4. Kanazawa, A.; Aoshima, S. *Macromolecules* **2020**, *53*, 5255–5265.
5. Haraguchi, R.; Nishikawa, T.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *Macromolecules* **2020**, *53*, 4185–4192.
6. Watanabe, H.; Yamamoto, T.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *Polym. Chem.* **2020**, *11*, 3398–3403.
7. Higuchi, M.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *Macromolecules* **2020**, *53*, 3822–3831.
8. Yokota, D.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *RSC Adv.* **2020**, *10*, 42378–42387.

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

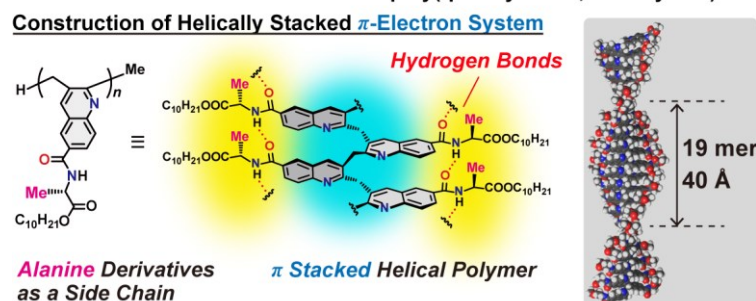
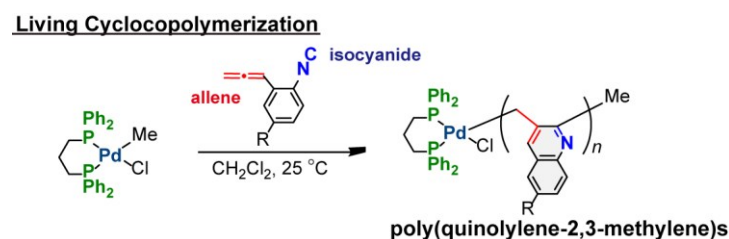
<令和2年度の主な研究活動概要>

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) リビング環化共重合反応に基づくらせん状 π スタック高分子の合成

当研究室では以前に、オルト位にアレニル基を有するアリールイソシアニドをモノマーとしたリビング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。得られたポリ(キノリレン-2,3-メチレン)は、キノリン環が柔軟なメチレン鎖によって架橋されており、2残基先のキノリン環どうしが近接できる構造を有している。

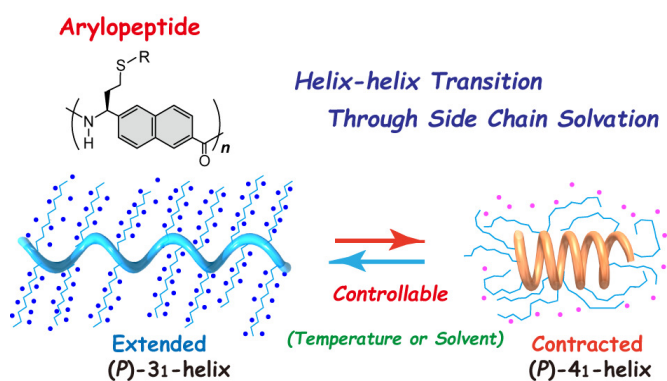
今年度は、側鎖にアラニン誘導体を有するイソシアニド-アレン二官能性モノマーを設計し、新しい π スタック高分子の構築を目指した。得られた高分子は、側鎖間の水素結合によりユニット間の π スタック構造が安定化され、主鎖のキノリン環がらせん状に成長した二次構造を構築することが明らかとなった¹。



(2) らせん間での可逆的な構造転移が可能なアリロペプチドの合成

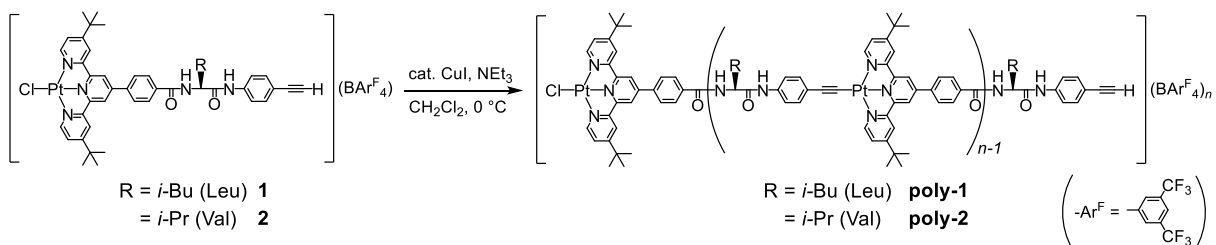
これまで当研究室では、不斉重合反応²と重合後変換を組み合わせることで、主鎖にアリレン骨格を有する新しい非天然型ポリペプチド (“アリロペプチド”) を合成し、それらが溶液中で安定な一方向巻のらせん構造を形成することを明らかとしている。特に、主鎖に2,6-ナフチレン骨格を有する場合、側鎖置換基に応じてらせんピッチの異なる 3_1 および 4_1 らせん構造が選択的に形成されることを明らかにしている。今年度は、側鎖の溶媒和を利用することで、2,6-ナフチレン骨格を有するアリロ

ペプチドが形成する 2 つのらせん構造間で可逆的な構造転移が生じることを明らかとした。様々な側鎖置換基を有するアリロペプチドを合成し、側鎖と溶媒の関係について系統的に調査したところ、溶媒と側鎖の親和性がらせん構造間の選択性に重要であることが明らかとなった。側鎖に長鎖のオリゴエーテル基 ($R = -(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9\text{CH}_3$) を持つアリロペプチドを合成したところ、水中で温度に応じて 3_1 らせんと 4_1 らせん構造間での構造変化が観測された。更に、側鎖に性質の異なる置換基 ($-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_3$ および $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$) をランダムに導入したアリロペプチドを合成し、ポリマー全体の溶媒親和性を調整し、溶媒の添加により 3_1 らせんと 4_1 らせんの間で可逆的な構造転移を可能とした。

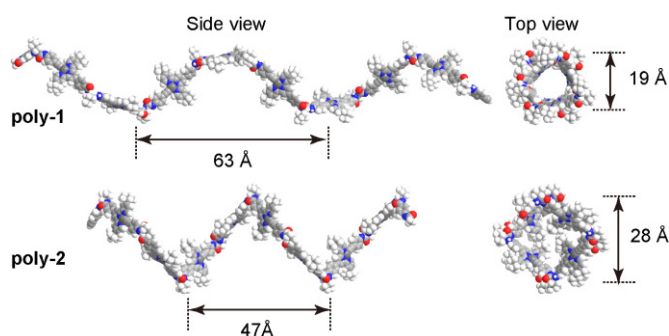


(3) 強固な白金-アセチリド結合をもつ拡張型ポリペプチドの合成

L-アミノ酸と剛直なスペーサーを組み合わせた拡張型ポリペプチドは結晶中や溶液中で光学活性な秩序立った構造を形成する。本年度は極性溶媒中でも安定な白金-アセチリド錯体を用い拡張型ポリペプチドの合成を行った。アミノ酸としてロイシン (Leu) とバリン (Val) を用い、モノマー **1**、**2** を銅触媒存在下で白金-炭素結合を形成させることで高分子化し **poly-1**、**poly-2** を得た (下図)。



DOSY スペクトルから重合度 $n = 8$ (**poly-1**)、 9 (**poly-2**) と見積もられた。CD/UV スペクトルは鎖長に伸長に伴う 2 次構造の形成を示唆し、DFT 計算により最適化構造を求めると **poly-1** は右巻きの 7_2 らせん、**poly-2** は 4_1 らせんを形成しており (右図)、側鎖の僅かな違いで 2 次構造が大きく異なることが明らかになった。



<参考文献>

1. Kataoka, K.; Kanbayashi, N.; Fujii, N.; Okamura, T.; Haino, T.; Onitsuka, K., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 10286–10291.
2. Kanbayashi, N.; Saegusa, M.; Ishido, Y.; Okamura, T.; Onitsuka, K., *Polym. Chem.* **2020**, *11*, 6241–6250.

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) ポリマクロモノマー (2) 分子ダイナミクス (3) セグメント運動
- (4) ブロック共重合体 (5) からみ合い相互作用 (6) 修正応力光学則

<令和2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2年度は、(1) ボトルブラシ状ポリマクロモノマーの分子ダイナミクス、(2) ブロック共重合体溶液のシリンダードメインのレオロジーなどの研究を行った。

(1) ボトルブラシ状ポリマクロモノマーの分子ダイナミクス

ポリマクロモノマーは、繰り返し単位ごとに側鎖が導入された高分子で、その希薄溶液物性の研究から、側鎖間の反発により主鎖の剛直性が増加することが明らかにされている。我々の研究室では、粘弾性と複屈折の測定から、側鎖の運動と主鎖の運動を分離することに成功した。主鎖と側鎖がともにポリスチレンから形成されるポリマクロモノマーPM-PS-PS の場合には、側鎖の運動は、通常の線状ポリスチレンと同じ負の応力光学係数を示し、一方主鎖は、側鎖が主鎖に垂直になることから正の応力光学係数を示す。この係数の違いから、主鎖と側鎖の運動の分離が可能になる。この年度の研究では、主鎖がポリイソプレン、側鎖がポリスチレンのポリマクロモノマーPM-PI-PS について検討した¹⁾。この研究の目的は、分子構造の違いによる物性の変化を調べることと、さらにポリイソプレンがA型の双極子を持つことを利用して、主鎖のダイナミクスを誘電緩和法について調べることである。

Fig. 1 に、粘弾性、動的複屈折、誘電緩和の測定結果を示す。PM-PS-PS の場合と同様に、複屈折に符号の反転が観測された。しかしながら、主鎖の複屈折は、PM-PS-PS に比べ、正の寄与が強い。これは、主鎖のPIが正の複屈折を示すためと考えられる。一方、複素誘電率には、長時間域に緩和が観測された。この緩和は、主鎖の緩和として妥当なものであり、スペクトル

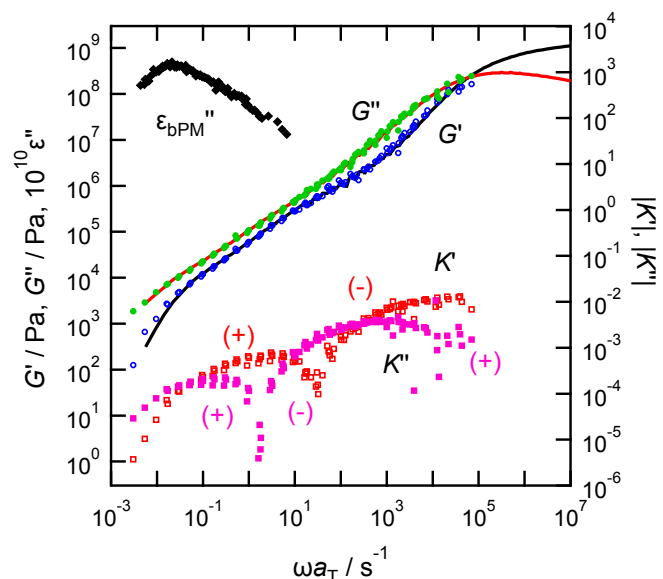


Fig. 1. ポリマクロモノマーPM-PSI-PS の複素弾性率, 複素歪み光学係数, 誘電損失

の形状からセグメント数を求めたところ、粘弾性-複屈折測定の結果とよい一致が認められた。以上まとめると、光学的手法による粘弾性スペクトルと誘電緩和の測定結果には良い一致が認められた。

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、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) ブロック共重合体溶液のシリンドードメインの粘弾性

ブロック共重合体がマイクロ相分離構造を示すことは知られており、溶液中においても相分離構造を示す。こうした構造的な溶液は、レオロジー制御材として活用されているが、マイクロ相分離構造の発現とレオロジー的性質の関係は、その詳細は明らかにされていない。今年度の研究では、シリンドードメインの発現と粘弾性の関係について、流動光学的手法により検討した²⁾。

試料溶液は、DOPとサラコス913の混合溶媒によるPS-*b*-PIジブロック共重合体の溶液であり、DOPはPSおよびPIの両方に対する中性溶媒、サラコスはPIに対する高選択溶媒である。共重合体濃度を固定し、混合溶媒のDOP画分を増加させると、ドメイン構造は六方最密シリンドール構造から球状構造に変化した。シリンドール構造の複素弾性率と複素ひみみ光学係数をFig.2に示す。複素ひみみ光学係数は、符号の反転を含む複雑な周波数依存性を示した。この結果の解析から、粘弾性緩和には4つの緩和モードが含まれることが明らかになった。この4つのモードは、複屈折の符号から、1)コロナ鎖の配向緩和、2)コア鎖の配向緩和、3)ドメインの変形、および4)グレインの再配向に割り当てられた。シリンドール構造の固有複屈折は 1.7×10^{-5} 、またグレイン由来の緩和は、エントロピー弾性を仮定すると、グレインサイズは約 $0.2 \mu\text{m}$ と推定された。

<参考文献>

1. Iwawaki, H.; Urakawa, O.; Inoue, T.; Nakamura, Y.; Matsumiya, Y.; Watanabe, H.; *Macromolecules*, **53**, 7096-7106(2020).
2. Tamura, E.; Kume, T.; Okamoto, S.; Inoue, T.; *Polymer Journal*, **52**, 1085-1091(2020).

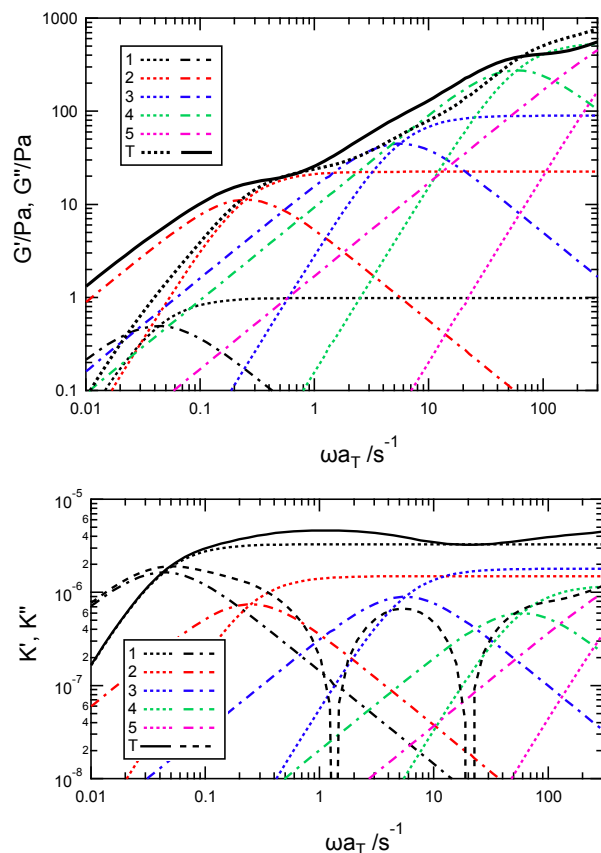


Fig. 2. シリンドードメインを有するブロック共重合体溶液の複素弾性率(上)と複素ひみみ光学係数(下)のモード分割の結果。

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) トリブロック共重合体 (4) 分子認識 (5) マイクロ粒子 (6) 集積体

<令和2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2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) 分子認識に基づくマイクロ粒子の集積体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重合による新規ブロック共重合体の合成

当研究室では、分子内にアジドとアルキンの両方を有する化合物の銅(I)触媒アジド・アルキン環化付加 (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2年度は、両末端に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) 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トリブロックコポリマー ($AP_n-b-EG_m-b-AP_n$) を合成した (ここで、 m と n は重合度を表す)¹。得られた $AP_n-b-EG_{68}-b-AP_n$ ($n=8, 10$) は分子量が 4×10^3 程度であるにも関わらずエラストマーとして振る舞った。これは、1,2,3-トリアゾールブロックの双極子-双極子相互作用および残留している銅イオンとの配位結合を介した会合のためにネットワーク構造を形成していることを示す。25 °C における $AP_{10}-b-EG_{68}-b-AP_{10}$ 試料の破壊応力は約 7.2 MPa、破断歪みは 550% に達した。興味深いことに、完全に切断した $AP_{10}-b-EG_{68}-b-AP_{10}$ 試料の切断面を接触し 55 °C で 24 時間静置した後、破断応力は 2.4 MPa、破断ひずみは約 400% まで回復した。

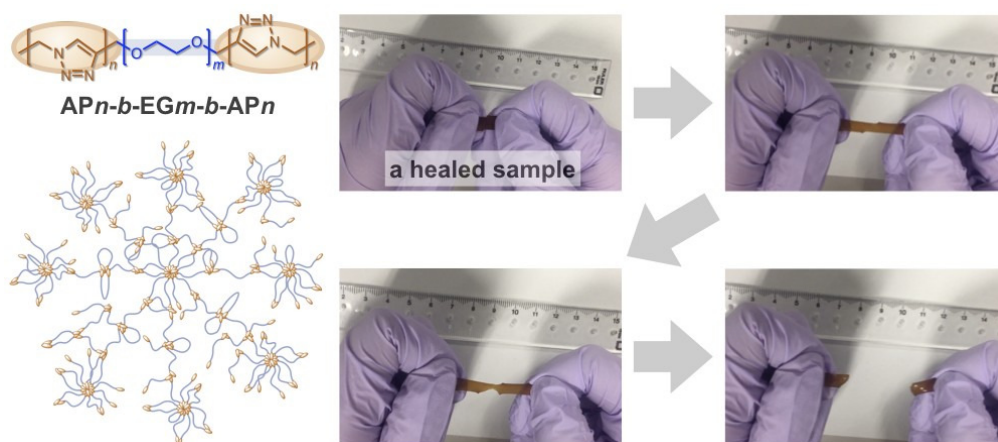


Figure 1. Self-healing thermoplastic elastomers formed from $AP_n-b-EG_m-b-AP_n$ triblock copolymers.

(2) 分子認識に基づくマイクロ粒子の集積体形成

過去にわれわれは、シクロデキストリン (CD) とゲストを導入したポリアクリルアミドゲルが、CD とゲストとの会合定数やその導入量に応じて、高選択的に巨視的集積体を形成することを示した。その際、会合定数の高い β -シクロデキストリン (β CD) とアダマンチル (Ad) 基の場合、交互線状集積体となり、会合定数の低い α -シクロデキストリンと n -ブチル基の場合、チェック状の面状集積体となることを観察した。本研究では、集積体の形状をより詳細に調査するため、高吸水性ポリマー (SAP) マイクロ粒子に β CD 残基と Ad 残基を導入し (β CD(x)-SAP、Ad(y)-SAP、ここで x と y は導入量を示す)、分子認識に基づく集積体形成を調査した²。 β CD 導入量 x が 22.3 mol% 以下の場合、Ad(y)-SAP マイクロ粒子 ($y = 5.2 - 15.1$) と集積体を形成しなかったが、 $x = 26.7$ mol% の場合、Ad(y)-SAP マイクロ粒子と集積体を形成した (Figure 2)。競争分子を用いた競争実験の単純化モデル (Figure 3)³ による解析結果から、Ad 残基の導入量の増加とともにマイクロ粒子同士の相互作用が強くなることが示された。形成した集積体の形状を楕円体近似により解析した結果、Ad 残基の導入量が増加するのに伴い、長軸と短軸の比 (アスペクト比) が増加することが示された (Figure 4)。これらの結果は、コロイド凝集理論によって合理的に説明することができた。

<参考文献>

1. Yang, Y.; Kamon, Y.; Lynd, N. A.; Hashidzume, A. *Macromolecules* **2020**, *53*, 10323-10329.
2. Itami, T.; Hashidzume, A.; Kamon, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A. *Sci. Rep.* **2021**, *11*, 6320.
3. Hashidzume, A.; Itami, T.; Kamon, Y.; Harada, A. *Chem. Lett.* **2020**, *49*, 1306-1308.

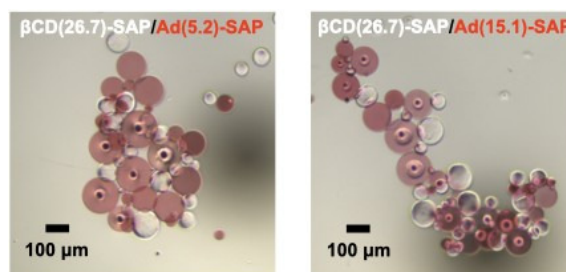


Figure 2. A typical example of optical micrographs for assemblies formed from β CD(26.7)-SAP and Ad(5.2)-SAP microparticles, and from β CD(26.7)-SAP and Ad(15.1)-SAP microparticles.

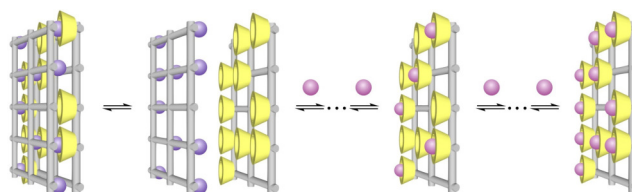


Figure 3. Simplified model for multivalent interaction.

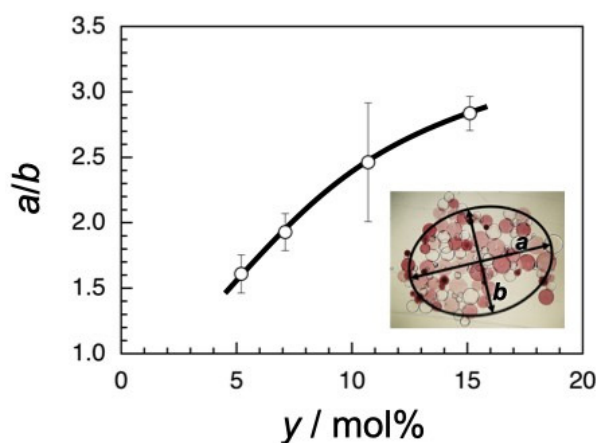


Figure 4. The aspect ratio, a/b , of assemblies as a function of y , and a typical example of estimation of a/b using an ImageJ software.

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) ヒドロゲル
- (2) 酵素反応制御
- (3) ハイブリッド触媒
- (4) 機能性材料
- (5) 硫黄ポリマー
- (6) 超分子ポリマー

<令和2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・集積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2年度は(1)ヒドロゲルに酵素を導入したハイブリッド触媒を作製し、架橋密度を可変させたり基質とポリマーとの相互作用を活用したりすることで酵素反応を制御することに成功した。(2)硫黄ポリマーを環状分子で被覆したポリロタキサンを合成し、安定性と溶解性を兼ね備えた硫黄超分子ポリマーを合成した。

(1) 金属酵素と合成高分子とのハイブリッド化による機能性超分子触媒の創製

酵素は生体内で高効率かつ高選択的に化学反応を触媒する。その優れた触媒作用を活かして、酵素と合成高分子を組み合わせることによって、それぞれの特長を活かした機能性材料の創製が期待される。シトクロム P450 は脂肪酸を典型的な基質として位置選択的にヒドロキシ化する酵素で有機合成への応用が期待されているが、高い基質選択性により非天然基質への適用は困難とされてきた。近年、ヘプタン酸のような低級脂肪酸存在下で過酸化水素により長鎖脂肪酸以外の非天然基質に対しても酸化反応を触媒することが見出された。本研究では、P450 の触媒活性を制御する新たなハイブリッド触媒創製を目的として、アクリルアミド(AAm)、*N*-イソプロピルアクリルアミド(NIPAAm)、あるいは側鎖に解離基を有するアクリルモノマーからなるヒドロゲルに P450 を導入し、酵素反応の温度応答性や反応速度を調査した。

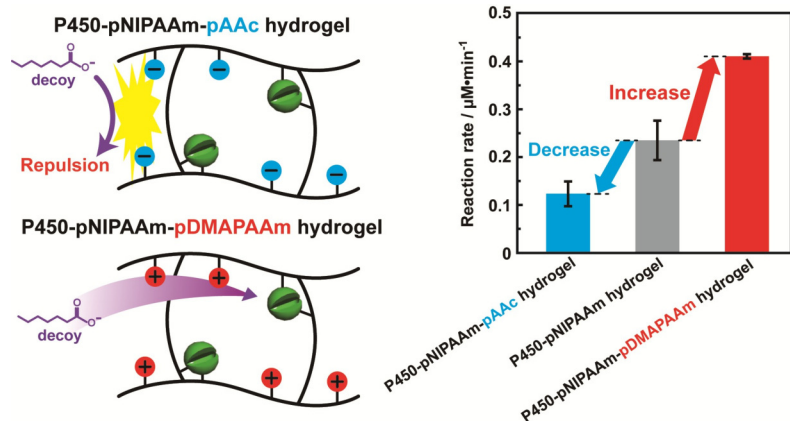


図1. ヒドロゲル構成要素と基質との相互作用の違いを利用した酵素反応制御

酵素導入ヒドロゲルは、P450 に *N*-アクリロイルスクシンイミドを導入し、これを AAm、NIPAAm、もしくはそれらの誘導体、及びメチレンビスアクリルアミドとラジカル共重合することで合成した。これらのゲル存在下、グアイアコールの酸化反応を観測した。酸化剤として過酸化水素を用い、ヘプタン酸存在下で酸化反応生成

物量をモニターした。室温では pNIPAAm、pAAm ゲルいずれも酵素反応が進行した。37 °C では pAAm ゲルは酵素反応が進行したのに対して、pNIPAAm ゲルでは反応が抑制された。pNIPAAm 鎖がゲル内で凝集することで基質の取り込みが制限されたためであると考えられる。

架橋密度の異なるゲルや側鎖に異なる官能基を導入したモノマーから合成したゲルに P450 を導入することによる触媒活性への影響も調査した。架橋密度の上昇に伴い、反応速度が上昇した。また、ヒドロゲル中に低級脂肪酸との相互作用部位を導入することにより酸化反応が加速されることを見出した(図 1)¹。

(2) 超分子硫黄ポリマーの合成と物性評価

硫黄は原油の精製過程で産出され、その使用用途も限られているために地上投棄されている余剰資源であり、有効活用する方法の開発が望まれている。その方法の一つとして硫黄を原料としたポリマー材料の開発が進められている。硫黄は加熱するだけで高分子化できるが、溶媒に不溶であり、硫黄ポリマーの合成過程で解重合が起きることから、加工性・安定性・機械特性が乏しく、材料への応用が困難であった(図 2a)。これらの問題解決のために、硫黄とビニルモノマー又は多官能性のビニルモノマーとを共重合する方法が開発されている(図 2b と 2c)。これにより、汎用有機溶媒への溶解性や安定性が増すが、溶解性と安定性の両者を兼ね備えた硫黄ポリマーは未だ報告されていなかった。

本研究では、世界で初めて硫黄ポリマーとシクロデキストリンからなる硫黄超分子ポリマーを合成した(図 2d)。硫黄ポリマーを環状分子で被覆した硫黄ポリロタキサンは、高分子量で安定性と加工性を兼ね備えていることがわかった。特に安定性の向上は著しく、一般的な硫黄ポリマーは大気下・室温では2週間で分解するのに対し、硫黄ポリロタキサンは1年以上安定で、熱分解温度も 40 °C 向上した²。

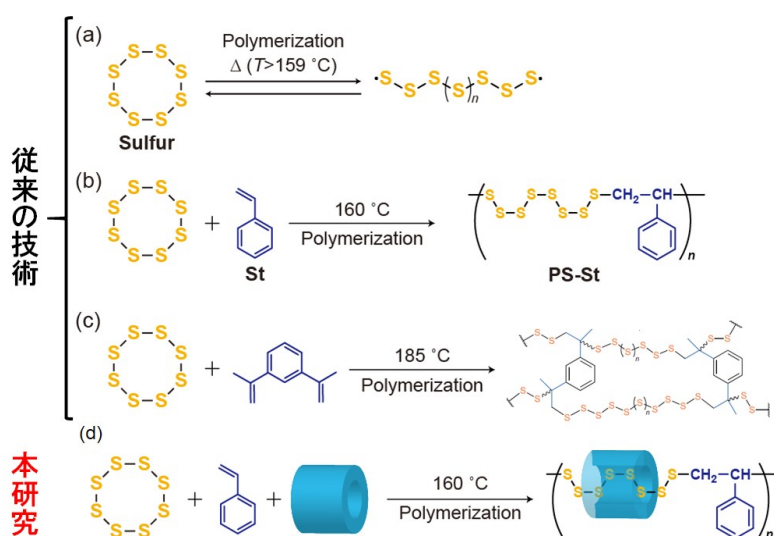


図 2. 新規硫黄超分子ポリマーの合成. 本研究では硫黄ポリマーに環状分子を導入することで安定性と溶解性を兼ね備えた超分子錯体を創製。

<参考文献>

1. Kobayashi, Y.; Kohara, K.; Kiuchi, Y.; Onoda, H.; Shoji, O.; Yamaguchi, H. *Chem. Commun.* **2020**, 56, 6723-6726.
2. Kobayashi, Y.; Harada, A.; Yamaguchi, H. *Chem. Commun.* **2020**, 56, 13619-13622.

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2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) 歯周病菌5型線毛の構造と線毛形成のしくみ¹

歯周病の原因となる歯垢は、病原菌が線毛という付着装置を使って宿主にとりつき、さらに細菌同士をからめて集合体をつくることで形成される。歯周病原因菌の *Porphyromonas gingivalis* は5型線毛と呼ばれる他の細菌と全く異なる線毛を持つ。*P. gingivalis* は菌株により異なる型の5型線毛を持ち、型の違いが病原性と密接に関連する。しかし、5型線毛がどのような構造を持ち、どのように形成されるのかは不明であった。我々は、長崎大学・沖縄科学技術大学院大学と共同で、5型線毛の分子構造を解明し、5型線毛ができるしくみを明らかにした。5型線毛を形成する主要蛋白質である FimA の強毒株と弱毒株の結晶構造をX線結晶構造解析で解明した(図1)。続いて、FimA にプロテアーゼが作用すると線毛が形成されることを発見した。さらに線毛の構造をクライオ電子顕微鏡法により解明した。その結果、プロテアーゼが FimA のドナー鎖をつなぎとめている部分を切断し、解放されたドナー鎖が隣接する FimA の溝に挿入されることで二つの FimA が連結され(図2)、この現象が連続することで線毛が伸長することが明らかになった。

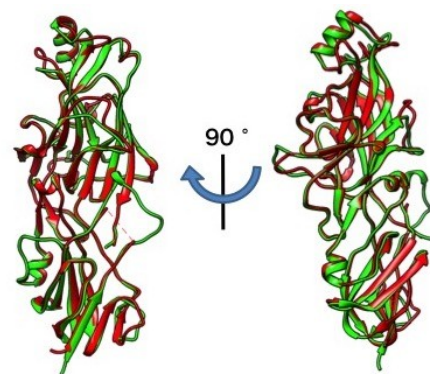
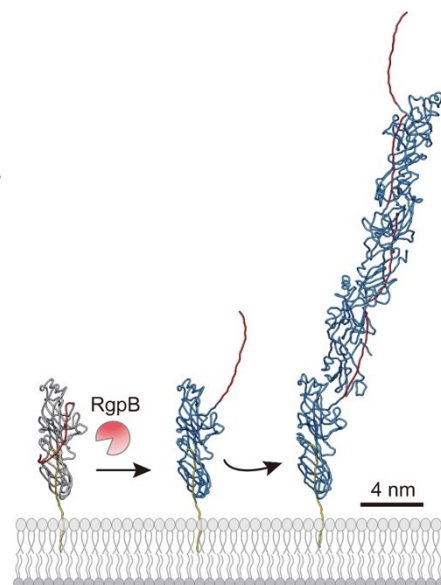


図1 FimAの構造
緑:弱毒型, 赤:強毒型

図2 5型線毛の形成モデル

プロテアーゼ RgpB による FimA の切断
(左) が引金となり、ドナー鎖(図の赤い線)が解放、反転突出し(中)隣接する FimA に挿入され重合する(右)。



(2) 細菌 9 型分泌装置蛋白質 PorM の構造²

歯周病原菌の *Porphyromonas gingivalis* は 9 型分泌装置と呼ばれる蛋白質分泌装置を持ち、強力な病原因子であるジンジパインという蛋白質分解酵素を分泌する。9 型分泌装置はペリプラズム領域を貫くコア複合体、外膜に埋まったトランスロコンと呼ばれるチャネル複合体、外膜上に結合した細胞表面複合体で構成される。PorM はコア複合体の主要蛋白質で外膜の複合体と内膜の複合体をつなぐ役目を持つ。最近、PorM の部分構造は明らかにされたが、ペリプラズム領域を横断する構造は不明である。我々は、PorM のペリプラズム領域全体 (PorMp) の構造を X 線結晶解析法により 3.7 Å 分解能で明らかにした(図 3)。PorMp は 4 つのドメインからなり、非対称な 2 量体を形成する。途中で折曲りを持つ棒状で、非常にユニークな形状を持つ。構造に基づく変異実験から、この折れ曲り構造(図 4)が分泌機能を持つ 9 型輸送装置の形成に必須であることが明らかになった。

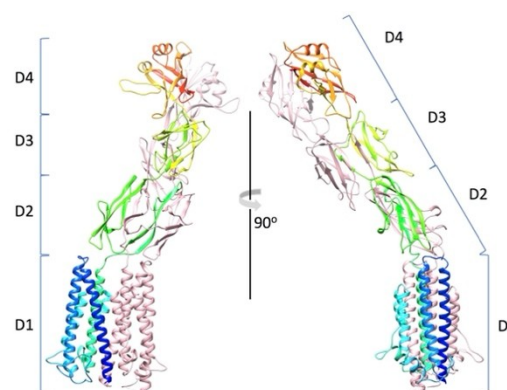


図 3 PorMp の構造

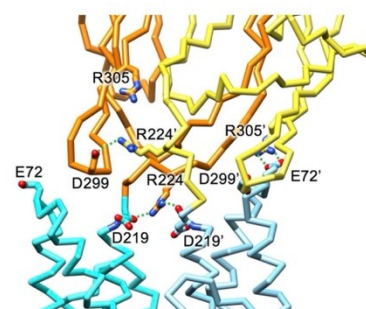


図 4 折曲がり領域の拡大

(3) 放射光 X 線散乱による昆虫体表脂質のその場測定³

昆虫は地球上で現在最も繁栄している生物である。湿潤な熱帯を起源とする昆虫は、様々な気候、環境に適応して、砂漠等の乾燥地まで生息域を拡大してきた。小動物であり体容積に対して表面積が大きな昆虫では、耐乾燥性獲得は現在の繁栄への必須条件であった。外骨格を覆う体表脂質は耐乾燥性戦略の中核を担っている。環境に応じてその構造と物性が変化して、体表からの水分蒸発量が調整されると考えられている。しかし体表脂質は、0.1µm 程度の薄い膜であるために研究手段が限られ、これまで具体的な構造・物性情報が乏しかった。今回、放射光 X 線小角・広角散乱法を利用してこの問題点を克服し、体表脂質の層状構造からパッキングに至る様々な構造情報を得られることを明らかにした。

<参考文献>

1. Shibata, S.; Shoji, M.; Okada, K.; Matsunami, H.; Matthews, MM.; Imada, K.; Nakayama, K.; Wolf, M.
Nat Microbiol. **2020**, *5*, 830-837.
2. Sato, K.; Okada, K.; Nakayama, K.; Imada, K.
Biochem Biophys Res Commun. **2020**, *532*, 114-119.
3. Kaneko, F.; Katagiri, C.; Nagashima, K.; Sasaki, G.
J. Phys. Chem. Letters. **2021**, *12*, 1269-1272.

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) 両親媒性ランダム共重合体 (2) 疎水化多糖 (3) フラワーネックレス
(4) コラーゲン (5) 複合体形成 (6) 温度応答性多糖

<令和2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。令和2年度は、(1) 疎水化プルランの水溶液中でのミセル構造、(2) 静電的相互作用によるコラーゲンと高分子・微粒子との複合体形成、(3) 温度応答性を持つアミロース誘導体水溶液の相図と低分子との複合体形成について研究を行った。

(1) 疎水化プルランの塩水溶液中でのミセル構造¹⁻³

親水性のプルランをオクチルコハク酸無水物 (OSA) と反応させて疎水化プルラン PUL-OSA (図1参照) を合成し、塩水溶液中で形成されるミセル構造を小角 X 線散乱 (SAXS)、ピレンをプローブとする蛍光測定、および多角度光散乱検出器付サイズ排除クロマトグラフィー (SEC-MALS) により調べた。その結果、PUL-OSA はほぼ一本の高分子鎖で複数の疎水性コアを有するフラワーネックレスを塩水溶液中で形成し、OSA の置換度が1を下回ると疎水性コアの数が少なくなった緩いフラワーネックレスとなり、ランダムコイルへと変化していった (図2参照)。

これまでに研究してきた主鎖がビニルポリマーでドデシル基を疎水性基とする両親媒性ランダム・交互共重合体が水溶液中で形成するミセルと比較すると、PUL-OSA が形成するフラワーネックレスは単位花型ミセルのサイズが小さく、ミセル全体の広がりは大きくなっている。特に、両親媒性ランダム・交互共重合体がミセルを形成するとその回転半径はミセル形成前よりもずっと小さくなるのに対して、PUL-OSA はミセルを形成した方が回転半径は増加している。これは、PUL-OSA の疎水性基であるオクチル基がドデシル基よりも小さく、またグルコース主鎖がビニル主鎖よりもかさ高いことに起因していると考えられる。本研究は、両親媒性ランダムコイルの側鎖疎水性基と主鎖の違いがミセル構造の違いを反映することを示した最初の例である。

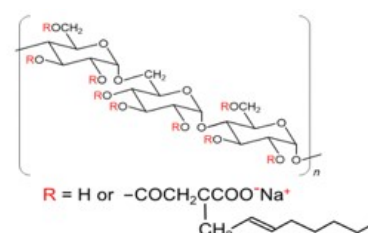


図1. 疎水化プルランの化学構造

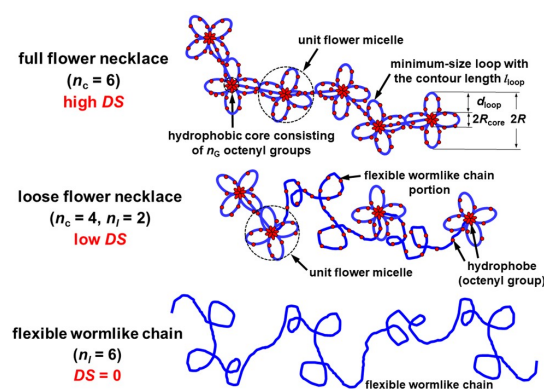


図2. 疎水化プルランのミセル構造

(2) 静電的相互作用によるコラーゲンと高分子・微粒子との複合体形成^{4,5}

水溶液中低温で可逆的な三重らせん構造を形成するコラーゲンモデルペプチド(CMP)は塩濃度 20 mM あるいは 50 mM の NaCl 水溶液中 15 °C でナトリウム塩型ヘパリン(NaHeparin)と複合体を形成する。複合体化に伴って三重らせん構造は安定化され、その融解温度は高くなった。複合体塩水溶液の散乱関数の解析より、CMP 三重らせんは NaHeparin 鎖に寄り添うように配置していることが分かった(図3参照)。複合体形成には CMP 鎖末端と NaHeparin 間の静電引力が重要であるが、そのほかにも引力的な相互作用が働いているためと考えられる。

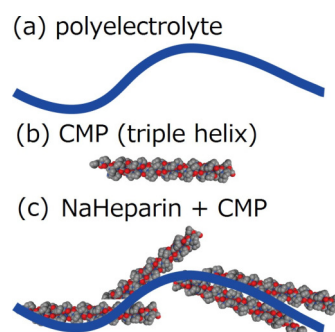


図 3. CMP とヘパリンの複合体

他方、pH 3 または 4 で負に帯電したシリカナノ粒子 (Ludox) はこれらの pH で正に帯電したアテロコラーゲンと複合体を形成する。この複合体形成は、三重らせん構造の熱安定性にはほとんど影響を与えない。これに対し、複合体中のシリカ粒子の密度はアテロコラーゲンのコンホメーションに強く依存し、三重らせんコラーゲンとシリカ粒子の複合体中のシリカ粒子が比較的疎であるのに対し、一本鎖コラーゲンの存在下では高い密度でシリカ粒子が凝集することを明らかにした(図4参照)。

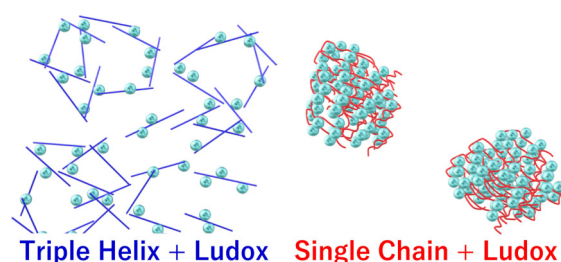


図 4. アテロコラーゲンとシリカナノ粒子 (Ludox) の複合体

(3) 温度応答性を持つアミロース誘導体水溶液の相図と低分子との複合体形成⁶

置換度 1.3 以下のアミロースエチルカルバメート(AEC)が水溶性であること、そして置換度 0.9 から 1.2 の AEC 水溶液が下限臨界相用温度(LCST)型の相分離挙動を示すことを発見した(図5参照)。希薄溶液中の分子形態より、アミロースや完全置換 AEC と同じ様に局所らせん構造を有していることを見出した。さらに、水溶性の AEC はヨウ素と複合体を形成することから、AEC は包接錯体形性能と温度応答性をあわせ持つ高分子であることを明らかにした。

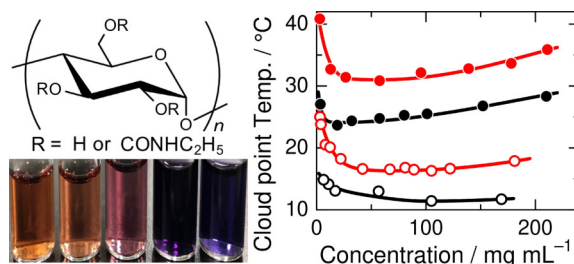


図 5. AEC の化学構造、ヨウ素による呈色と水溶液の相図

<参考文献>

1. Yang, J.; Sato, T. *Macromolecules*, **2020**, *53*, 7970-7979.
2. Yang, J.; Sato, T. *Polymer*, **2021**, *214*, 123346.
3. Yang, J.; Sato, T. *Polymers*, **2021**, *13*, 1237.
4. Ishida, S.; Yoshida, T.; Terao, K. *Polym. J.*, **2019**, *51*, 1181-1187.
5. Terao, K.; Otsubo, M.; Abe, M. *Langmuir*, **2020**, *36*, 14425-14431.
6. Kimura, S.; Kochi, R.; Kitamura, S.; Terao, K. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2020**, *2*, 2426.

論文リスト (2020 年分)

Original Papers

- O-1** Precise Synthesis of Amphiphilic Diblock Copolymers Consisting of Various Ionic Liquid-Type Segments and Their Influence on Physical Gelation Behavior in Water
Yokota, D.; Kanazawa, A.; Aoshima, S.
RSC Adv. **2020**, *10*, 42378–42387.
- O-2** Cationic Polymerization of Phenyl Vinyl Ethers: Investigations of the Propagation Mechanism, the Living Polymerization of Ortho-Substituted Derivatives, and the Step-Growth Polymerization of Divinyl Derivatives
Asakawa, T.; Kanazawa, A.; Aoshima, S.
Macromolecules **2020**, *53*, 6887–6897.
- O-3** Cationic Copolymerization of Styrene Derivatives and Oxiranes via Concurrent Vinyl-Addition and Ring-Opening Mechanisms: Multiblock Copolymer Formation via Occasional Crossover Reactions
Kanazawa, A.; Aoshima, S.
Macromolecules **2020**, *53*, 5255–5265.
- O-4** Metal-Free Living Cationic Polymerization Using Diaryliodonium Salts as Organic Lewis Acid Catalysts
Haraguchi, R.; Nishikawa, T.; Kanazawa, A.; Aoshima, S.
Macromolecules **2020**, *53*, 4185–4192.
- O-5** Stereoselective Cationic Polymerization of Vinyl Ethers by Easily and Finely Tunable Titanium Complexes Prepared from Tartrate-Derived Diols: Isospecific Polymerization and Recognition of Chiral Side Chains
Watanabe, H.; Yamamoto, T.; Kanazawa, A.; Aoshima, S.
Polym. Chem. **2020**, *11*, 3398–3403.
- O-6** Design of Graft Architectures via Simultaneous Kinetic Control of Cationic Vinyl-Addition Polymerization of Vinyl Ethers, Coordination Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters, and Merging at the Propagating Chain End
Higuchi, M.; Kanazawa, A.; Aoshima, S.
Macromolecules **2020**, *53*, 3822–3831.
- O-7** Tandem Unzipping and Scrambling Reactions for the Synthesis of Alternating Copolymers by the Cationic Ring-Opening Copolymerization of a Cyclic Acetal and a Cyclic Ester
Higuchi, M.; Kanazawa, A.; Aoshima, S.
ACS Macro Lett. **2020**, *9*, 77–83.
- O-8** Temperature-Induced Switchable Magnetite Nanoparticle Superstructures
Kronenbitter, C.; Watanabe, H.; Aoshima, S.; Cölfen, H.
Mater. Adv. **2020**, *1*, 10–13.

- O-9** Supramolecularly Designed Thermoresponsive Polymers in Different Polymer Backbones
Naya, M.; Kokado, K.; Landenberger, K. B.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.; Sada, K.
Macromol. Chem. Phys. **2020**, *221*, 1900455.
- O-10** Stereoregularity Effect on Hole Mobility in Poly(*N*-vinylcarbazole) Thin Film Evaluated by MIS-CELIV Method
Kim, W.-J.; Nishikawa, Y.; Watanabe, H.; Kanazawa, A.; Aoshima, S.; Fujii, A.; Ozaki, M.
Jpn. J. Appl. Phys. **2020**, *59*, SDDA01.
- O-11** Crystal-to-Crystal Isomerization via Drastic Intramolecular Ligand Exchange: Vapochromism of a Bis(arenethiolato)cobalt(II) Complex Containing Bulky Acylamino Groups
Okamura, T.; Tomita, Y.; Onitsuka, K.
Inorg. Chem. **2020**, *59*, 1164–1168.
- O-12** Folding Control of a Non-Natural Glycopeptide Using Saccharide-Coded Structural Information for Polypeptides
Ishido, Y.; Kanbayashi, N.; Fujii, N.; Okamura, T.; Haino, T.; Onitsuka, K.
Chem. Commun. **2020**, *56*, 2767–2770.
- O-13** Construction of Helically Stacked π -Electron Systems in Poly(quinolylene-2,3-methylene) Stabilized by Intramolecular Hydrogen Bonds
Kataoka, Y.; Kanbayashi, N.; Fujii, N.; Okamura, T.; Haino, T.; Onitsuka, K.
Angew. Chem., Int. Ed. **2020**, *59*, 10286–10291.
- O-14** Synthesis of an Optically Active Polymer Containing a Planar Phthalimide Backbone by Asymmetric Polymerization
Kanbayashi, N.; Saegusa, M.; Ishido, Y.; Okamura, T.; Onitsuka, K.
Polym. Chem. **2020**, *11*, 6241–6250.
- O-15** Effect of Head-to-Head Association/Dissociation on Viscoelastic and Dielectric Relaxation of Entangled Linear Polyisoprene: An Experimental Test
Matsumiya, Y.; Watanabe, H.; Urakawa, O.; Inoue, T.; Kwon, Y.
Macromolecules **2020**, *53*, 1070–1083.
- O-16** Rheological Test for the Homogeneity of Aqueous Blends of Associative Polymer Network and Entangled Linear Polymer
Chiba, T.; Katashima, T.; Urakawa, O.; Inoue, T.
Nihon Reoroji Gakkaishi **2020**, *48*, 49–54.

- O-17** Rheo-Optical and Dielectric Study on Dynamics of Bottlebrush-like Polymacromonomer Consisting of a Polyisoprene Main Chain and Polystyrene Side Chains
Iwawaki, H.; Urakawa, O.; Inoue, T.; Nakamura, Y.; Matsumiya, Y.; Watanabe, H.
Macromolecules **2020**, *53*, 7096-7106.
- O-18** Viscoelastic Relaxation of Cellulose Nanocrystals in Fluids: Contributions of Microscopic Internal Motions to Flexibility
Tanaka, R.; Kashiwagi, Y.; Okada, Y.; Inoue, T.
Biomacromolecules, **2020**, *21*, 408-417.
- O-19** Design and mechanical properties of supramolecular polymeric materials based on host-guest interactions: the relation between relaxation time and fracture energy
Konishi, S.; Kashiwagi, Y.; Watanabe, G.; Osaka, M.; Katashima, T.; Urakawa, O.; Inoue, T.; Yamaguchi, H.; Harada, A.; Takashima, Y.
Polymer Chemistry **2020**, *11*, 6811-6820.
- O-20** Mechanical Properties of Network Polymers Formed from Monodisperse Oligo(ethylene glycol)s of Different Molecular Weights through Thiol–Yne Reaction
Ishitsuka, K.; Pagaduan, J. N. M.; Kamon, Y.; Hashidzume, A.
Mater. Today Commun. **2020**, *22*, 100689.
- O-21** A Simplified Model for Multivalent Interaction Competing with a Low Molecular Weight Competitor
Hashidzume, A.; Itami, T.; Kamon, Y.; Harada, A.
Chem. Lett. **2020**, *49*, 1306–1308.
- O-22** Self-Healing Thermoplastic Elastomers Formed from Triblock Copolymers with Dense 1,2,3-Triazole Blocks
Yang, Y.; Kamon, Y.; Lynd, N. A.; Hashidzume, A.
Macromolecules **2020**, *53*, 10323–10329.
- O-23** A Palladium-Catalyst Stabilized in the Chiral Environment of a Monoclonal Antibody in Water
Kobayashi, Y.; Murata, K.; Harada, A.; Yamaguchi, H.
Chem. Commun. **2020**, *56*, 1605–1607.
- O-24** Control of Microenvironment around Enzymes by Hydrogels
Kobayashi, Y.; Kohara, K.; Kiuchi, Y.; Onoda, H.; Shoji, O.; Yamaguchi, H.
Chem. Commun. **2020**, *56*, 6723–6726.

- O-25** Ligand Exchange Strategy for Delivery of Ruthenium Complex Unit to Biomolecules Based on Ruthenium–Olefin Specific Interactions
Jatnika, C.; Wakabayashi, K.; Tamaki, R.; Akiyama, N.; Nakamura, I.; Hirota, S.; Yamaguchi, H.; Matsuo, T.
Chem. Lett. **2020**, *49*, 1490–1493.
- O-26** Supramolecular Complex Formation of Polysulfide Polymers and Cyclodextrins
Kobayashi, Y.; Harada, A.; Yamaguchi, H.
Chem. Commun. **2020**, *56*, 13619–13622.
- O-27** Redox-Responsive Supramolecular Polymeric Networks Having Double-Threaded Inclusion Complexes
Aramoto, H.; Osaki, M.; Konishi, S.; Ueda, C; Kobayashi, Y.; Takashima, Y.; Harada, A.; Yamaguchi, H.
Chem. Sci. **2020**, *11*, 4322–4331.
- O-28** Supramolecular Biocomposite Hydrogels Formed by Cellulose and Host-Guest Polymers Assisted by Calcium Ion Complexes
Tsuchiya, H.; Sinawang, G.; Asoh, T.; Osaki, M.; Ikemoto, Y.; Higuchi, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A.; Uyama, H.; Takashima, Y.
Biomacromolecules **2020**, *21*, 3936–3944.
- O-29** Extremely Rapid Self-Healable and Recyclable Supramolecular Materials through Planetary Ball Milling and Host-Guest Interactions
Park, J.; Murayama, S.; Osaki, M.; Yamaguchi, H.; Harada, A.; Matsuba, G.; Takashima, Y.
Adv. Mater. **2020**, *32*, 2002008.
- O-30** Self-Healing Thermoplastic Polyurethane Linked via Host-Guest Interactions
Jin, C.; Sinawang, G.; Osaki, M.; Zheng, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A.; Takashima, Y.
Polymers. **2020**, *12*, 1393.
- O-31** Photoresponsive Polymeric Actuator Cross-Linked by an 8-Armed Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane
Osaki, M.; Ito, K.; Ikemoto, Y.; Yamaguchi, H.; Chujo, Y.; Harada, A.; Tanaka, K.; Takashima, Y.
Eur. Polym. J. **2020**, *134*, 109806.
- O-32** Reinforced Polystyrene through Host-Guest Interactions Using Cyclodextrin as An Additive
Park, J.; Murayama, S.; Osaki, M.; Yamaguchi, H.; Harada, A.; Matsuba, G.; Takashima, Y.
Eur. Polym. J. **2020**, *134*, 109807.

- O-33** Citric-Acid-Modified Cellulose-Based Tough and Self-Healable Composite Formed by Two Kinds of Non-Covalent Bonding
Sinawang, G.; Asoh, T.; Osaki, M.; Yamaguchi, H.; Harada, A.; Uyama, H.; Takashima, Y.
ACS Appl. Polym. Mater. **2020**, *2*, 2274-2283.
- O-34** Preparation of Hydrophilic Polymeric Materials with Movable Cross-Linkers and Their Mechanical Property
Ikura, R.; Osaki, M.; Yamaguchi, H.; Harada, A.; Takashima, Y.
Polymer **2020**, *196*, 122465.
- O-35** Bulk Copolymerization of Host-Guest Monomers with Liquid-Type Acrylamide Monomers for Supramolecular Materials Applications
Okano, N.; Osaki, M.; Ikura, R.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A.
ACS Appl. Polym. Mater. **2020**, *2*, 1553–1560.
- O-36** X-Ray Crystal Structures of α -Cyclodextrin–5-Hydroxypentanoic Acid, β -Cyclodextrin–5-Hydroxypentanoic Acid, β -Cyclodextrin– ϵ -Caprolactone, and β -Cyclodextrin– ϵ -Caprolactam Inclusion Complexes
Osaki, M.; Takashima, Y.; Kamitori, S.; Yamaguchi, H.; Harada, A.
J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. **2020**, *96*, 93–99.
- O-37** *In Situ* Structure of the *Vibrio* Polar Flagellum Reveals a Distinct Outer Membrane Complex and Its Specific Interaction with the Stator.
Zhu, S.; Nishikino, T.; Takekawa, N.; Terashima, H.; Kojima, S.; Imada, K.; Homma, M.; Liu, J.
J Bacteriol. **2020**, *202*, e00592-19.
- O-38** Structural Basis of the Binding Affinity of Chemoreceptors Mlp24p and Mlp37p for Various Amino Acids.
Takahashi, Y.; Nishiyama, SI.; Kawagishi, I.; Imada, K.
Biochem Biophys Res Commun. **2020**, *523*, 233–238.
- O-39** *In Vitro* Autonomous Construction of the Flagellar Axial Structure in Inverted Membrane Vesicles.
Terashima, H.; Tatsumi, C.; Kawamoto, A.; Namba, K.; Minamino, T.; Imada, K.
Biomolecules. **2020**, *10*, 126.
- O-40** Structure of Polymerized Type V Pilin Reveals Assembly Mechanism Involving Protease-mediated Strand Exchange.
Shibata, S.; Shoji, M.; Okada, K.; Matsunami, H.; Matthews, MM.; Imada, K.; Nakayama, K.; Wolf, M.
Nat Microbiol. **2020**, *5*, 830-837.

- O-41** PorM, a Core Component of Bacterial Type IX Secretion System, Forms a Dimer with a Unique Kinked-rod Shape.
Sato, K.; Okada, K.; Nakayama, K.; Imada, K.
Biochem Biophys Res Commun. **2020**, *532*, 114–119.
- O-42** Structural Basis of Strict Substrate Recognition of L-lysine α -Oxidase from *Trichoderma viride*.
Kondo, H.; Kitagawa, M.; Matsumoto, Y.; Saito, M.; Amano, M.; Sugiyama, S.; Tamura, T.; Kusakabe, H.; Inagaki, K.; Imada, K.
Protein Sci. **2020**, *29*, 2213–2225.
- O-43** PorA, a Conserved C-terminal Domain-containing Protein, Impacts the PorXY-SigP Signaling of the Type IX Secretion System.
Yukitake, H.; Shoji, M.; Sato, K.; Handa, Y.; Naito, M.; Imada, K.; Nakayama, K.
Sci Rep. **2020**, *10*, 21109.
- O-44** Structural Study on Fat Crystallization Process Heterogeneously Induced by Graphite Surfaces
Kaneko, F.; Yamamoto, Y.; Yoshikawa, S.
Molecules. **2020**, *25*, 4786–4799.
- O-45** Binary Phase Behavior of 1, 3-Distearoyl-2-oleoyl-sn-glycerol (SOS) and Trilaurin (LLL).
Yoshikawa, S.; Watanabe, S.; Yamamoto, Y.; Kaneko, F.
Molecules. **2020**, *25*, 5313–5332.
- O-46** Conformation of Pullulan in Aqueous Solution Studied by Small-Angle X-Ray Scattering
Yang, J.; Sato, T.
Polymers **2020**, *12*, 1266.
- O-47** Micellar Structure of a Hydrophobically Modified Pullulan in an Aqueous Solution
Yang, J.; Sato, T.
Macromolecules **2020**, *53*, 7970–7979.
- O-48** Complex Formation of Silica Nanoparticles with Collagen: Effects of the Conformation of Collagen
Terao, K.; Otsubo, M.; Abe, M.
Langmuir **2020**, *36*, 14425–14431.

- O-49** A Temperature Responsive Polysaccharide Derivative in Aqueous Solution: Amylose Ethyl Carbamates
Kimura, S.; Kochi, R.; Kitamura, S.; Terao, K.
ACS Appl. Polym. Mater. **2020**, *2*, 2426–2433.

Review Articles

- R-1** イソシアニドを基盤とした環化共重合反応—イソシアニドと不飽和炭化水素を組み合わせた環化重合反応への挑戦—
神林 直哉
化学と工業 **2020**, *73*, 580–581.
- R-2** Biofunctional Hydrogels Based on Host-Guest Interactions
Garry, S.; Osaki, M.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A.
Polym. J. **2020**, *52*, 839–859.
- R-3** Supramolecular Self-Healing Materials from Non-Covalent Cross-Linking Host-Guest Interactions
Garry, S.; Osaki, M.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A.
Chem. Commun. **2020**, *56*, 4381–4395.
- R-4** Structure and Energy-Conversion Mechanism of the Bacterial Na⁺-Driven Flagellar Motor.
Takekawa, N.; Imada, K.; Homma, M.
Trends Microbiol. **2020**, *28*, 719–731.
- R-5** Multiple Association-Dissociation Equilibria in Solutions of Amphiphilic Molecules
Li, Y.; Sato, T.
Langmuir **2020**, *36*, 8323–8343.

Books

- B-1** 分子間相互作用による相溶性および物性の制御（分担執筆）
浦川 理
ポリマーアロイ・ポリマーブレンド—設計技術と実用化事例—, pp. 36-56, シーエムシー出版 (2020).

- B-2** Mechanical Polymeric Materials Based on Cyclodextrins as Artificial Muscles (分担執筆)
Harada, A.; Takashima, Y.; Hashidzume, A.; Yamaguchi, H.
Mechanically Responsive Materials for Soft Robotics, Chapter 7, Wiley-VCH (2020).
- B-3** 生体機能高分子錯体 (分担執筆)
山口 浩靖
フロンティア 機能高分子金属錯体, pp. 246-266, 三共出版 (2020).
- B-4** 高分子の分子形態と溶液物性 (分担執筆)
佐藤 尚弘、寺尾 憲
基礎高分子科学 第2版, pp. 163-209, 東京化学同人 (2020).
- B-5** 測定法と解析法 (分担執筆)
佐藤 尚弘
基礎高分子科学 第2版, pp. 417-457, 東京化学同人 (2020).

Miscellaneous Publications

- M-1** まだ見ぬ新しい高分子合成反応を目指して
神林 直哉
高分子 2020, 69, 69.
- M-2** 超分子の概念を利用した硫黄ポリマー合成における新規手法の開発
小林 裕一郎、原田 明、山口 浩靖
特願 2020-082858 (出願日：2020年5月8日)
- M-3** 無限大の危機
佐藤 尚弘
高分子, 2020, 69, 20.
- M-4** シクロデキストリンおよびその誘導体類を添加した強化高分子材料およびその製造方法
原田 明、山口 浩靖、高島 義徳、大崎 基史、朴 峻秀
特願 2020-089200 (出願日：2020年5月21日)

博士・修士論文題目と 修了者の進路

修士論文題目（令和2年度修了者）

学生氏名	指導教員	論文題目
浅田 勇弥	青島 貞人	ポリ乳酸マクロモノマーと温度応答性ビニルエーテルの制御カチオン共重合によるグラフトポリマーの合成と温度応答挙動
安東 優作	鬼塚 清孝	二次構造の制御を目指したアリロペプチドの合成
池田 篤志	今田 勝巳	フィラメント形成直前のべん毛先端の構造解析
井上 真路	青島 貞人	環状エーテル添加によるオキシランの開環カチオン重合：ドーマント種生成によるリビング重合
江上 侑希	佐藤 尚弘	水溶液中で両親媒性交互共重合体が形成するミセル構造の pH 依存性
岡田 歩実	鬼塚 清孝	溶液中で安定な金属配位子結合を用いた拡張型ポリ(L-アミノ酸)の合成
河合 優作	高島 義徳	可動性架橋ネットワークを用いた異種ポリマー混合材料の力学挙動
川村 由依	青島 貞人	種々のアルキル置換基を有するオキシラン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：置換基の構造が共重合挙動に及ぼす影響
岸本 愛加	佐藤 尚弘	多糖カルバメート誘導体の分岐・環状構造とキラル分離挙動
北山 若奈	井上 正志	リチウムイオン/高分子化イオン液体混合系の粘弾性とイオン伝導
木下 真寿美	井上 正志	高分子のからみ合いと剛直性
木之下 雄哉	青島 貞人	種々のシリルビニルエーテルのカチオン共重合による多様な分解性を有するポリマーの合成：モノマー構造が重合挙動に及ぼす影響
金 昌明	高島 義徳	複数の非共有結合性相互作用を有するウレタン材料の作製と力学特性評価
好地 竜太郎	佐藤 尚弘	線状および環状アミロース誘导体水溶液の相分離挙動と複合体形成能
酒井 源志	今田 勝巳	輸送切り替え機構の解明を目指した細菌べん毛蛋白質 FlhA 変異体の構造解析

瀧口 俊樹	佐藤 尚弘	球状タンパク質とアニオン性界面活性剤の相互作用
谷口 紗絵	青島 貞人	マクロ開始剤を用いたリビングカチオン重合による選択的切断点を有する種々の分解性ポリマーの精密合成
玉置 周平	井上 正志	ポリカーボネートのクレイズ形成に対する化学構造と分子運動の効果
土屋 日奈子	山口 浩靖	2種の非共有結合性架橋点を有するセルロースナノファイバー複合材料の作製とその力学特性の評価
浪松 明弘	中川 敦史	緑膿菌由来多剤排出トランスポーター MexB の基質結合状態の構造解析
成川 まなみ	鬼塚 清孝	ポリ（キノリレン-2,3-メチレン）の成長末端に存在するパラジウム錯体を利用した合成展開
萩原 真衣	佐藤 尚弘	ドデシル基及びホスホリルコリン基を有する両親媒性ランダム共重合体の会合挙動
長谷川 竣哉	青島 貞人	アルケン系モノマーないしマクロモノマーの単独カチオン重合及びスチレン類との共重合
花田 和人	高島 義徳	アセチル化シクロデキストリンと高分子の複合化物作製とその力学特性の評価
濱岡 紀之	栗栖 源嗣	光成型複合体 I の電子伝達活性に関する構造研究
古沢 尚美	井上 正志	Poly- γ -benzyl-L-glutamate の線形粘弾性と複屈折
松田 峻汰	今田 勝巳	変異による L-リシン酸化酵素の基質特異性変換の構造基盤
NODOKA MITAKE	高島 義徳	Development of Cell Scaffold Material Formed from Gelatin and Synthetic Polymer Cross-linked by Host-Guest Interactions
峰田 航也	橋爪 章仁	ボロン酸エステル結合を利用した高分子合成
三好 妃奈子	鬼塚 清孝	ニトロゲナーゼに特異な P クラスタモデルを目指した [2Fe-2S] クラスタの合成と骨格変換反応
山崎 和樹	鬼塚 清孝	アリールパラジウム開始剤を用いたポリ（キノリレン-2,3-メチレン）の末端官能基化
吉田 大地	山口 浩靖	分子認識サイトを有する開環メタセシス重合触媒の開発と超分子材料創製への展開

以上32名

博士論文題目（令和2年度修了者）

学生氏名	指導教員	論文題目
Shangwei Li	井上 正志	Rheo-Optical Study on Dispersion Systems of Celullose Nanofibers, Microgels, and Their Mixture (セルロースナノファイバー、マクロゲル、およびそれらの混合物の分散系に関する研究)
Jia Yang	佐藤 尚弘	Micellar Structure of Hydrophobically Modified Pullulan in Aqueous Solution (疎水化されたプルランの水溶液中でのミセル構造)
柏木 優	井上 正志	Molecular Rheology of Supramolecular Networks Formed by Temporary and Topological Crosslinks (一時架橋およびトポロジカル架橋からなる超分子ネットワークの分子レオロジー)
東田 怜	栗栖 源嗣	Structural study on higher plant type heme oxygenase-1 (高等植物型ヘムオキシゲナーゼ-1の構造学的研究)
Coruh Mehmet Orkun	栗栖 源嗣	3.2 Å Cryo-EM Structure of Cyanobacterial Monomeric Photosystem I: Monomerization Unravels the Red Chlorophylls (シアノバクテリアのモノマー光化学系Iの3.2ÅクライオEM構造：モノマー化によって明らかになった長波長クロロフィルの構造)
朴 峻秀	高島 義徳	Material design and process for functional polymeric materials with host-guest interaction (ホスト-ゲスト相互作用を有する機能性高分子材料の材料設計と加工法)
渡邊 大展	青島 貞人	Development of stereospecific living cationic polymerization (立体特異性リビングカチオン重合の開拓)

以上7名

令和2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

アサヒビール (株)	出光興産 (株)
インフォコム (株)	大塚製薬 (株)
(株) クラレ	(株) ケイズ
昭和電工マテリアルズ (株)	住友ゴム工業 (株)
ダイキン工業 (株)	デンカ (株)
東ソー (株)	東レ (株)
長瀬産業 (株)	日清フーズ (株)
日本ペイント (株)	日本ロレアル (株)
パナソニック (株)	(株) 日立ハイテクソリューションズ
富士通 (株)	FutureOne (株)
マツダ (株)	三井化学 (株)
三菱ケミカル (株)	(株) ミルボン
明成化学工業 (株)	

<博士後期課程>

国立大学法人名古屋大学
国立大学法人京都大学
国立大学法人大阪大学
住友化学 (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 2020

令和3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
