

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20550104

研究課題名(和文) 光学活性熱応答性高分子を固定化した活性炭素繊維細孔反応場  
における水中電解反応研究課題名(英文) Electrochemical reactions in aqueous media by utilizing the activated carbon  
fiber porous reaction field modified with optically active thermoresponsive polymers

研究代表者

石船 学 (ISHIFUNE MANABU)

近畿大学・理工学部・准教授

研究者番号：40268462

研究成果の概要(和文)：温度上昇により水中で疎水的な環境を生み出す熱応答性高分子に、アミノ酸由来の光学活性部位を導入し、立体選択的な有機化合物の捕集ならびに水中での環境調和型有機反応を可能とする新規機能性高分子の合成に成功した。さらに、これらの高分子を炭素材料に固定化する手法を確立し、その表面状態を詳細に確認するとともに、水中での有機反応を実施し、機能性電極としての特性を評価したところ、表面に導入した熱応答性高分子の温度変化に伴う相転移現象に対応した電解反応のスイッチング現象を示唆する結果を得た。

研究成果の概要(英文)：Optically active thermoresponsive polymers have been newly synthesized by polymerization of amino acid-derived acrylamide type monomers. The resulting polymers have successfully applied for the stereoselective encapsulation of organic molecules and environmental benign organic reactions. Moreover the thermoresponsive polymers have been fixed on the carbon-based materials by using living radical polymerization technique. The resulting functionalized carbon-based composites have been characterized in detail and used as functional electrodes in several electrochemical model reactions in aqueous media. Preliminary results indicating the switching phenomena of the electron transfer on the electrode were also obtained.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：有機化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード：炭素材料、熱応答性高分子、光学活性高分子、水溶媒、グラフト重合、修飾電極

## 1. 研究開始当初の背景

ポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)をはじめとする下部臨界共溶温度(LCST)を有する高分子は、ドラッグデリバリーシステムへの応用面、ならびに、その特異な分子認識能から注目を集めている。さらに、最近、不斉中心を有するものを含め新たな熱応答性高分子の合成も報告

されているが、報告者らは、プロリノール側鎖を有するアクリルアミド系ポリマーを合成し、これがLCSTを示すことを見出し、その不斉反応場を利用した水中有機合成について検討を開始していた。一方、炭素繊維の表面改質についての報告者らによる継続的な研究の結果、炭素繊維を陽極に用い、適切な電解液に通電を

行うことにより、陽極として用いた炭素繊維上に、水酸基が効率的に導入されることを明らかにし、さらに、電極酸化ならびに電極還元反応を組み合わせた、炭素繊維機能性表面の構築法を開発していた。これらの研究基盤を背景に、光学活性熱応答性高分子がその相転移現象とともに出現させる疎水場を、炭素材料表面に出現させ、反応場として利用することを着想した。

## 2. 研究の目的

本研究では、下部臨界共溶温度 (LCST) を持ち、かつ、不斉中心を有する熱応答性高分子を合成し、これを、炭素材料に固定化する手法を確立するとともに、得られた熱応答性高分子修飾炭素電極を用い、水溶液中、カルボニル化合物の電解還元をモデル反応に、温度変化にともなう熱応答性高分子反応場のダイナミクスが、電子移動効率および生成物選択性に及ぼす影響を精査する

LCST を有する高分子は、LCST 近傍で、水分子を取り込みながら収縮し、ダイナミックな反応場の変化が出現する。このような反応場を、炭素電極上に配置することで、(1) 電極界面における吸着、(2) 電気二重層における急激な電位勾配、(3) 温度制御に基づく高分子鎖のダイナミクスによる反応場の疎水性-親水性のスイッチングといった要素が、電子移動反応に及ぼす複合的な効果を明らかにする。さらに、水中で出現する疎水的な高分子反応場に不斉環境を導入することで、水溶液中での不斉合成への可能性も模索する。また、本反応系は、熱応答性高分子による基質分子の捕集-濃縮-反応-生成物の解放という一連の過程を、温度制御と電気化学的反応因子の制御で行うもので、水溶液中での環境調和型有機合成の観点からも実用可能性を検討する。

## 3. 研究の方法

電気化学的手法による炭素材料の表面改質および化学修飾に関する報告者独自の研究成果を基盤として、炭素材料の電解酸化表面改質ならびに電解還元化学修飾に関する基礎データの収集するとともに、活性炭素繊維表面上へのポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)など下部臨界共溶温度 (LCST) を有する高分子の電解グラフト条件を確立する。あわせて、アミノアルコール側鎖を有する光学活性熱応答高分子合成とそれらのグラフト化についても検討する。さらに、調製した熱応答性高分子修飾炭素電極を用い、高分子反応場の温度制御によるダイナミクスが、電子移動反応の効率ならびに生成物選択性に及ぼす効果を精査する。

### (1) 熱応答性高分子修飾炭素材料の調製および表面分析測定・電解反応

グラファイトならびに炭素繊維を陽極に用い、電解重合性の添加剤存在下、過塩素酸テトラブチルアンモニウムを支持電解質として、アセトニトリル溶媒中、*N*-イソプロピルアクリルアミドによる電解グラフト化を行う。高分子の固定化について、赤外分光法およびX線光電子分析により評価しながら、電流値、電気量、電極間距離、モノマー濃度等について、最適値を決定する。

### (2) 光学活性熱応答性高分子の調製とその疎水場の評価

各種アミノ酸を光学活性源として、光学活性アクリルアミド系熱応答性高分子を新たに合成する。それらの水溶液における相転移現象を精査し、高分子疎水場の性質を明らかにするとともに、立体選択的な有機化合物の捕集 (光学分割) や、これらを反応場としてモデル反応を実施する。

### (3) 反応点を導入した光学活性熱応答性高分子の炭素上への固定化手法の確立

光学活性点ならびに反応点を導入した熱応答性高分子をグラフトした炭素材料を調製する。炭素材料の種類については、グラファイト、PAN系炭素繊維について、すでに検討済みであるが、活性炭素についても具体的な検討を開始する。また、グラフト手法に、RAFT法、ATRP法など近年注目を集めているリビングラジカル手法を採用し、この重合手法の特徴を生かし、導入する高分子の配列・分子量が熱応答性に与える効果についても精査する。

### (4) 熱応答性高分子修飾炭素電極の電気化学特性評価

熱応答性高分子修飾炭素電極を作用極とし、ベンゾキノンなど可逆な酸化還元波を与える標準化合物について、サイクリックボルタメトリーを測定する。電位窓の範囲を未処理の炭素電極と比較するとともに、電極への基質の吸着の変化に基づく酸化還元波の変化を調べる。

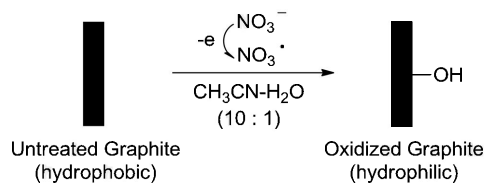
## 4. 研究成果

### (1) 熱応答性高分子固定化界面の構築

熱応答性高分子水溶液において、その相転移にともなう疎水場の形成と有機基質の取り込み、ならびに、これを反応場とするいくつかの反応の促進効果に関する端緒的な結果を基盤に、この高分子反応場固定化界面の構築方法を検討した。熱応答性高分子を固定化する担体としては、将来的に、界面電子移動反応を展開することを意図して、導電性担体としてグラファイトを選択した。

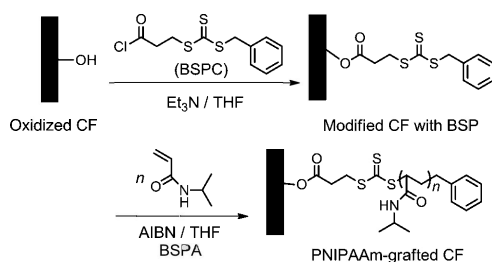
グラファイト上に機能性分子を修飾するためには、その手がかりとなる官能基を表面

に導入する必要がある。報告者らは、炭素材を陽極に用い、硝酸アニオンの陽極酸化によって発生する硝酸ラジカルを酸化剤とし陽極自身を表面酸化する手法を見出し、グラファイト上に、効率よくフェノール性の水酸基が導入されることを確認した (Scheme 1)。



Scheme 1

次に、陽極酸化処理により導入された水酸基を手がかりに、グラファイトに対して、3-(benzylsulfanylthiocarbonylsulfanyl)propanoyl chloride (BSPC) を、triethylamine 存在下、THF 中で作用させ、BSP 修飾グラファイトを調製した。この BSP 基は、近年、リビング性を有するラジカル重合法として報告されている Reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) 重合法の開始点として働くことから、これを用いた NIPAAm のグラフト重合を試みた (Scheme 2)。重合開始剤には AIBN を用い、反応効率を上げるために 3-(benzylsulfanylthiocarbonylsulfanyl)propionic acid (BSPA) を添加した。



Scheme 2

XPS により定性分析を行った結果、BSP 基修飾グラファイトでは、C 1s スペクトルにおいて、陽極酸化グラファイトで大きく見られていたフェノール性水酸基置換に由来する 286.8 eV のピーク強度が減少し、S 2p スペクトルにおいて、163.7 eV に BSP 基に基づくピークが新たに観測された。さらに、PNIPAAm グラフトグラファイトでは、N 1s スペクトルにおいて、399.8 eV に、アミド基に由来するピークが確認され (Figure 1)、PNIPAAm のグラフト化が進行していることが示唆された。RAFT 法の特徴として、固定化された PNIPAAm の分子量と、重合溶液中から回収される PNIPAAm のそれとがほぼ一致することから、PNIPAAm の導入量ならびに分子量情報については、重合時にバルク溶液中から回収された PNIPAAm から見積もることができる。

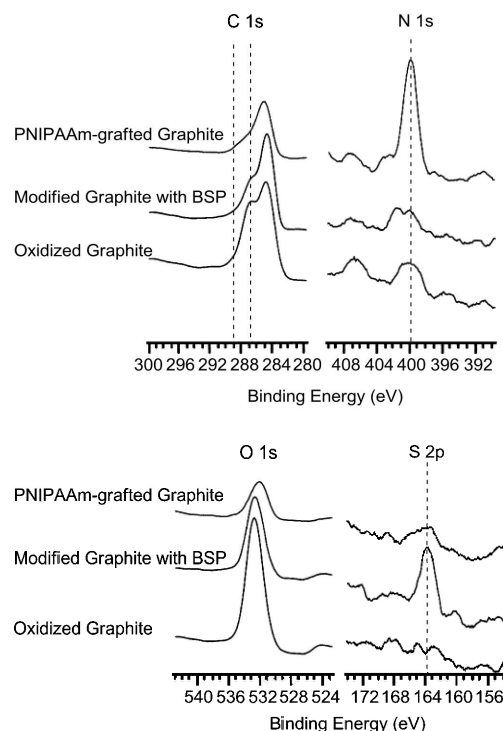


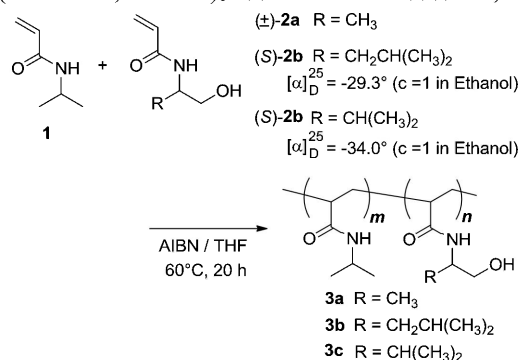
Figure 1. XPS analyses of PNIPAAm-grafted graphite.

## (2) アミノアルコール由来の側鎖を有するアクリルアミド系熱応答性高分子の合成と評価

不斉中心を導入した熱応答性高分子の調製に先立ち、まず、ラセミ体のアミノアルコール部位を有するアクリルアミドモノマーとして、DL-alaninol から *N*-(2-hydroxyisopropyl)acrylamide (HIPAAm) (2a) を調製し、*N*-isopropylacrylamide (NIPAAm) (1) とのラジカル共重合を行った (Scheme 3)。得られた poly(NIPAAm-*co*-HIPAAm) (3a) のモノマーユニット比は、仕込み量とほぼ等しくなり、NIPAAm 1 の単独重合体と比較して、かなりの高分子量体が得られる傾向が見られた。また、LCST は、高分子水溶液を 1.0°C/min の昇温速度で加熱し、UV-vis スペクトルを用い、500 nm における透過率を測定することにより、透過率 50%時の温度をもって決定した。その結果、HIPAAm (2a) の単独重合では、LCST が観測されなかったが、NIPAAm (1) との共重合体においては、LCST が観測され、HIPAAm ユニットの比率が上がるにしたがって、LCST は、34°C から 51°C まで上昇した。PNIPAAm では重量平均分子量の増加にともない、LCST が低下する傾向のあることが報告されており、今回の共重合体においても、分子量制御により、LCST を変化させることができる可能性はある。

次に、(*S*)-leucinol および (*S*)-valinol と acryloyl chloride との反応により、光学活性アミノアルコール部位を有するアクリルアミ

ドモノマー**2b**, **2c** を調製し、それぞれ、NIPAAm (**1**) とのラジカル共重合を行った (Scheme 1, Table 1)。得られた共重合体 **3b**, **3c**



Scheme 3

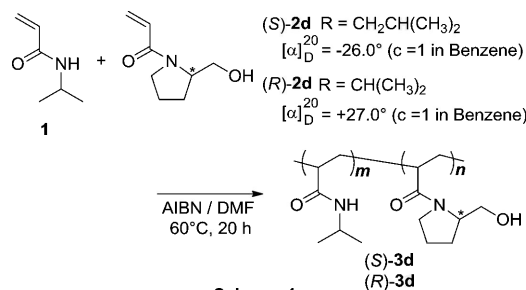
の分子量には、ばらつきが見られるが、光学活性は維持され、興味深いことに、側鎖のアミノアルコールの旋光度が(-)であるのに対して、共重合体の旋光度は(+)を示した。LCST については、NIPAAm (**1**) との共重合体において、16-29°C の間でそれぞれ観測されたが、HIPAAm (**2a**) の場合と異なり、すべて、PNIPAAm の LCST よりも低温となった。

Table 1. Properties of poly(NIPAAm-co-N-acryloyl-(S)-aminoalcohol)s **3b**, **3c**

entry	monomer units ratio <sup>a</sup> <i>m</i> : <i>n</i>	$\overline{Mn}^b$	$\overline{Mw} / \overline{Mn}^b$	optical rotations <sup>c</sup>	LCST, °C
1	<b>3b</b> 0 : 100	— <sup>d</sup>	— <sup>d</sup>	8.48°	—
2	<b>3b</b> 75 : 25	1623	2.24	1.42°	16
3	<b>3b</b> 89 : 11	2017	2.00	0.60°	23
4	<b>3c</b> 0 : 100	— <sup>d</sup>	— <sup>d</sup>	15.51°	—
5	<b>3c</b> 69 : 31	— <sup>d</sup>	— <sup>d</sup>	2.81°	21
6	<b>3c</b> 90 : 10	830	2.97	1.38°	29

Polymerization conditions : Solvent, DMF (Entry 1), THF (Entry 2-6); Total Volume, 20-30 mL; Polymn. Temp., 60°C; Polymn. Time, 20 h; Initiator, AIBN (1 mol%). <sup>a</sup>Determined by integrated intensity of <sup>1</sup>H NMR. <sup>b</sup>Estimated by GPC (based on polystyrene standard). <sup>c</sup>Measurement conditions: Solvent, Ethanol; Concentration, 1.0%; Temperature, 25°C. <sup>d</sup>over exclusion limit.

さらに、(S)-および(R)-prolinol を光学活性源に、アクリルアミドモノマー (S)-**2d**, (R)-**2d** を調製し、同様に NIPAAm (**1**) との共重合を行った (Scheme 4)。その結果、poly(acryloyl-N-aminoalcohol)s **3a-c** とは異なり、モノマー**2d** の単独重合体においても、(S)/(R)体ともに 55°C に LCST が観測された。また、NIPAAm との共重合体においては、N-acryloylprolinol ユニットの増大にともない、



Scheme 4

LCST は高くなり、poly(NIPAAm-co-HIPAAm) (**3a**) と同様の傾向を示した (Figure 2)。poly(NIPAAm-co-N-acryloylprolinol) (**3d**) の旋光度に関しては、(S)体、(R)体ともに、モノマーの旋光性を反映しており、N-acryloylprolinol ユニットの増大にともない、旋光度の絶対値は大きくなった。

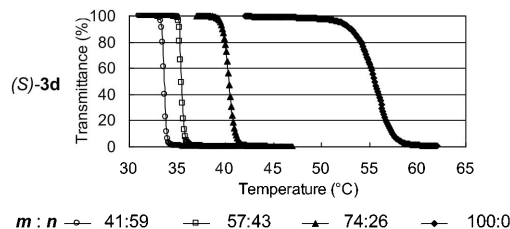


Figure 2. Thermoresponsivity of poly(NIPAAm-co-acryloylprolinol)s (**3d**).

以上の実施例から、光学活性な側鎖を有する熱応答性高分子の合成に対して、アミノアルコール部位を有するアクリルアミドモノマーと NIPAAm との共重合が簡便で有効な手法であることが示され、また、アミノアルコール部位の種類およびその含有率により、LCST が室温以下から 50°C 程度まで変化することが確認された。

塩基で触媒される反応への応用を想定して、pH の高い水溶液中での poly(NIPAAm-co-N-acryloylprolinol) ((S)-**3d**) (*m* : *n* = 58 : 42) の熱応答性を観測した (Figure 3)。pH 8 以上では、全体として、LCST は、1-5°C 低下し、pH 10 付近で最も低くなったが、よりアルカリ性では、再び 33°C 付近まで上昇した。他の共重合体の熱応答性について、pH 依存性を確認する必要があるが、アルカリ性水溶液中でも、熱応答性を示す高分子が確認されたことは、これを反応場とする反応の適用範囲を拡大する意味で有用な情報であり、塩基で触媒される Aldol 反応のような C-C 結合形成反応への応用が期待される。

100  
80  
60  
40  
20  
0

Figure 3. The pH dependence of thermoresponsivity of **3d** (*m* : *n* = 58 : 42).

(3) 熱応答性高分子疎水場への有機化合物の取り込み挙動

上述したように、熱応答性高分子は凝集する際、水分子が排出され、その構造内は比較的疎水な環境となる。そこで、水溶性の異なるいくつかの有機化合物について、それらの取り込み挙動について検証を行った。PNIPAAm ( $\overline{Mn} = 7390$ ,  $\overline{Mw} / \overline{Mn} = 1.23$ ) 水溶

液中に、20°C で有機基質を加え、40°C の恒温槽中に移し、30 分静置した後、すばやく濾過することで、凝集した高分子相と水相に分離した。それぞれをクロロホルムで抽出することにより有機基質を回収し、その分配比を確認した (Table 2)。Phenol については、PNIPAAm 中から 74% が回収され、水溶液中からの濃縮効果が顕著に観察された。また、LCST 以上の温度で、PNIPAAm が凝集してから phenol を加えた場合では、PNIPAAm 相からの回収率は 7% となり、phenol が凝集した

**Table 2.** Concentration of organic substrates into the hydrophobic field generated by PNIPAAm in water at LCST.

entry	substrates (solubility in water)	recovered substrates, %	
		from PNIPAAm <sup>a</sup>	from water
1	phenol (67 g/L)	74	21
2	benzyl alcohol (40 g/L)	24	44
3	benzaldehyde (2.9 g/L)	41	16
4	benzyl bromide ( — )	25	23
5	2-methyl-1,4-benzoquinone (slightly soluble)	74	— <sup>a</sup>
6	cyclohexanone (50 g/L)	9	51
7	1-pentanol (27 g/L)	— <sup>b</sup>	— <sup>b</sup>
8	2,5-hexanedione ( — )	7	64

Conditions: Solvent, Water; Total Volume, 20 mL; Charged PNIPAAm, 0.3 mol/L; Charged Substrate, 2.0 mmol; Temp., 40°C; Experimental Time, 30 min.

<sup>a</sup>PNIPAAm ( $M_n=7390$ ;  $M_w/M_n=1.23$ ) was prepared by a radical polymerization using AIBN. <sup>b</sup>The quinone was not extracted.

<sup>c</sup>Precipitation of PNIPAAm was induced by adding 1-pentanol.

高分子の表面に付着しているのではなく、凝集する際に取り込まれていることを示している。この濃縮効果について、PNIPAAm が凝集した際の体積を、水溶液全体の体積変化の測定と、熱膨張による効果を補正するための対照実験から見積もり、基質が PNIPAAm 水溶液中に分散した状態と、凝集した PNIPAAm 内に取り込まれた状態での濃度をそれぞれ求めた。その結果、Phenol の濃度は、LCST 以下で溶解した状態では 0.098 mol/L なのに対して、LCST 以上で凝集した PNIPAAm の体積を基準にすれば 2.5 mol/L となり、約 25 倍の濃縮効果に相当することが明らかとなった。次に、phenol と同等の水溶性 (数十 g/L) を示す他の有機化合物について見ると、濃縮効果は観察されず、バルクの水中からの回収率が高くなった (Table 2, entries 2, 6)。一方、より水溶性の低い benzaldehyde (entry 3)、2-methyl-1,4-benzoquinone (entry 5) では明らかな濃縮効果が認められた。このように PNIPAAm の凝集によって出現する疎水場へ取り込まれる化合物については、単にその水溶性の高低だけでなく、ベンゼン骨格や酸性プロトンの存在などの化学構造的要因も密接に関係していると考えられる。

続いて、疎水場形成に基づく有機化合物の取り込みに加え、高分子の提供する不斉環境が、基質の立体選択的な取り込みを可能にする

かどうか、poly(NIPAAm-co-N-acryloylprolinol) ((S)-3d) を用いて、予備的な検討を開始した。(+)-Citronellol、(+)-camphor、(+)-camphorsulfonic acid 等について、LCST 以上の温度で、高分子中から回収された基質と、バルク水溶液中から回収された基質のそれぞれの旋光度を測定した (Table 3)。その結果、citronellol について、(+)-体が高分子中に優勢に取り込まれる傾向が確認された (entry 3)。使用した高分子(S)-3d は、(-)の旋光性を示していることから、この残留による影響は考えられない。

**Table 3.** Concentration of chiral substrates into the asymmetric hydrophobic field generated by (S)-3d in water at LCST.

entry	polymer	substrates	recovered substrates, % (optical rotations <sup>b</sup> )	
			from polymers	from water
1	PNIPAAm	(+)-Citronellol [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> <sup>25</sup> 3.74° (c = 1 in EtOH)	22 (+0.27°)	62 (+0.68°)
2		(+)-Citronellol	27 (-0.11°)	25 (-0.11°)
3		(+)-Citronellol	83 (+2.36°)	8 (-0.67° <sup>d</sup> )
4		(+)-Citronellol	48 (+0.06°)	30 (-0.67°)
5	(S)-3d <sup>a</sup>	(+)-Camphor [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> <sup>25</sup> 44° (c = 10 in EtOH)	11 (-0.37°)	64 (-0.41°)
6		(+)-Camphor-sulfonic acid [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> <sup>25</sup> 20° (c = 2 in H <sub>2</sub> O)	0 ( — )	100 ( — )

Conditions: Solvent, Water; Total Volume, 10-20 mL; Polymer, 0.2 mol/L; Substrate, 0.1 mol/L; NaF, 0.1 mol/L; Temperature, 60 °C; Time, 1 h.

<sup>a</sup>m : n =

59 : 41; LCST, 34 °C; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> -30° (c = 1 in H<sub>2</sub>O) (entries 3, 4)

58 : 42; LCST, 29 °C; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> -28° (c = 1 in H<sub>2</sub>O) (entries 5, 6)

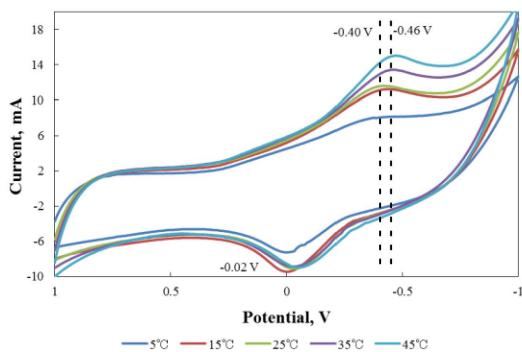
<sup>b</sup>Solvent, Ethanol; Temperature, 25 °C;

Concentration, 1.0% (<sup>c</sup>0.5%, <sup>d</sup>0.1%).

#### (4) 1,4-Benzoquinone の酸化還元過程における Poly(NIPAAm-co-HIPAAm)-grafted Graphite の電極効果

次に、作用極に、NIPAAm と HIPAAm との共重合体を RAFT 法でグラファイト上に固定化した Poly(NIPAAm-co-HIPAAm)-grafted Graphite を用いて、1,4-Benzoquinone の酸化還元応答を確認した。その結果、25°C から 35°C において、固定化前では観測されなかった -0.40 V (25°C) から -0.46 V (35°C) へのネガティブシフトが観測された (Figure 4)。基質の取り込まれる環境が変化することで、ピーク電位がシフトする傾向が確認されており、NIPAAm と親水的な HIPAAm との共重合体では、NIPAAm 単独と比べると、その疎水場の環境が異なると考えられる。25°C から 35°C に昇温した場合に見られたネガティブシフトは、HIPAAm と共重合したことによる疎水場の変化に対応した現象であることが示唆される。また、グラフト重合時の残渣からグラフトされた Poly(NIPAAm-co-HIPAAm) を

間接的に評価した結果では、親水的な HIPAAm と共重合しているため、LCST は 42°C で観測されており、PNIPAAm-BSP-grafted Graphite において、取り込み挙動が観測された温度 (25°C) と比較すると、Poly(NIPAAm-co-HIPAAm)-grafted Graphite では、25°C より高温 (25°C から 35°C) で熱応答性挙動が観測されたことと一致する。



**Figure 4.** Cyclic voltammograms of 1,4-benzoquinone in 0.5 M KCl/H<sub>2</sub>O using the Poly(NIPAAm-co-HIPAAm)-grafted graphite at different temperatures.

以上、RAFT 法により Graphite へ熱応答性高分子を固定化する方法を確立し、それら機能性 Graphite 電極が熱応答性を有することを明らかにした。これら調製した機能性電極を用い、水溶液中での高効率電子移動過程が実現できるものと期待される。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① Manabu Ishifune, Chika Sana, Misako Ando, Yohei Tsuyama, Electroreductive block copolymerization of dichlorosilanes in the presence of disilane additives, *Polymer International*, 査読有, DOI 10.1002/pi.3064 (2011).
- ② Manabu Ishifune, Ryuhei Suzuki, Mikio Yamane, Hiroyuki Tanabe, Yuki Nakagawa, Kumao Uchida, Polymerization of acrylamide in aqueous solution of poly(N-isopropylacrylamide) at lower critical solution temperature. *J. Macromol. Sci., Pure and Appl. Chem.*, 査読有, A45 (7), 523-528 (2008).
- ③ Shigenori Kashimura, Yoshiyuki Tane, Manabu Ishifune, Yoshihiro Murai, Sho Hashimoto, Tomohiro Nakai, Ryuichi Hirose, Hiroaki Murase, Practical method for the synthesis of polysilanes using Mg and Lewis acid system. *Tetrahedron Letters*, 査読有, 49 (2), 269-271 (2008).

[学会発表] (計 39 件)

- ① 濱中貴大・鳥崎賢史・石船 学, 新規光学活性熱応答性高分子の合成とそれらを用いた立体選択的有機物捕集, 第 56 回高分子研究発表会, 2010 年 7 月 16 日, 神戸市.
  - ② 工藤智也・上向井 徹・石船 学, リビングラジカル重合法を用いた電解酸化グラファイト電極上への熱応答性高分子のグラフト化, 第 34 回有機電子移動化学討論会, 2010 年 6 月 25 日, 堺市.
  - ③ 濱中貴大・中田真利子・鳥崎賢史・石船 学, 光学活性アミノアルコールを側鎖に有する熱応答性高分子による有機基質の立体選択的取り込み, 日本化学会第 90 春季年会, 2010 年 3 月 27 日, 東大阪市.
  - ④ 工藤智也・前田智美・上向井 徹・石船 学, リビングラジカル重合法を用いた熱応答性高分子固定化グラファイト電極の調製, 日本化学会第 90 春季年会, 2010 年 3 月 27 日, 東大阪市.
  - ⑤ 鳥崎賢史・濱中貴大・石船 学, 不斉熱応答性高分子を反応場とする水溶液中での有機反応, 第 55 回高分子研究発表会, 2009 年 7 月 17 日, 神戸市.
  - ⑥ 濱中貴大・鳥崎賢史・石船 学, 光学活性アミノアルコールを側鎖に有する熱応答性高分子の合成と有機物取り込み時における立体選択性の評価, 第 55 回高分子研究発表会, 2009 年 7 月 17 日, 神戸市.
  - ⑦ 工藤智也・石船 学・上向井 徹, 熱応答性高分子固定化グラファイト電極の調製, 日本化学会第 89 春季年会, 2009 年 3 月 27 日, 船橋市.
  - ⑧ 濱中貴大・石船 学・鳥崎賢史, 光学活性アミノアルコールを側鎖に有する熱応答性高分子の合成, 日本化学会第 89 春季年会, 2009 年 3 月 27 日, 船橋市.
  - ⑨ 鳥崎賢史・津稱鹿勝博・米澤 康・石船 学, 不斉熱応答性高分子による有機化合物の取り込み挙動およびその反応, 日本化学会第 89 春季年会, 2009 年 3 月 27 日, 船橋市.
  - ⑩ Manabu Ishifune, Electrochemical Modification of Carbon Fibers with Redox Centers, The 9th International Symposium on Organic Reactions, 2008 年 11 月 23 日, Chiayi, Taiwan.
- 他 29 件

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

石船 学 (ISHIFUNE MANABU)  
近畿大学・理工学部・准教授  
研究者番号: 40268462

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし