

# アニュアルレポート 2021

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 .....	29
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3年度博士前期・後期課程修了者進路 .....	35

## 巻頭言

減ったと思えばまた増加を繰り返す COVID-19 感染の波、1 年延期された東京オリンピックの開催、MLB の大谷選手の MVP。2021 年は明るいニュースと暗いニュースが目まぐるしく飛び交う 1 年でした。感染状況が落ち着いていた 4 月当初は全ての授業・実験が対面で始まり、やっと日常が戻ると思われた矢先に緊急事態宣言が再度発令されました。不自由な生活を再び余儀なくされましたが、昨年の経験や蓄積に加えてオンラインに対する慣れもあり、2020 年のような混乱はなく 1 年を乗り切ることができました。しかし、感染増に対する備えや対応策を常に準備するよう要請されていることもあり、スタッフの疲弊が積み重なっているという現実もあります。

そのような中、専攻では 1 年延期となった高分子と低分子の相互作用にする国際会議「POLYSOLVAT-13」を 11 月にオンラインで開催しました。海外参加者の時差を考慮してセッションは 14 時から 22 時までという変則的な開催でしたが、関係の先生方の多大な努力と工夫により成功裡に終えることができました。大学院入試では、説明会をオンライン化したところ、これまでにない遠方からの参加者があり、ひいては遠方の受験者が増えるなど、距離の制約がなくなるオンラインの長所が活かせる場面も出てきています。また、研究室における研究活動はできる限り継続し、本誌にあるように困難な中でも新しい結果が次々と生み出されました。一方で、博士進学者の減少が続いています。これは全国的な傾向で、ここ数年博士進学者に対する公的な経済的支援が増加していますが、十分な効果が出ていません。将来的・社会的な不安感もあるのですが、博士号の取得のメリットや研究の魅力がきちんと伝わっていない感じもします。

依然として多くの学会がオンラインのみで、学生は対面での発表やディスカッションをする機会がない状態が続いており、様々な人から自身の研究について直接刺激を受ける場面が 2021 年もほとんどありませんでした。しかし幸いなことに、博士公聴会・修士論文発表会は対面で実施することができました。ライブ感と緊張感のある中での発表と質疑応答の経験は、オンラインでは得難いものだと思います。2022 年度こそは日常が戻り、バーチャルではなく、本物に直に触れる機会が多くなることを期待しています

2021 年度高分子科学専攻長 今田 勝巳

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	→
公募情報	→
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 (2021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) ビニル付加・開環同時カチオン共重合 (4) 配列制御 (5) 分解性ポリマー (6) 機能性高分子

<令和3年度の主な研究活動概要>

我々はこれまで、新しい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。本年度は特に、配列制御を目指した重合系を中心に、以下のような検討を行った。

## (1) 配列組み込みモノマーの合成と ABC 型定序配列ポリマーのワンポット合成

2種のモノマーを原料とする環状アセタールの選択的な合成反応を設計し、さらに生成した配列組み込みモノマーをビニルモノマーと交互共重合させるワンポットでの配列制御重合法を開発した。具体的には図1に示すように、オキシランとカルボニル化合物の環化二量化反応により配列組み込み環状アセタールを系中で選択的に合成し、ここに続けてビニルエーテル (VE) を添加し交互共重合を進行させた。生成したポリマーは分子量、末端構造、分子配列が制御されていた。さらにこの重合法は、他の組み合わせとして、アルコールと環状エノールエーテルからの配列組み込みモノマー合成と、続く VE との交互共重合においても達成された。また、ABC 型配列や統計的配列などの配列の違いがポリマーの熱的性質に影響を及ぼすことも示された。

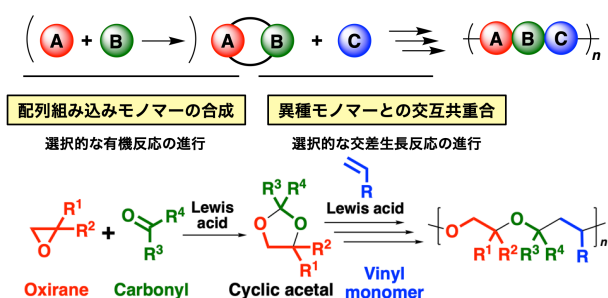


図1. 配列組み込みモノマーと交互共重合を組み合わせた ABC 型定序配列ポリマーの合成

## (2) スチレン類とアルデヒド類を用いたカチオン共重合による交互ポリマーの合成

ここではまず、二官能性芳香族アルデヒドの一つで、環状の生長カチオンを生じる *o*-フタルアルデヒド (OPA) に着目し、その特異性 (生成するカルボカチオンが環状骨格に由来する小さな立体障害と高い重合活性を示す) を生かした新しい共重合系を構築した。本年度は、組み合わせるスチレン系モノマーの構造や反応性が OPA との共重合挙動に及ぼす影響について系統的に調べた (図2)。さらに新規モノマーとして、脂肪族アルデヒドとアルコールの組み合わせにより様々な  $\beta$ 置換基およびアルコキシ基を有するエノールエーテルの設計を行

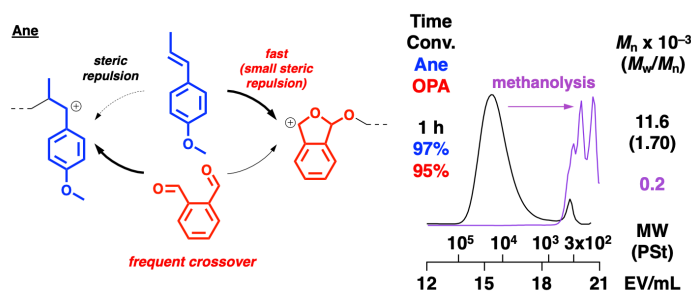


図2. アネと OPA を用いた交互共重合及び生成ポリマーの酸加水分解の例

い、OPA との共重合が可能なモノマーのかさ高さの限界（可能性）を明らかにする検討も行った。その結果、従来重合の報告例が無かった多数のかさ高いエノールエーテルも OPA と組み合わせることによりコポリマー中に導入できるようになった。

スチレン類とベンズアルデヒドとのカチオン共重合に関しても研究が進んだ。もしこの交互共重合が進行すれば主鎖に第二級ベンジルエーテル構造が生成し、酸によって低分子まで分解が可能な、分解性ポリスチレン類の合成としても興味を持たれる。十種以上のスチレン類を検討した結果、多くの場合単独ポリマー、オリゴマー、環状三量体が多く生成したが、*p*-アルキルスチレンを用いた場合、制御重合が進行し交互性の高い共重合体を得られることがわかった。また生成ポリマーは、トリフルオロ酢酸との反応により分子量数百まで選択的に分解された。

### (3) ケイ素含有環状アセタールを用いた配列制御型三元共重合体の精密合成

1,3-ジオキサ-2-シラシクロアルカンは 2 位にケイ素を有する環状アセタールである。このモノマーは開環した際に生成しうるカチオン種が、通常の環状アセタールとはカチオン重合性が異なると推定され、さらに生成するポリマーの特性にも興味を持たれる。6 員環で 4 つのメチル基を持つ TMDOSiN はクロロethyl VE と共重合を行うと共重合体を得ることができたが、その構造は主にジブロックポリマーであった。この共重合ではシリルカチオンが不安定で生長反応が起こりにくかったと推察し、アルデヒドを加えた三元共重合を行ったところ(図 3)、3 万程度の  $M_n$  を有する共重合体が見いだした。また、構造解析や酸加水分解の結果、交差反応が頻繁に起こっていることが確認され、最適条件では ABC 型交互配列に近くなることもわかった。

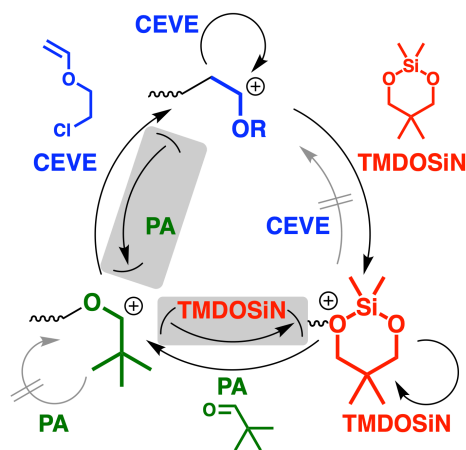


図 3. ケイ素含有環状アセタールを用いた配列制御型三元共重合の重合機構

#### <参考文献>

1. Maruyama, K.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *Macromolecules* **2022**, *55*, 799–809.
2. Hayashi, K.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *Macromolecules* **2022**, *55*, 1365–1375.
3. Hayashi, K.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *Macromolecules* **2022**, *55*, published online.
4. Maruyama, K.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *Macromolecules* **2022**, *55*, in press.
5. Kawamura, Y.; Hotta, D.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *Macromolecules* **2021**, *54*, 7460–7468.
6. Imbrogno, J.; Maruyama, K.; Rivers, F.; Baltzegar, J. R.; Zhang, Z.; Meyer, P. W.; Ganesan, V.; Aoshima, S.; Lynd, N. A. *ACS Macro Lett.* **2021**, *10*, 1002–1007.
7. Inoue, M.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *Macromolecules* **2021**, *54*, 5124–5135.
8. Higuchi, M.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *J. Polym. Sci.* **2021**, *59*, 2730–2741.
9. Hotta, D.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *Macromol. Rapid Commun.* **2021**, *42*, 2000479.

## 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

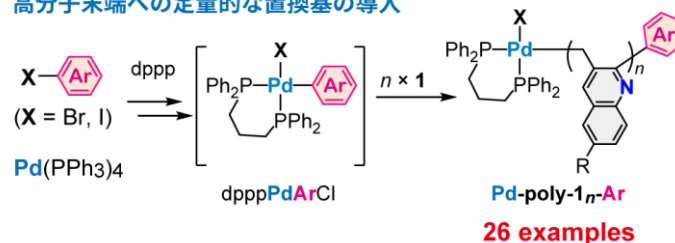
<令和3年度の主な研究活動概要>

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、有機金属錯体を用いた新しい高分子の合成と機能化について研究するとともに<sup>1</sup>、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行った。

### (1) アリールパラジウム錯体を用いたポリ(キノリレン-2,3-メチレン)の末端官能基化

当研究室では以前に、メチルパラジウム錯体を開始剤とする *o*-アレニルアリールイソシアニドの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。この重合反応では、開始剤由来のメチル基が高分子の開始末端に定量的に導入されることを明らかにしている。本系では様々なアリールパラジウム錯体を開始剤とした場合も置換基の種類にかかわらずリビング重合が進行し、開始剤由来のアリール基が定量的に開始末端に導入されることを見出した。この開始剤となる錯体は、市販のアリールハライドから反応系中で容易に調製することが可能であり、多種多様な末端構造を有するポリ(キノリレン-2,3-メチレン)の合成に成功した。

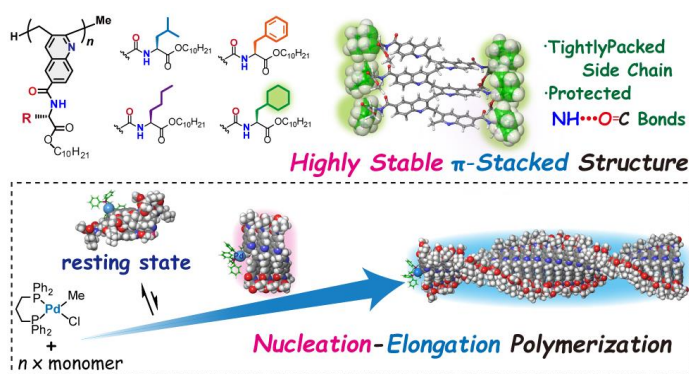
市販の様々なアリールハライドから  
高分子末端への定量的な置換基の導入



### (2) $\pi$ スタック型らせん高分子の構造安定化の検討とその形成機構の解明<sup>2</sup>

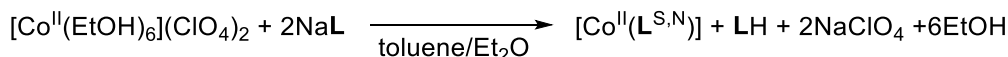
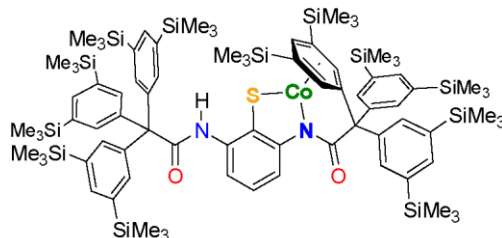
これまでに当研究室では、ポリ(キノリレン-2,3-メチレン)の側鎖置換基にアラニン誘導体を導入した場合、側鎖間の水素結合により主鎖のキノリン間がらせん状に $\pi$ スタックした二次構造を形成することを見出している。本研究では、 $\pi$ スタック型らせん高分子の機能化を目指し、側鎖のアミノ酸上の置換基がスタック構造の安定化及び重合挙動に与える影響について調査した。様々なアミノ酸誘導体を持つモノマーを合成して重合させ、得られた高分子の各種スペクトルを測定した結果、得られた $\pi$ スタック型らせん高分子の安定性はアミノ酸置換基の形状に大きく依存し、特に嵩高いシクロヘキシルアラニンを側鎖置換基として持つ場合には、温度や極性溶媒(ジメチルスルホキシドなど)に対して高い安定性を示した。更に、これらの安定性の違いが重合挙動に与える影響について詳細に調べたところ、安定な $\pi$ スタック

構造を形成するシクロヘキシルアラニン、ロイシン誘導体を側鎖に持つ場合、重合初期に主鎖が絡まった準安定状態を形成し、その後不可逆な構造変化を経て、熱力学的に安定な核となるらせん状の $\pi$ スタック構造を形成後、重合の進行とともにらせん構造が伸長することを明らかにした。一方、これらの重合挙動は、 $\pi$ スタック構造を安定に形成しないアラニン誘導体の場合は観測されなかったことから、側鎖のアミノ酸置換基が熱力学的に最も安定な構造を決定していることが明らかになった。



### (3) 非常に嵩高いジアシルアミノベンゼンチオラートによる特異な配位環境の創出

金属蛋白質の特異な活性部位は、蛋白質により形成される特殊な環境により安定化されている。当研究室では、3次元構造を形成する拡張型ペプチド<sup>3</sup>と活性部位モデルの研究を系統的に行い、疎水的空間内での配位原子への水素結合が活性制御を行うことを明らかにしてきた。分子内 NH $\cdots$ S 水素結合を持つチオラート配位子(L = 2,6-(RCONH)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>S<sup>-</sup>)の R を CH<sub>3</sub> < <sup>t</sup>Bu < (4-<sup>t</sup>BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>C と順に大きくすると単核の金属イオンに配位する L の数は 4 から 2 へと減少する。さらに嵩高い {3,5-(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>}<sub>3</sub>C を R に用いたところ、1つの配位子のみが配位した新奇錯体が得られた(右図)。反応は片方のアミド NH の脱プロトン化と 1 当量のチオール生成を伴い進行する(下式)。一般的な錯体合成では NH の脱プロトン化には NaH などの強塩基が用いられるが、脱プロトン化したペプチド主鎖アミドの配位は近年報告された特異な活性部位でも見られる。本反応は、生体内と同様に比較的穏やかな条件で脱プロトン化が進行している点が興味深い。置換基のベンゼン環がコバルト中心の空き配位座を埋めるように配位し、安定な低スピン錯体を形成した。このような配位の組み合わせの報告例はなく、この配位子の特殊な構造がもたらしたものと言える。



#### <参考文献>

1. Ishido, Y.; Kanbayashi, N.; Okamura, T.; Onitsuka, K. *Macromol. Rapid Commun.* **2021**, *42*, 2100250.
2. Kanbayashi, N.; Kataoka, Y.; Okamura, T.; Onitsuka, K., *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 6080–6090.
3. Okamura, T.; Tsubouchi, K.; Okada, A.; Onitsuka, K. *Polymer J.* **2022**, *54*. DOI: 10.1038/s41428-022-00645-9.

# 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) マイクロゲル (2) 分子ダイナミクス (3) 分散系
- (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3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。ここでは、マイクロゲル粒子溶液のダイナミクスに関する研究についてまとめる。

## (1) マイクロゲル粒子溶液の分子ダイナミクス

マイクロゲル粒子溶液は、粒径が $\mu\text{m}$  オーダーのゲル微粒子を水に分散させたものである。低濃度では粒子が孤立した液体であるが、臨界濃度以上では微粒子は充填され塑性体として振る舞う。マイクロゲル溶液は、分散系としての特徴とゲル由来の高分子性の両方が観測され、そのレオロジー特性の微視的な理解は、物性制御の観点からも興味深い<sup>1</sup>。高分子濃度が低いゲル微粒子を作成することができるため、低濃度で液体-塑性体転移を示し、このため得られた塑性体の特徴は、低弾性かつ低臨界ひずみである。実用的には、さっぱりとした感触を与えることから、化粧品等に利用されている<sup>2</sup>。

マイクロゲルは、Kaneda らの研究<sup>2</sup>に従い、逆相乳化重合法で合成した。N,N-dimethylacrylamide(DMA)と 2-acrylamido-2-methyl-1-propane-sulfoic acid (AMPS) のモル比 4:1 のモノマーと過硫酸アンモニウム (開始剤) およびメチレンビスアクリルアミド (架橋剤) の 20 wt% 水溶液を n-hexane 中に分散させ、ポリオキシエチレンオレイルエーテルを添加した。架橋剤濃度は、モノマーの総モル量に基づいて 0.1 モル%であった。得られたゲル微粒子の高分子濃度は、0.3wt%程度である。

ゲル微粒子溶液の複素弾性率 $G^*$ の角周波数 $\omega$ 依存性を Fig. 1 に示す。低濃度では、終端領域が観測され液体であるが、濃度の増加とともにゲル様のスペクトルを与える。

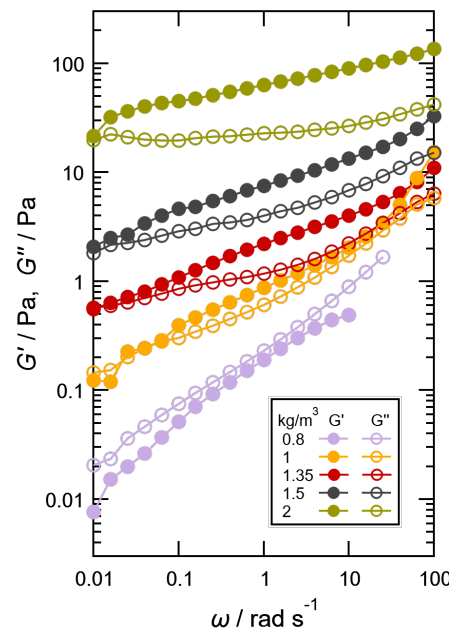


Fig. 1. マイクロゲル粒子溶液の複素弾性率の角周波数依存性

次に  $\omega = 10 \text{ rad s}^{-1}$  の弾性率の濃度依存性を Fig. 2 に示す。  $c^*$  はゲル粒子内の高分子の濃度に相当する。低濃度では、弾性率は濃度の増加とともに急激に増加するが、ある濃度以上では穏やかになる。この転移の濃度  $c_{\text{jamming}}$  は、  $c^*$  より若干低く、粒子がランダムパッキングされ転移を起こすことが推定できた。  $c > c_{\text{jamming}}$  では、弾性率の濃度依存性は膨潤ゲルと一致し、微小変形ではマクロなゲルとして振る舞うことがわかった。

この系の応力の発生機構を精査するために、ひずみ誘起の複屈折の測定を行った。この系では、ゲルとして高分子性からセグメントの配向に由来する複屈折（モード F）が観測される。さらに、ゲルの変形に由来する形態複屈折（モード M）が観測される。また、変形により粒子分布が異方的になると構造複屈折（モード S）が観測される。Fig. 3 に複屈折測定の結果を示す。高分子濃度が低い

（0.2wt%）ため、高感度の測定が必要であった。ひずみ光学係数の虚数部には、中央部に符号の反転が見られ、複屈折緩和には複数のモードが寄与している。上記三つの機構を想定して分離した結果を Fig. 2 に示す。

モード M と S は、ゲル粒子の濃度揺らぎに関係しているの  
で、濃度増加とともにゲル粒子の充填が進めば消失し、通常のゲルと同様に配向複屈折のみが観測されるようになる。

<参考文献>

1. Seth, J. R.; Mohan, L.; Locatelli-Champagne, C.; Cloitre, M.; Bonnecaze, R. T.: *Nature Mater.* **10**, 838-843(2011)
2. Kaneda, I.; Sogabe, A.; Nakajima, H.; *J Colloid Interface Sci.*, **275**, 450-457(2004)
3. Li S.; Urakawa O., Inoue T.; *Macromolecules*, **54**, 3270-3280(2021).

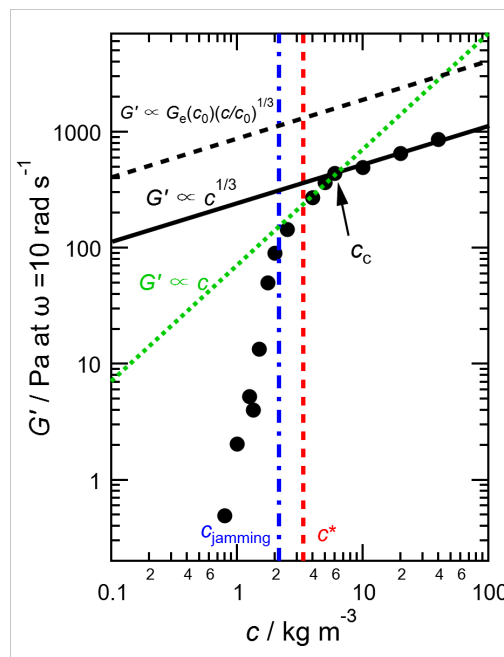


Fig. 2. マイクロゲル粒子溶液の複素弾性率の濃度依存性。

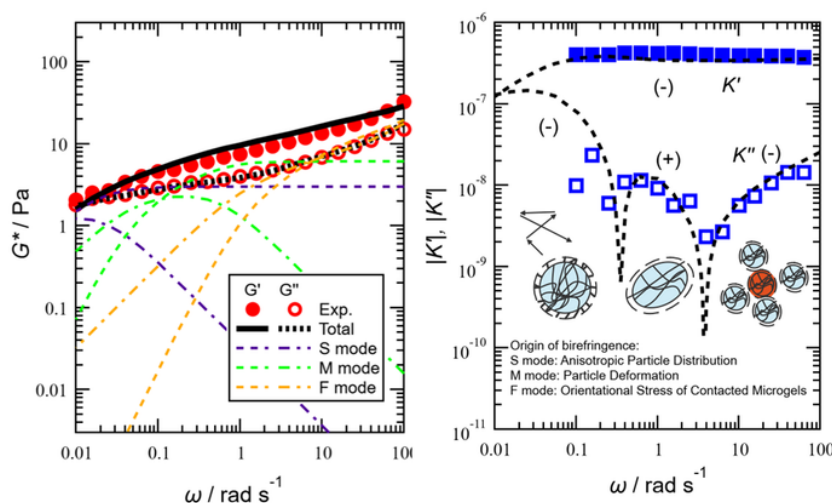


Fig. 3. マイクロゲル粒子溶液の複素弾性率，複素ひずみ光学係数と、三つのモードへの分離。

# 高分子精密科学研究室

<スタッフ> 橋爪 章仁 (教授) 中畑 雅樹 (助教)

<研究のキーワード>

(1) 高密度トリアゾールポリマー (2) 銅(I)触媒アジド・アルキン環化付加  
(3) Huisgen 環化付加 (4) 可溶性ポリマー (5) ポリアニオン (6) 感熱応答性ポリマー

<令和3年度の主な研究活動概要>

当研究室では、アジドとアルキンを有する化合物の銅(I)触媒アジド・アルキン環化付加 (CuAAC) により高密度トリアゾールポリマーを合成し、その特性や機能を調査している。令和3年度は、(1) CuAAC 重合による可溶性高密度トリアゾールポリマーの合成、(2) 高密度トリアゾール骨格を有する新規ポリアニオンの合成、(3) 高密度トリアゾール骨格を有する新規感熱応答性ポリマーの合成について研究を行った。

## (1) CuAAC 重合による可溶性高密度トリアゾールポリマーの合成

もっとも簡単な 3-アジド-1-プロピン (AP) から合成される高密度トリアゾールポリマーは汎用溶媒に不溶である。一般的な有機溶媒に可溶性高密度トリアゾールポリマーの合成を目指し、新しい AP 誘導体である 4-アジド-5-ヘキシシン酸 *t*-ブチル (tBuAH) を合成し、CuAAC および Huisgen 環化付加 (HC) により重合した<sup>1</sup>。CuAAC 重合では 1,4-ジ置換-1,2,3-トリアゾールユニット (1,4-ユニット) からなる poly(tBuAH) が得られ、HC 重合では 1,4- と 1,5-ジ置換-1,2,3-トリアゾールユニット (1,4- と 1,5-ユニット) からなる poly(tBuAH) が得られた (図1)。HC 重合では、1,4-ユニット分率 ( $f_{1,4}$ ) は使用する溶媒の誘電率の増加とともに減少した。示差走査熱量 (DSC) 測定の結果、 $f_{1,4}$  が 0.38 から 1.0 に増加すると、poly(tBuAH) の融点は 61 °C から 89 °C に上昇し、1,4-ユニットからなる poly(tBuAH) は高い結晶性を示すことが明らかとなった。予備的な定常蛍光測定から、異なる  $f_{1,4}$  の poly(tBuAH) 試料はすべて DMF 中で弱いながらも有意な蛍光を発することがわかった。

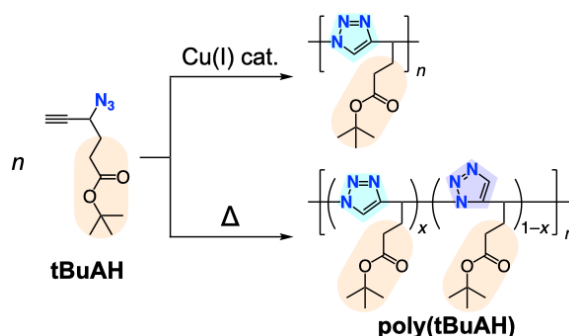


図1 tBuAH の CuAAC 重合 (上) と HC 重合 (下)

## (2) 高密度トリアゾール骨格を有する新規ポリアニオンの合成

ポリアニオンは、幅広い産業分野で利用されており、水溶性高分子の重要な一群である。そのため、新規な構造を持つポリアニオンを開発し、その応用範囲を広げ

ることは重要な課題である。そこで、高密度トリアゾール骨格を持つ新しいポリアニオン、ポリ(4-アジド-5-ヘキシニン酸) (poly(AH)) を、tBuAH の CuAAC 重合と *t*-ブチルエステル基の加水分解により合成した<sup>2</sup>。Poly(AH) 水溶液の濁度測定および電位差滴定により、poly(AH) は塩基性条件下 (pH > 7) で水によく溶解し、ポリアクリル酸よりも弱いポリアニオンであることが明らかとなった。さらに、金属イオン吸着試験の結果、poly(AH) のナトリウム塩は、調査した金属イオン (Cu<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Li<sup>+</sup>、および Fe<sup>3+</sup>) のうち、Fe<sup>3+</sup>をもっとも強く吸着することが示された。

### (3) 高密度トリアゾール骨格を有する新規感熱応答性ポリマーの合成

水溶液が下限臨界溶液温度 (LCST) 型相分離を起こす感熱応答性ポリマーは、スマートマテリアルとして、詳細に研究されている。新規なポリマー骨格を有する LCST 型感熱応答性ポリマーを開発するため、4-アジド-5-ヘキシニンアミド (AHA) を設計し、CuAAC 重合を行った<sup>3</sup>。二級アミド側鎖を有する AHA 誘導体を合成し、CuAAC により重合してポリマーを得た (図 2 : poly(M)、poly(E)、および poly(iP))。当初の予想に反して、poly(M)、poly(E)、poly(iP) は水や多くの有機溶媒に不溶であった。これはアミド側鎖間、あるいはアミド側鎖と主鎖中のトリアゾール残基との間に水素結合が形成されるためと推察される。したがって、三級アミド側鎖を有する AHA 誘導体に対してもポリマーを合成した (図 2 : poly(MM)、poly(ME)、poly(MiP)、および poly(EE))。これらのポリマーは多くの有機溶媒に可溶であった。また、poly(MM) と poly(ME) は水にも可溶であった。poly(MM) と poly(ME) の 1.0 wt% 水溶液の相分離挙動を透過率測定により調査した (図 2)。poly(MM) 水溶液の透過率は調査した広い温度範囲で一定であったのに対し、poly(ME) 水溶液の透過率は 35 °C 以上で 0% となり、poly(ME) が LCST 型感熱応答性ポリマーであることが示された。特筆すべきことに、poly(ME) 水溶液の透過率測定で大きなヒステリシスが観察された。さらに、poly(ME) 水溶液の相分離挙動を DSC 測定によって調査した。1.0 wt% の poly(ME) 水溶液は加熱または冷却過程での相分離を示す顕著なシグナルを示さなかった。1 wt% の poly(ME) の D<sub>2</sub>O 溶液中における温度可変 <sup>1</sup>H NMR 測定を行ったところ、poly(ME) 鎖の約 15% のみが高温で相分離を起こすことが明らかとなった。

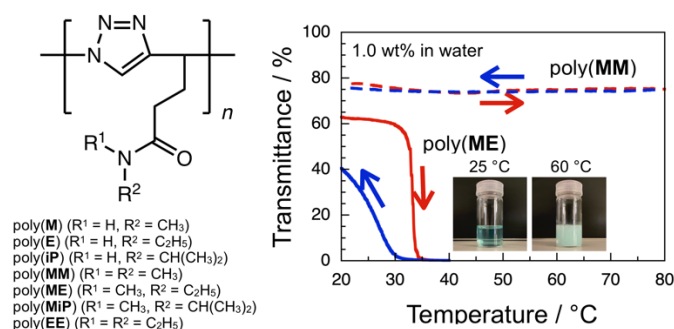


図 2 高密度トリアゾール骨格を有する新規感熱応答性ポリマー

#### <参考文献>

1. Yamasaki, S.; Kamon, Y.; Xu, L.; Hashidzume, A. *Polymers* **2021**, *13*, 1627.
2. Xu, L.; Kamon, Y.; Hashidzume, A. *Polymers* **2021**, *13*, 1614.
3. Okuno, K.; Arisawa, T.; Kamon, Y.; Hashidzume, A.; Winnik, F. M. *Langmuir*, in press (DOI: 10.1021/acs.langmuir.1c02266)



# 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) 光誘起電子移動
- (3) エネルギー変換
- (4) 硫黄含有ポリマー
- (5) 超分子ポリマー
- (6) 機能性材料

<令和3年度の主な研究活動概要>

当研究室では様々な超分子科学的な相互作用を利用して、分子を特異的に集積・配置することにより新たな機能性触媒・材料を開発している。令和3年度は(1)ポルフィリンと高分子との特異的な錯体形成を利用して光誘起電子移動を制御し、長距離電子移動を実現させた。(2)金属配位結合ユニットを導入した硫黄含有ポリマーを合成し、金属イオンや競争配位子添加による可逆的な超分子形態制御を行った。

## (1) 合成高分子を用いた長距離光誘起電子移動制御

天然の光合成システムは、タンパク質マトリックス中に固定された電子供与体と受容体との間で効率良く電子が移動する。本研究では、ポリビニルピロリドン (PVP) が電子供与体であるテトラフェニルポルフィリンテトラスルホン酸 (TPPS) およびその亜鉛錯体 (ZnTPPS) とそれぞれ水素結合または配位結合によって錯体を形成することを見出した。TPPS または ZnTPPS の水溶液に電子受容体の一種メチルビオローゲン ( $MV^{2+}$ ) を添加すると、UV-Vis スペクトルにおいてポルフィリンの吸収帯の長波長シフトが観察される。PVP 存在下ではそのような波長シフトは見られなかった。これらの水溶液に可視光を照射すると、PVP 存在下でもポルフィリンから  $MV^{2+}$  への電子移動に基づくポルフィリンの蛍光強度減少が見られたことから、PVP 添加系では TPPS または ZnTPPS から  $MV^{2+}$  への長距離電子移動が起こっていると考えられる。 $MV^{2+}$  はポルフィリンから電子を受け取るとカチオンラジカルとなり、605nm に吸収極大を与え

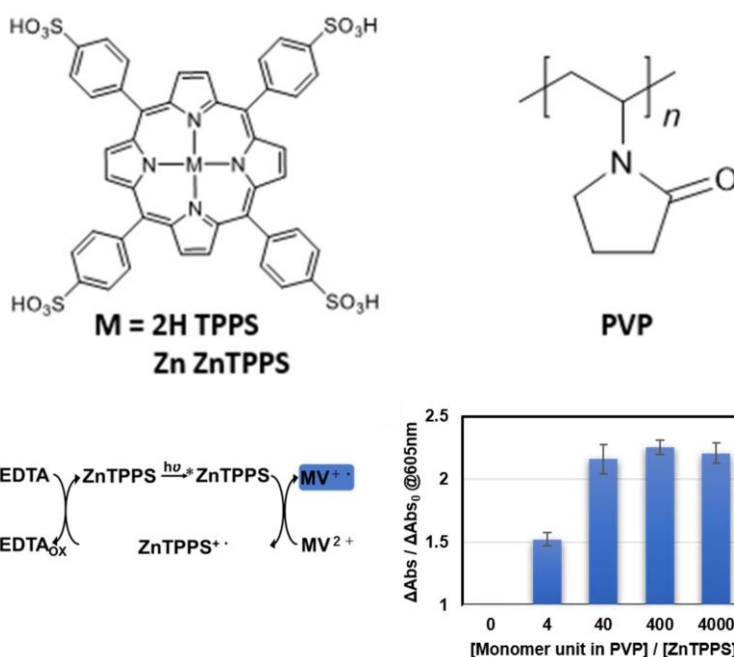


図 1. 水溶性ポルフィリンとポリビニルピロリドンとの錯体形成を利用した光誘起電子移動制御

UV-Vis スペクトルにおいてポルフィリンの吸収帯の長波長シフトが観察される。PVP 存在下ではそのような波長シフトは見られなかった。これらの水溶液に可視光を照射すると、PVP 存在下でもポルフィリンから  $MV^{2+}$  への電子移動に基づくポルフィリンの蛍光強度減少が見られたことから、PVP 添加系では TPPS または ZnTPPS から  $MV^{2+}$  への長距離電子移動が起こっていると考えられる。 $MV^{2+}$  はポルフィリンから電子を受け取るとカチオンラジカルとなり、605nm に吸収極大を与え

る青色の水溶液となる。この吸光度の経時変化をモニターした結果、PVP 存在下で多くの電子移動生成物を与えることがわかった (図 1)。PVP が光エネルギーから化学エネルギーへの変換に重要な役割を果たしていることがわかった。<sup>1</sup>

## (2) 金属-リガンド相互作用を用いた超分子硫黄含有ポリマー

新たな超分子硫黄ポリマーの合成を目指し、直鎖硫黄の両端にピピリジンを導入したモノマー (LS-(bpy)<sub>2</sub>) を合成した。LS-(bpy)<sub>2</sub> に銅イオンを添加することにより配位結合で分子間架橋された超分子硫黄含有ポリマーが合成できた (図 2、poly(LS-(bpy)<sub>2</sub>))。poly(LS-(bpy)<sub>2</sub>) の分子量 (M<sub>n</sub> = 7,600) は通常の共有結合により合成された poly(LS-bpy) (M<sub>n</sub> = 2,500) よりも大きかった。超分子科学的に硫黄含有化合物を架橋する本方法は高分子量の硫黄含有ポリマーを得る方法として有用であることを示している。poly(LS-(bpy)<sub>2</sub>) にエチレンジアミン四酢酸四ナトリウム塩 (EDTA-Na) を添加すると、モノマーである LS-(bpy)<sub>2</sub> が得られた (図 3a)。この系に再び銅イオンを添加すると分子量が増大し、poly(LS-(bpy)<sub>2</sub>) が再生できることがわかった。超分子硫黄含有ポリマーへの競争配位子・金属イオン添加によりモノマーへの分解と再形成が可逆的に制御できた (図 3b)。<sup>2</sup>

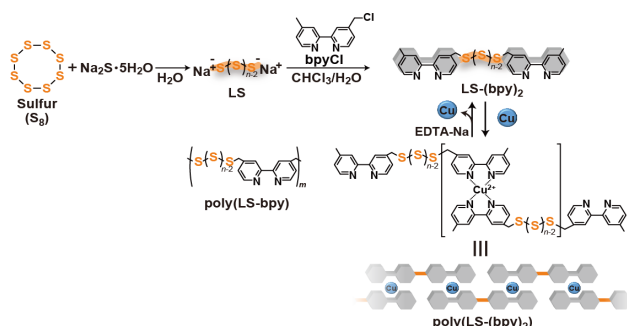


図 2. ピピリジンと銅イオンとの配位結合による錯体形成を利用した超分子硫黄含有ポリマー (poly(LS-(bpy)<sub>2</sub>)) の合成と poly(LS-bpy) の化学構造

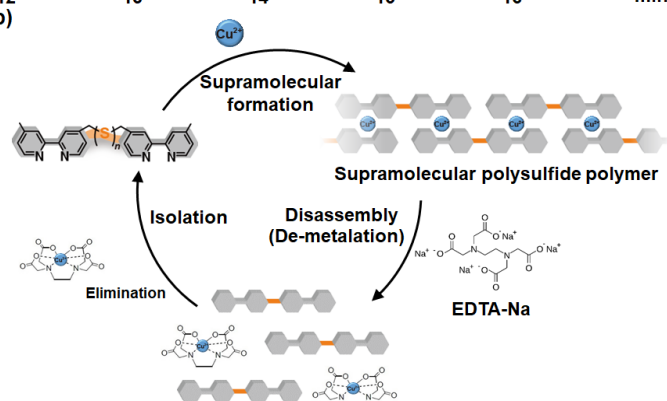
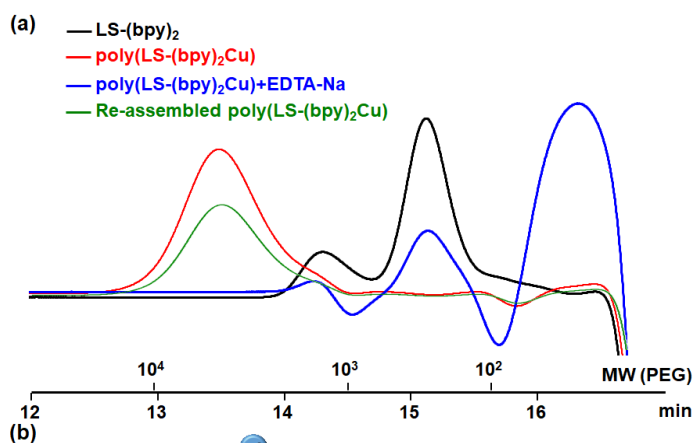


図 3. (a)各化合物の GPC プロファイル。 (b)競争配位子と銅イオンの添加による超分子硫黄ポリマー (poly(LS-(bpy)<sub>2</sub>)) の分解と再形成

## 【参考文献】

1. Cao, Y.; Takasaki, T.; Yamashita, S.; Mizutani, Y.; Harada, A.; Yamaguchi, H. *Polymers*, **2022**, *14*, 1191.
2. Yamagishi, Y.; Kobayashi, Y.; Horiguchi, A.; Kitano, D.; Yamaguchi, H. *ChemistrySelect*, **2022**, *7*, e202103991.

# 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3年度の主な研究活動概要>

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

## (1) べん毛基部体リングの構造<sup>1,2</sup>

細菌の運動器官であるべん毛の根本には十種類以上の蛋白質が合計数百個集まってできた直径約45ナノメートルの回転モーターがある。モーター回転子の基礎部分となるMSリングはFliFという蛋白質が数十個集合した環状の構造体で、内径の異なる2つのリングが上下に重なった形状を持つ(図1)。MSリングの構造は主に電子顕微鏡を用いて解析されてきたが、MSリングを構成するFliFの数や、異なる2種類の内径がどのように生み出されるのか不明であった。我々は、精製したMSリングのクライオ電子顕微鏡単粒子解析と、精製したFliF断片のX線結晶構造解析を組み合わせ、機能する状態のMSリングの原子レベルの構造モデルを構築することに成功しました。その結果、MSリングは2種類の異なる構造を持つ34個のFliFが規則的に折り畳まれて作られることが明らかになった(図2)。すなわち、一種類の蛋白質FliFが複数の構造状態(34回、23回、11回回転対称)を取ることで、MSリングを形成していることを解明した。

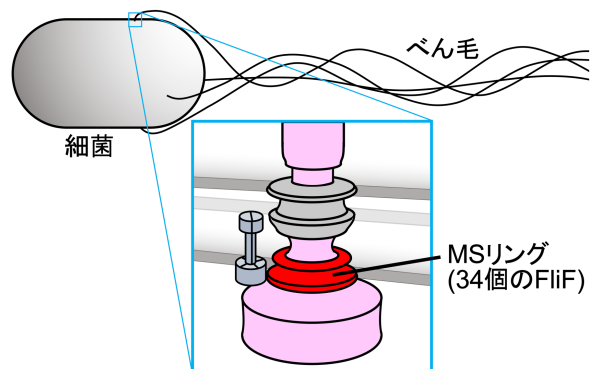


図1 MSリングの位置

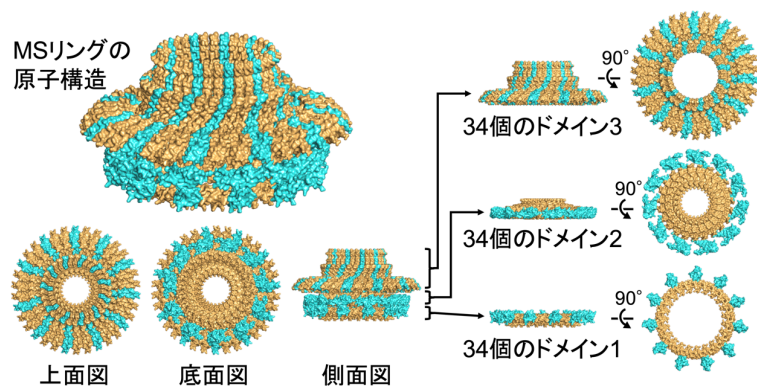


図2 MSリングの構造モデル

## (2) L-lysine $\alpha$ -Oxidase 前駆体のプロペプチド領域による活性調節機構<sup>3</sup>

L-リシン酸化酵素 (LysOX) は、L-リシンの酸化的脱アミノ反応を触媒するフラビン酵素である。LysOX は 617 残基からなる活性の低い前駆体として発現し、N 末側 77 残基のプロペプチドが切断されると高活性成熟体になる。我々は、プロペプチドによる活性阻害と切断による活性化の機構を解明するため、LysOX 前駆体および基質複合体の X 線結晶構造解析を行い、成熟体構造と比較した。その結果、前駆体ではプロペプチド部分がヘリックスを形成してヘリカルドメインに大きな構造変化を誘起し、基質認識に重要な残基を含む 3 本のヘリックスの位置が移動することで活性が低下することがわかった。また、高濃度の基質溶液中ではプロペプチド部分が disorder し、成熟体 LysOX とほぼ同じ構造で基質を結合することがわかり、前駆体が弱いながらも L-リシン酸化活性を持ち、L-リシンに対する高い基質特異性を維持する機構が明らかになった。

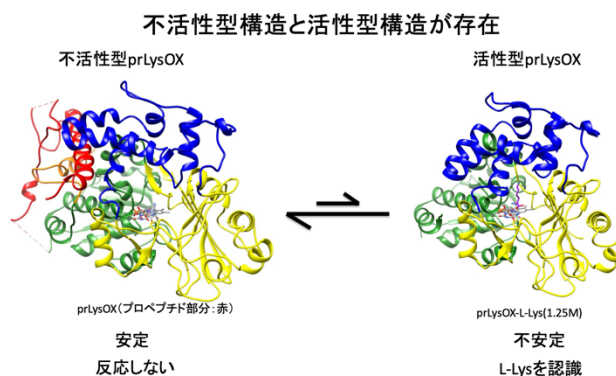


図 3 プロペプチドによる LysOX の活性調節機構

## (3) 赤外領域放射光を利用した顕微赤外 FTIR-ATR 法に昆虫体表における体表脂質のトポロジー解析<sup>4</sup>

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、環境に適応し乾燥地まで生息域を拡大してきた。小動物である昆虫では（体表面積／体容積）比が大きく、耐乾燥性獲得は繁栄への必須条件である。炭化水素を主成分とする体表脂質は耐乾燥性戦略の中核を担い、環境に応じてその構造と物性が変化すると推測されている。しかし 0.1  $\mu\text{m}$  程度の膜である体表脂質の研究手段に限られ、昆虫体表におけるその分布は未解明であった。赤外領域放射光を利用した顕微赤外 FTIR-ATR 法によるマッピング分析により、体表脂質分布は著しい偏りを示すこと、そしてこのトポロジカルな特徴には炭化水素の固液相分離現象が関係している可能性が高いことが明らかになった。

### <参考文献>

1. Takekawa, N.; Kawamoto, A.; Sakuma, M.; Kato, T.; Kojima, S.; Kinoshita, M.; Minamino, T.; Namba, K.; Homma, M.; Imada, K.  
*mBio*. **2021**, *12*, e03199–20.
2. Kawamoto, A.; Miyata, T.; Makino, F.; Kinoshita, M.; Minamino, T.; Imada, K.; Kato, T.; Namba, K.  
*Nat Commun*. **2021**, *12*, 4223.
3. Kitagawa, M.; Ito, N.; Matsumoto, Y.; Saito, M.; Tamura, T.; Kusakabe, H.; Inagaki, K.; Imada, K.  
*J Struct Biol X*. **2021**, *5*, 100044.
4. Kaneko, F., Katagiri, C., Nagashima, K., Sazaki, G., Ikemoto, Y.  
*J. Phys. Chem. B* **2021**, *125*, 9757–9767.

## 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) 液-液相分離 (2) コロイド分散状態 (3) 格子理論  
(4) 液晶 (5) 環状高分子 (6) ナノ粒子

<令和3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3年度は、(1) 相分離した高分子溶液中におけるコロイド分散状態とその安定化<sup>1,2</sup>、(2)液晶相における剛直な環状高分子の配向状態<sup>3</sup>、(3) コラーゲンとナノ粒子の複合体形成速度<sup>4</sup>について研究を行った。

### (1) 2種類の高分子を含む相分離溶液中におけるブロック共重合体の分配<sup>1</sup>

水や有機溶媒に互いに非相溶な2種類の高分子を溶かして相分離させ、片方の相がコロイド状に分散した水中水滴型あるいは油中油滴型乳液は、最近様々な分野で応用されるようになってきている。特に、これらの乳液系を用いて、微粒子を合成する試みが盛んにおこなわれてきているが、その際には乳液中のコロイド粒子サイズを制御することが重要な課題となっている。

これらの乳液の分散安定化には、ブロック共重合体が乳化安定剤として用いられるが、その安定化機構については十分理解されていない。そこで、ABブロック共重合体+A高分子+ B高分子+溶媒の4成分系に対する格子理論を構築し、ブロック共重合体の連続相、液滴相、および2相界面への分配を、ブロック共重合体と2種類の高分子の重合度や濃度、ブロック共重合体の組成、および系中の成分間の相互作用パラメータの関数として計算した(図1参照)。この理論は、乳液の乳化安定化に最も寄与する界面相へのブロック共重合体の分配条件を予言できる。

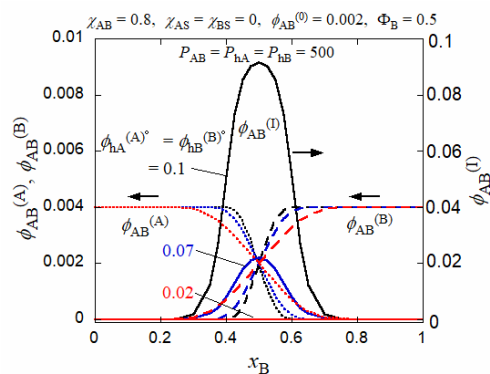


図1. 二種類の高分子を含む相分離溶液中におけるブロック共重合体の分配

### (2) 感熱応答性高分子の相分離溶液中における分散状態の散乱法による特性化<sup>2</sup>

ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド) (PNIPAM) は、最もよく研究されている感熱応答性高分子の代表例で、その水溶液やヒドロゲルは様々なスマートマテリアル、生体医療材料などへの応用が期待されている。このPNIPAM水溶液は、約30°C以上に昇温すると相分離して白濁するが巨視的な相分離は起こさず、通常の高分子溶液とは異なる相分離挙動がこれまでに多数報告されている。同水溶液・ヒド

ロゲルを様々な分野で応用する際に、その相分離挙動を理解しておくことは重要である。そこで我々は、高温で相分離している PNIPAM 水溶液中で希薄相と共存している濃厚相コロイド液滴の分散状態を小角 X 線散乱法 (SAXS) および静的・動的散乱法 (SLS・DLS) により特性化し、その相分離挙動の特異性について調査した。散乱データより、濃厚相コロイド液滴内部の濃度を決定でき、これまで測定が困難であった高温・高濃度領域の相図を得ることに成功した (図 2 中の赤丸)。

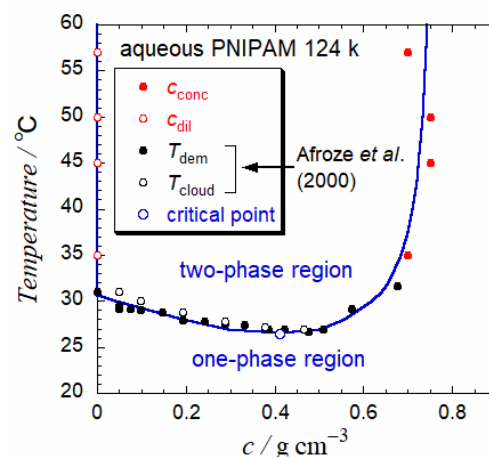
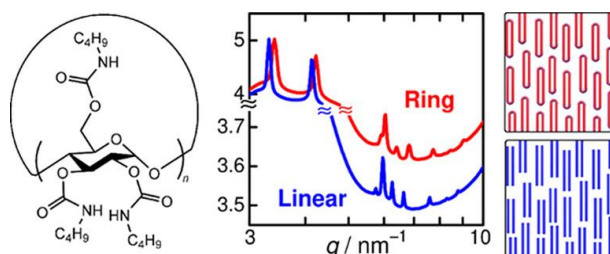


図 2. PNIPAM 水溶液の相図

### (3) リオトロピック液晶相における剛直な環状高分子の配向状態<sup>3</sup>

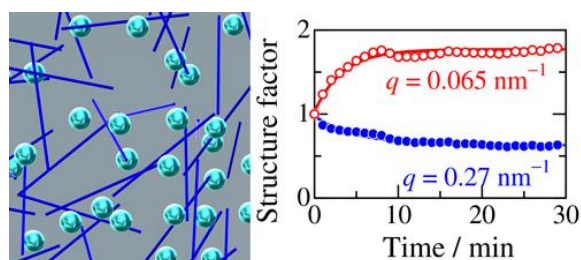
環状のアミロストリス (*n*-ブチルカルバメート) は有機溶剤 (テトラヒドロフラン、*L*-乳酸エチル) 中で液晶相を形成する。本研究では、相図を決定するとともに、液晶相中の高分子鎖の配列を X 線回折法により調べた。相境界濃度が同分子量の線状鎖と変わらないこと、そして広角領域の X 線回折が線状鎖の濃厚溶液のそれとかなり近いことから、濃厚溶液中では環状構造がつぶれた擬似的な棒状構造をとっていると推定した。この棒状構造を仮定したモデルで等方-



液晶相図も理論的に説明が可能であることを確認した。

### (4) コラーゲンとシリカナノ粒子の複合体形成速度<sup>4</sup>

負に帯電したシリカナノ粒子の水溶液を正に帯電したアテロコラーゲン水溶液と混合し、時間分解 SAXS 測定を行った。5-20 分くらいの時間をかけて散乱強度が緩やかに変化し、一定値に近づくことが見出された。アテロコラーゲンを介したシリカナノ粒子の凝集は分のオーダーで凝集すること、すなわち、凝集構造形成は溶液混合に比べて十分ゆっくりとした過程で溶液混合の方法にはあまりよらないことがわかった。



<参考文献>

1. Asano, I.; Sato, T. *Langmuir*, **2021**, *37*, 6268–6277.
2. Han, J.; Takahashi, R.; Kuang, C.; Sato T. *Langmuir*, DOI: 10.1021/acs.langmuir.1c01917.
3. Kabata, D.; Ryoki, A.; Kitamura, S.; Terao, K., *Macromolecules*, **2021**, *54*, 10723-10729.
4. Otsubo, M.; Terao, K., *Polym. J.* **2021**, *53*, 1481-1484.



論文リスト  
(2021 年分)



---

## Original Papers

---

- O-1** Copolymerizability Evaluation in Cationic Vinyl-Addition and Ring-Opening Copolymerization of Vinyl Ethers and Oxiranes: Effects of Bulkiness and the Number of Substituents Introduced into Oxiranes  
Kawamura, Y.; Hotta, D.; Kanazawa, A.; Aoshima, S.  
*Macromolecules* **2021**, *54*, 7460–7468.
- O-2** Relationship between Ionic Conductivity, Glass Transition Temperature, and Dielectric Constant in Poly(vinyl ether) Lithium Electrolytes  
Imbrogno, J.; Maruyama, K.; Rivers, F.; Baltzegar, J. R.; Zhang, Z.; Meyer, P. W.; Ganesan, V.; Aoshima, S.; Lynd, N. A.  
*ACS Macro Lett.* **2021**, *10*, 1002–1007.
- O-3** Living Cationic Ring-Opening Homo- and Copolymerization of Cyclohexene Oxide by “Dormant” Species Generation Using Cyclic Ethers as Lewis Basic Additives  
Inoue, M.; Kanazawa, A.; Aoshima, S.  
*Macromolecules* **2021**, *54*, 5124–5135.
- O-4** Unzipping and Scrambling Reaction-Induced Sequence Control of Copolymer Chains via Temperature Changes during Cationic Ring-Opening Copolymerization of Cyclic Acetals and Cyclic Esters  
Higuchi, M.; Kanazawa, A.; Aoshima, S.  
*J. Polym. Sci.* **2021**, *59*, 2730–2741.
- O-5** The “Solid-State” Ring-Opening Cationic Polymerization of 1,3,5-Trioxane: Frozen Polymerization for Suppression of Oligomer Formation and Synthesis of Ultrahigh Molecular Weight Polymers  
Suemitsu, C.; Kanazawa, A.; Aoshima, S.  
*Polym. Chem.* **2021**, *12*, 822–830.
- O-6** *tert*-Butyl Esters as Potential Reversible Chain Transfer Agents for Concurrent Cationic Vinyl-Addition and Ring-Opening Copolymerization of Vinyl Ethers and Oxiranes  
Hotta, D.; Kanazawa, A.; Aoshima, S.  
*Macromol. Rapid Commun.* **2021**, *42*, 2000479.

- O-7** Multifunctional Traceable Liposomes with Temperature-Triggered Drug Release and Neovasculature-Targeting Properties for Improved Cancer Chemotherapy  
Yuba, E.; Takashima, M.; Hayashi, T.; Kokuryo, D.; Aoki, I.; Harada, A.; Aoshima, S.; Krishnan, U. M.; Kono, K.  
*Mol. Pharmaceutics* **2021**, *18*, 3342–3351.
- O-8** Conformational Switch of Arylopeptide: Helix-Helix Transition Based on Side Chain Solvation  
Ishido, Y.; Kanbayashi, N.; Okamura, T.; Onitsuka, K.  
*Macromol. Rapid Commun.* **2021**, *42*, 2100250.
- O-9** Linear Viscoelasticity and Birefringence of Poly- $\gamma$ -Benzyl-*l*-Glutamate Solutions  
Inoue, T.; Furusawa, N.; Urakawa, O.  
*Macromolecules* **2021**, *54*, 11360–11371.
- O-10** Phase Equilibrium and Dielectric Relaxation in Mixture of 5CB with Dilute Dimethyl Phthalate: Effect of Coupling between Composition and Orientation Fluctuations on Molecular Dynamics in Isotropic One-Phase State  
Shimada, R.; Urakawa, O.; Inoue, T.; Watanabe, H.  
*Soft Matter*, **2021**, *17*, 6259–6272.
- O-11** Viscoelastic Relaxation of Polymerized Ionic Liquid and Lithium Salt Mixtures: Effect of Salt Concentration  
Yokokoji, A.; Kitayama, W.; Wichai, K.; Urakawa, O.; Matsumoto, A.; Vao-soongnern, V.; Inoue, T.  
*Polymers*, **2021**, *13*, 1772.
- O-12** Rheological Scaling of Ionic Liquid-Based Polyelectrolytes in the Semidilute Unentangled Regime from Low to High Salt Concentrations  
Matsumoto, A.; Yoshizawa, R.; Urakawa, O.; Inoue, T.; Shen, A. Q.  
*Macromolecules*, **2021**, *54*, 5648–5661.
- O-13** Rheological Behavior of Hydrogen Bonding Miscible Blend: High Molecular Weight Poly(2-vinyl pyridine) and Low Molecular Weight Poly(4-vinyl phenol)  
Urakawa, O.; Yasue, A.; Inoue, T.  
*Nihon Reoroji Gakkaishi*, **2021**, *49*, 155–162.
- O-14** Dynamics of Topological Network Formed by Movable Crosslinks: Effect of Sliding Motion on Dielectric and Viscoelastic Relaxation Behavior  
Kashiwagi, Y.; Urakawa, O.; Zhao, S.; Takashima, Y.; Harada, A.; Inoue, T.  
*Macromolecules*, **2021**, *54*, 3321–3333.

- O-15** Rheo-Optical Study on Viscoelastic Relaxation Modes of a Microgel Particle Suspension around the Liquid-Solid Transition Regime  
Li, S.; Urakawa,; Inoue, T.  
*Macromolecules*, **2021**, *54*, 3270–3280.
- O-16** The Macroscopic Shape of Assemblies Formed from Microparticles Based on Host–Guest Interaction Dependent on the Guest Content  
Itami, T.; Hashidzume, A.; Kamon, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A.  
*Sci. Rep.* **2021**, *11*, 6320.
- O-17** Synthesis of a New Polyanion Possessing Dense 1,2,3-Triazole Backbone  
Xu, L.; Kamon, Y.; Hashidzume, A.  
*Polymers* **2021**, *13*, 1614.
- O-18** Synthesis of Dense 1,2,3-Triazole Polymers Soluble in Common Organic Solvents  
Yamasaki, S.; Kamon, Y.; Xu, L.; Hashidzume, A.  
*Polymers* **2021**, *13*, 1627.
- O-19** Preparation and Activity of Ruthenium Catalyst based on  $\beta$ -Cyclodextrin for Ring-Opening Metathesis  
Yoshida, D.; Sinawang, G.; Osaki, M.; Yamaguchi, H.; Harada A.; Takashima, Y.  
*Tetrahedron Lett.* **2021**, *63*, 152712.
- O-20** Mechanical Properties with Respect to Water Content of Host-Guest Hydrogels  
Osaki, M.; Yonei, S.; Ueda, C.; Ikura, R.; Park, J.; Yamaguchi, H.; Harada, A.; Tanaka, M.; Takashima, Y.  
*Macromolecules*. **2021**, *54*, 8067–8076.
- O-21** Material Adhesion through Direct Covalent Bond Formation Assisted by Noncovalent Interactions  
Osaki, M.; Sekine, T.; Yamaguchi, H.; Takashima, Y.; Harada A.  
*ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, *3*, 2189–2196.
- O-22** Structural Basis of Enzyme Activity Regulation by the Propeptide of L-lysine  $\alpha$ -Oxidase Precursor from *Trichoderma viride*  
Kitagawa, M.; Ito, N.; Matsumoto, Y.; Saito, M.; Tamura, T.; Kusakabe, H.; Inagaki, K.; Imada, K.  
*J. Struct. Biol. X.* **2021**, *5*, 100044.

- O-23** Two Distinct Conformations in 34 FliF Subunits Generate Three Different Symmetries within the Flagellar MS-Ring  
Takekawa, N.; Kawamoto, A.; Sakuma, M.; Kato, T.; Kojima, S.; Kinoshita, M.; Minamino, T.; Namba, K.; Homma, M.; Imada, K.  
*mBio*. **2021**, *12*, e03199–20.
- O-24** A New L-arginine Oxidase Engineered from L-Glutamate Oxidase  
Yano, Y.; Matsuo, S.; Ito, N.; Tamura, T.; Kusakabe, H.; Inagaki, K.; Imada, K.  
*Protein Sci*. **2021**, *30*, 1044–1055.
- O-25** The FlhA Linker Mediates Flagellar Protein Export Switching During Flagellar Assembly  
Inoue, Y.; Kinoshita, M.; Kida, M.; Takekawa, N.; Namba, K.; Imada, K.; Minamino, T.  
*Commun Biol*. **2021**, *4*, 646.
- O-26** A Slight Bending of an  $\alpha$ -Helix in FliM Creates a Counterclockwise-Locked Structure of the Flagellar Motor in *Vibrio*  
Takekawa, N.; Nishikino, T.; Yamashita, T.; Hori, K.; Onoue, Y.; Ihara, K.; Kojima, S.; Homma, M.; Imada, K.  
*J. Biochem*. **2021**, *170*, 531–538.
- O-27** Native Flagellar MS Ring is Formed by 34 Subunits with 23-fold and 11-fold Subsymmetries  
Kawamoto, A.; Miyata, T.; Makino, F.; Kinoshita, M.; Minamino, T.; Imada, K.; Kato, T.; Namba, K.  
*Nat Commun*. **2021**, *12*, 4223.
- O-28** ZomB is Essential for Chemotaxis of *Vibrio alginolyticus* by the Rotational Direction Control of the Polar Flagellar Motor  
Takekawa, N.; Nishikino, T.; Hori, K.; Kojima, S.; Imada, K.; Homma, M.  
*Genes Cells*. **2021**, *26*, 927–937.
- O-29** Structure of the Bacterial Flagellar Hook Cap Provides Insights into a Hook Assembly Mechanism  
Matsunami, H.; Yoon, Y. H.; Imada, K.; Namba, K.; Samatey, F. A.  
*Commun Biol*. **2021**, *4*, 1291.
- O-30** Cuticular Lipid Topology on Insect Body Surfaces Studied by Synchrotron Radiation FTIR ATR Microspectroscopy  
Kaneko, F.; Katagiri, C.; Nagashima, K.; Sazaki, G.; Ikemoto, Y.  
*J. Phys. Chem. B* **2021**, *125*, 9757–9767.

- O-31** First In Situ X-ray Scattering Measurements of Insect Body Surface Lipids: American Cockroach  
Kaneko, F.; Katagiri, C.; Nagashima, K.; Sazaki, G.  
*J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 1969–1972.
- O-32** Light Scattering and Absorption Complementarities to Neutron Scattering: In Situ FTIR and DLS Techniques at the High-Intensity and Extended Q-Range SANS Diffractometer KWS-2  
Balacescu, L.; Brandl, G.; Kaneko, F.; Schrader, T. E.; Radulescu, A.  
*Applied Sciences* **2021**, *11*, 5135.
- O-33** Polarized FTIR ATR Spectroscopic Study on the Structure of Chocolate: Influence of Mold on Fat Crystalline Structures  
Kaneko, F.; Oonishi, K.; Uehara, H.; Hondo, H.  
*Cryst. Growth Des.* **2021**, *21*, 3290–3298.
- O-34** Application of Simultaneous Measurement System Combining Wide Q- Range Small-Angle Neutron Scattering and Polarized Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Cocrystal of Syndiotactic Polystyrene with Methyl Benzoate  
Kaneko, F.; Radulescu, A.; Iwase, H.; Takata, S.; Nishiura, M.; Hou, Z.  
*JPS Conf. Proc.* **2021**, *33*, 011076
- O-35** Hydrogen permeation under high pressure conditions and the destruction of exposed polyethylene-property of polymeric materials for high-pressure hydrogen devices (2)  
Fujiwara, H., Ono, H., Ohyama, K., Kasai, M., Kaneko, F., Nishimura, S.  
*Int. J. Hydrog. Energy* **2021**, *46*, 11832–11848
- O-36** 光音響効果を用いた実験教材の開発:一縦列配置によるエネルギー収支の考察  
福原 朗子, 山中 靖弘, 金子 文俊  
*工学教育* **2021**, *69*, 32–37
- O-37** Quasielastic Neutron Scattering Study on Polymorphism of Glycerol Deuterated Triacylglycerols: Comparison with Saturated, Trans-unsaturated and Cis-unsaturated Triacylglycerols  
Takechi, C.; Kawaguchi, T.; Kaneko, F.; Yamamuro, O.  
*Chem. Lett.* **2021**, *50*, 435–438.
- O-38** Transition from the Random Coil to the Flower Necklace of a Hydrophobically Modified Pullulan in Aqueous Solution by Changing the Degree of Substitution  
Yang, J.; Sato, T.  
*Polymer* **2021**, *214*, 123346.

- O-39** Characterization of the Micelle Formed by a Hydrophobically Modified Pullulan in Aqueous Solution: Size Exclusion Chromatography  
Yang, J.; Sato, T.  
*Polymers* **2021**, *13*, 1237.
- O-40** Partition of Block Copolymers in Phase-Separating Polymer Solutions  
Asano, I.; Sato, T.  
*Langmuir* **2021**, *37*, 6268–6277.
- O-41** Liquid-liquid phase separation and self-assembly of a lysine derivative Fmoc-L-lysine in water-DMSO mixtures  
Narang, N.; Sato, T.  
*Polym. J.* **2021**, *53*, 1413–1424.
- O-42** Kinetics of the Complex Formation of Silica Nanoparticles with Collagen  
Otsubo, M.; Terao, K.  
*Polym. J.* **2021**, *53*, 1481–1484.
- O-43** Chain Alignment of a Rigid Ring Polymer in the Lyotropic Liquid Crystal Phase: Cyclic Amylose Tris(n-butylcarbamate) in Tetrahydrofuran and Ethyl Lactate  
Kabata, D.; Ryoki, A.; Kitamura, S.; Terao, K.  
*Macromolecules* **2021**, *54*, 10723–10729.

---

## Review Articles

---

- R-1** Strain-Induced Birefringence of Amorphous Polymers and Molecular Design of Optical Polymers  
Inoue, T.  
*ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, *3*, 2264–2273.
- R-2** Supramolecular Polymers and Materials Formed by Host-Guest Interactions  
Harada, A.; Takashima, Y.; Hashidzume, A.; Yamaguchi, H.  
*Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, *94*, 2381–2389.
- R-3** Precise Synthesis of Polyrotaxane and Preparation of Supramolecular Materials Based on its Mobility  
Kobayashi, Y.  
*Polym. J.*, **2021**, *53*, 505–513.
- R-4** 炭化水素は昆虫の体表をどのように覆って、何をしているか  
片桐千仞; 金子文俊; 長嶋 剣; 佐崎元  
*低温生物工学会誌* **2021**, *67*, 23–29.

---

## Books

---

- B-1** 高分子粘弾性の基本と典型的な粘弾性挙動 (分担執筆)  
浦川 理  
*動的粘弾性測定とそのデータ解釈事例* pp. 83–95, 技術情報協会 (2021).
- B-2** 両親媒性高分子の相挙動 (分担執筆)  
橋爪 章仁  
*化学便覧 基礎編 改訂6版*, pp. 35–37, 日本化学会編, 丸善 (2021).
- B-3** 動的光散乱法を用いた高分子溶液の構造、物性評価 (分担執筆)  
寺尾 憲  
*動的粘弾性測定とそのデータ解釈事例*, pp. 118–126, 技術情報協会 (2021).

---

## Miscellaneous Publications

---

- M-1** The "Solid-State" Cationic Ring-Opening Polymerization of 1,3,5-Trioxane  
Suemitsu, C.; Kanazawa, A.; Aoshima, S.  
*高分子 (Hot Topics)* **2021**, *70*, 491.
- M-2** 境遇に感謝  
金澤 有紘  
*高分子 (先輩からのメッセージ –仕事と私事–)* **2021**, *70*, 662.
- M-3** ニューノーマル  
山口 浩靖  
*日本化学会 生体機能関連化学部会 Newsletter*, **2021**, *36*, 2-3.
- M-4** 硫黄含有化合物及び高分子材料  
小林 裕一郎、山岸 佑輝、堀口 顕義、北野 大輝、山口 浩靖  
特願 2021-080034 (出願日 : 2021 年 5 月 10 日)





# 博士・修士論文題目と 修了者の進路

### 修士論文題目（令和3年度修了者）

学生氏名	指導教員	論文題目
東 淳一	青島 貞人	酢酸ビニルとジオキサノンあるいは環状アセタールのカチオン共重合：交差生長を伴う、非単独カチオン重合性モノマーの共重合
阿部 晟大	佐藤 尚弘	星形ポリ ( <i>N</i> -イソプロピルアクリルアミド) の水溶液中における分子形態の温度変化
植田 千晴	高島 義徳	超分子ヒドロゲルの含水率に依存する可逆性架橋の挙動と力学特性への影響
梅基 幹也	青島 貞人	オクタデシルビニルエーテルを用いた種々の温度応答性ポリマーの精密合成および有機溶媒中における特異的ゲル化挙動の発現
梶本 晃太	高島 義徳	可動性架橋点を有する導電性カーボンブラック複合材料の作製とその物性評価
河野 圭汰	中川 敦史	X 線結晶構造解析における <i>ab initio</i> 位相決定法の適用
小島 嶺	今田 勝巳	<i>Porphyromonas gingivalis</i> の線毛蛋白質の構造解析
小林 知仁	佐藤 尚弘	高度分岐環状デキストリン誘導体水溶液の相分離挙動と複合体形成能
坂岡 伸哉	今田 勝巳	細菌べん毛 Class3 蛋白質の輸送解析
杉森 建哉	井上 正志	マイクロレオロジーによる線形粘弾性測定の信頼性
田中 健志	佐藤 尚弘	球状タンパク質水溶液の pH 変化による液-液相分離
出口 菜々子	橋爪 章仁	マイクロ波照射下における選択的ホルモース反応
奈良 友貴	青島 貞人	ビニルエーテルあるいはスチレン類と共役アルデヒドのカチオン交互共重合：分子量/配列/末端が制御された分解性ポリマーの精密合成
西尾 美穂	鬼塚 清孝	末端にアントラセン誘導体を有するらせん状 $\pi$ スタック型ポリ (キノリレン-2,3-メチレン) の合成とエネルギー移動
秦 涼佑	青島 貞人	1,3-ジオキサ-2-シラシクロアルカンとビニルモノマー, カルボニルモノマーとの三元カチオン共重合：選択的分解性主鎖をもつ共重合体の合成

松田 茉美	高島 義徳	ゼラチン修飾超分子ヒドロゲルの開発と細胞形態の動的制御
三浦 淳嗣	橋爪 章仁	段階的銅 (I) 触媒アジド-アルキン環化付加による立体規則性均一オリゴマーの合成
道本 優	栗栖 源嗣	ダイナクチン p150 <sup>Glued</sup> と微小管との複合体に関する構造研究
柳下 薫	佐藤 尚弘	水中油滴型乳液中における高級アルコール-界面活性剤混合物のコロイド分散状態
矢野 達就	今田 勝巳	べん毛輸送 ATPase 複合体の構造変化と作動機構の研究
山岸 佑輝	山口 浩靖	直鎖硫黄の両末端に非共有結合部位を導入した化合物からなる超分子硫黄ポリマーの作製
山下 俊貴	今田 勝巳	細菌べん毛モーター固定子の回転計測を目指した実験系の構築
山本 凌雅	鬼塚 清孝	アルキルイソシアニドとアレンを有する二官能性モノマーの環化共重合
横小路 ありさ	井上 正志	十字型マイクロ流路を用いた高分子電解質水溶液の伸長レオロジー
吉澤 僚太	井上 正志	水晶振動子マイクロバランス法による高分子溶液の高周波粘性率評価
Kamonthira Wichai	井上 正志	Ionic Conductivity and Mechanical Properties of Lithium Salt-Doped Polymerized Ionic Liquid Electrolytes

以上26名

博士論文題目（令和3年度修了者）

学生氏名	指導教員	論文題目
浅野 到	佐藤 尚弘	Distribution and Stabilizing Effect of Block Copolymers in Oil-in-Oil Emulsions (油中油乳液中におけるブロックコポリマーの分布と乳化安定性)
Nikesh Narang	佐藤 尚弘	Self-Assembly and Liquid-Liquid Phase Separation of Lysine Derivatives in Solution (溶液中におけるリジン誘導体の自己組織化と液-液相分離)
以倉 峻平	高島 義徳	Design of Polymeric Materials with Movable Cross-Links and Their Characterization (可動性架橋を有する高分子材料の設計とその特性評価)
韓 佳運	佐藤 尚弘	Phase Separation Behavior of Aqueous Solutions of Thermoresponsive Polymers (感熱応答性高分子水溶液の相分離挙動)
友藤 優	佐藤 尚弘	The Conformational Transformation of Multi-Stranded Helical Polysaccharides and Complexation with Nanoparticles in Aqueous Media (水溶液中における多重らせん多糖のコンフォメーション変化およびナノ粒子との複合体形成挙動)
林 恵佑	青島 貞人	Controlled and Alternating Cationic Copolymerization of <i>o</i> -Phthalaldehyde with Vinyl Monomers: Elucidation of the Exceptional Copolymerizability and Strategy for the Polymerization of Sterically Hindered Monomers ( <i>o</i> -フタルアルデヒドとビニルモノマーの制御・交互カチオン共重合：特異な共重合性の解明およびかさ高いモノマーの重合に向けた戦略)
丸山 和也	青島 貞人	Strategic Design of Cyclic Acetals for Living Cationic Copolymerization with Vinyl Monomers and Sequence-Controlled Polymer Synthesis (ビニルモノマーとのリビングカチオン共重合および配列制御ポリマー合成のための環状アセタールの戦略的設計)
山田 兼三	佐藤 尚弘	Colloidal Dispersion States in Oil-in-Water Emulsions Stabilized by Lecithin (レシチンによって安定化された水中油滴型乳液中のコロイド分散状態)

以上8名

## 令和3年度博士前期・後期課程修了者進路

### <博士前期課程>

就職（株式会社は省略）

アイナン産業  
倉敷繊維加工  
昭和電工  
住友電工  
ダイキン  
DIC  
東ソー  
日本オラクル  
パナソニック  
三菱ケミカル

気象庁  
京セラドキュメントソリューションズ  
住友ゴム  
東亜合成  
タカラバイオ  
ちふれホールディングス  
日油  
日本触媒  
ブリヂストン

### <博士後期課程>

就職（株式会社は省略）

大阪大学理学研究科  
日本ペイント  
三菱ケミカル

JSR  
マイクロンメモリジャパン合同会社  
横浜ゴム

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 2021

---

令和4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

---