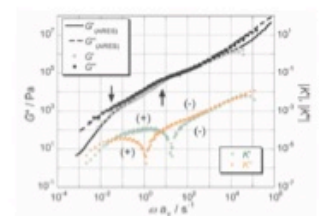
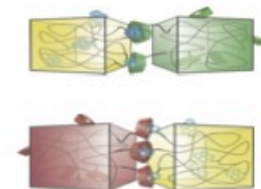
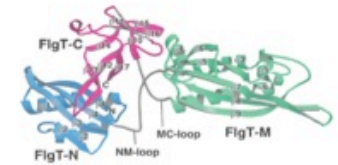
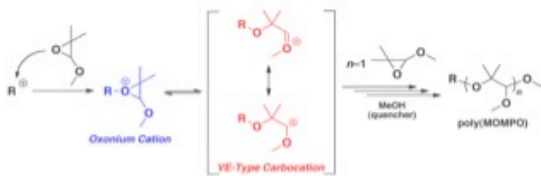
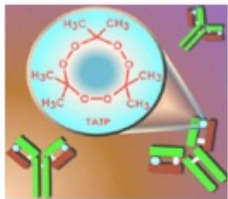
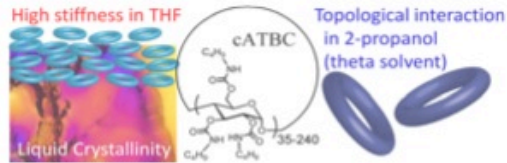


大阪大学 大学院理学研究科 高分子科学専攻

アニュアルレポート 2012



アニュアルレポート 2012

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	2
研究活動概要	3
高分子合成化学研究室	4
高分子反応化学研究室	6
高分子物理化学研究室	8
高分子機能化学研究室	10
超分子科学研究室	12
高分子構造科学(高分子固体構造論)研究室	14
高分子集合体科学研究室	16
論文リスト	19
Original Papers	20
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
平成24年度博士前期・後期課程修了者進路	35

巻頭言

平成 24 年度、高分子科学専攻では 5 名の博士と 30 名の修士を送り出しました。修士を取得した学生のうち 2 名は国際化拠点整備事業（グローバル 30）で指定された留学生向け英語コースである統合理学特別コースの最初の卒業生です。11 月には 8th OUMS (Osaka University Macromolecular Symposium) と 5th ISPMS (International Symposium on Polymer Materials Science) の合同シンポジウムを開催し、国際色豊かな 1 年となりました。また、年末には新たに高分子機能化学研究室が発足し、基幹講座 7 研究室全てに教授が揃いました。学部では、AO 入試と挑戦枠入試という新たな試みが始まり、これまでとは違ったタイプの学生が入学します。研究室へ配属される数年後にどのように育ってくるか楽しみです。

さて、アニュアルレポートをまとめるにあたり、昨年のできごとを振り返ってみました。平成 24 年度は、山中伸弥教授のノーベル医学生理学賞受賞、探査機キュリオシティの火星への着陸、ヒッグス粒子と見られる新たな粒子の発見など、科学分野でも大きなニュースがありました。身近なところでは、大阪では 282 年ぶりとなる金環日食が 5 月にあり、私も出勤前に子供たちとワクワクしながら空を見上げました。

そういえば、昨年はオリンピックイヤーでもありました。オリンピックといえば陸上や水泳といったメジャー競技のメダル争いも面白いですが、日ごろはあまり耳にしない競技について知ることのできる機会でもあります。意外な競技で日本が強かったりもしますが、日本ではマイナーであっても世界トップレベルに達していることに驚いたり、一見マイナーでもその競技について知るとその奥深さや面白さに思わず引き込まれるといったこともしばしばです。研究においてもこれに似たようなところがあるように思います。一見メジャーではなくても、実はその奥深さや面白さがよく知られていないだけで、実は重要で本質的な課題に取り組んでいるということは多くあります。メジャーであれマイナーであれ、日々努力を積み重ねてトップレベルを目指すことが重要です。オリンピック選手たちは日々の努力の結果、素晴らしいレベルに達していますが、私たちはどうでしょうか。我々の専攻のこの 1 年の業績をこのレポートにまとめました。ご一読いただき、ご意見、ご批判等をいただければ幸いです。

(平成 24 年度高分子科学専攻長 今田勝巳)

高分子科学専攻の構成（平成24年度）

○ 高分子合成・反応化学大講座

高分子合成化学研究室

教授 青島貞人

准教授 金岡鐘局

助教 金澤有紘

高分子反応化学研究室

教授 鬼塚清孝

准教授 岡村高明

○ 高分子構造・物性・機能論大講座

高分子物理化学研究室

教授 井上正志

講師 浦川 理

高分子機能化学研究室

教授 山口浩靖

超分子科学研究室

教授 原田 明

助教 高島義徳

○ 高分子凝集系科学大講座

高分子構造科学（高分子固体構造論）研究室

教授 今田勝巳

准教授 金子文俊

助教 川口辰也

高分子集合体科学研究室

教授 佐藤尚弘

准教授 橋爪章仁

助教 寺尾 憲

○ 情報高分子科学大講座（蛋白質研究所）

蛋白質構造形成研究室

教授 後藤祐児

助教 八木寿梓

蛋白質結晶学研究室

教授 栗栖源嗣

准教授 昆 隆英

助教 田中秀明

超分子構造解析学研究室

教授 中川敦史

准教授 鈴木 守

助教 山下栄樹

○ 安全衛生管理部

環境安全化学研究室

教授 山本 仁

准教授 富田賢吾

研究活動概要 (2012 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) 金岡鐘局 (准教授) 金澤有紘 (助教)

<研究のキーワード>

- (1) 高分子合成 (2) リビングカチオン重合 (3) リビング重合開始剤
(4) 刺激応答性ポリマー (5) 新規開環重合 (6) スマートフィルム

<平成24年度の主な研究活動概要>

これまで当研究室では、系統的にリビングカチオン重合および高感度刺激応答性高分子の合成を検討してきた。今年度は、(1) 新規リビングカチオン重合開始剤系の探索、および (2) シーケンスや形態の制御された刺激応答性ポリマー合成などを行った。

(1) 新規リビングカチオン重合開始剤系の探索

これまで主にビニルエーテル (VE) のリビングカチオン重合を検討してきたが、今年度はさらなる展開を見据え、スチレン類、アルケン類、オキシラン類の重合開始剤系の探索も合わせて進めた。VE 重合系では、ハロゲン化金属を用いない新しい系として、超強酸と添加塩からなるリビング重合系を見いだした。また触媒として、従来の酸化鉄ではなく、天然の磁性細菌由来酸化鉄や生体模倣条件下で特殊成長した酸化鉄を初めて用いて VE のカチオン重合を検討した。最適条件では構造や分子量の制御されたリビングポリマーが生成できることがわかった。

アルコキシ及びアルキルスチレンのカチオン重合では、VE の系とは異なり、ルイス酸の構造の違いが重合制御に大きく影響していることが明らかとなった。また、新しく開環重合系としてアルコキシオキシラン (MOMPO) のカチオン重合も検討した (図1)。 GaCl_3 を触媒として用いて THF 存在下、トルエン中 0°C で重合すると、制御重合が進行

することがわかった。この系は反応機構が従来と異なり興味を持たれるとともに、新規材料としての可能性も示された。

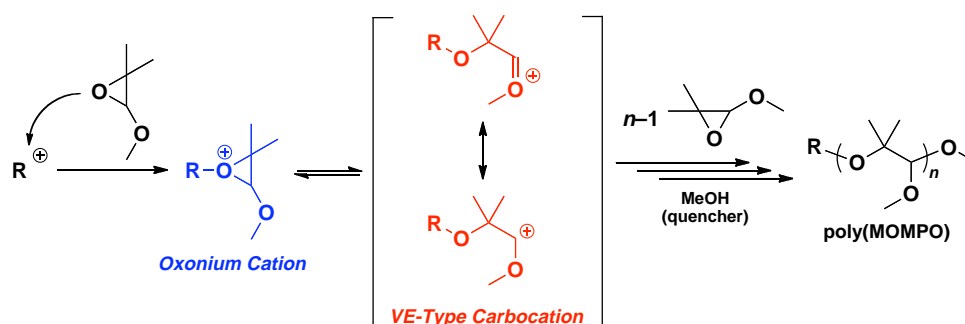


図1. アルコキシオキシランの制御カチオン重合

(2) シークエンスや形態の制御された刺激応答性ポリマーの合成

植物由来の共役アルデヒドと VE の制御カチオン共重合で、分子量分布が狭く副生成物がない交互型リビングポリマーが得られ、さらに比較的温和な酸加水分解により低分子化合物まで完全に分解された (図 2)。また、鎖状や非共役系の種々のアルデヒドを用いた重合により、本系の反応機構を詳細に検討した。一方、温度応答性や pH 応答性を有する VE 類を用いた制御型交互共重合も行い、刺激応答性と完全分解性を有する交互ポリマーを合成した。

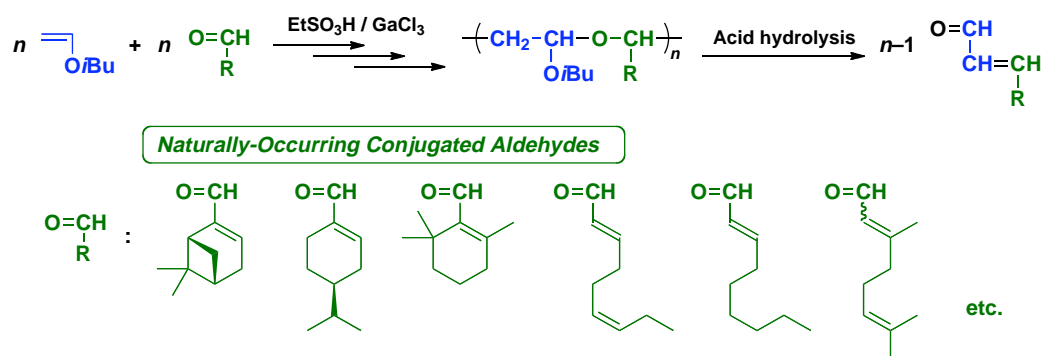


図 2. 植物由来共役アルデヒドとビニルエーテルの制御カチオン共重合

温度応答性セグメントとフィルム形成が可能なスチレン系などのセグメントを組み込んだブロックコポリマーを新しく合成し、生成フィルムの温度応答挙動を検討した。その結果、ポリマーの分子設計やフィルム作成条件の選択により生成したラメラ型ミクロ相分離構造が温度応答性に有効なことがわかった。さらに、スチレン誘導体ポリマーと組み合わせた温度応答性ブロックコポリマーは、わずか 3°C の変化で高感度に表面の親水/疎水状態を繰り返し変化できるようになった。

一方、水および有機溶媒に不溶な含フッ素ポリマーを、いずれにも可溶で温度応答性を有するポリマーと組み合わせてブロックコポリマーを合成すると、水中および有機溶媒中で同じ含フッ素コアを有するミセルが生成し、さらにその両層間を温度変化に応じて可逆的に何度も移動することがわかった。

<参考文献>

1. Kanazawa, A; Shibutani, S.; Yoshinari, N.; Konno, T.; Kanaoka, S.; Aoshima, S. *Macromolecules* **2012**, *45*, 7749–7757.
2. Yoshimitsu, H.; Kanazawa, A; Kanaoka, S.; Aoshima, S. *Macromolecules* **2012**, *45*, 9427–9434.
3. Ishido, Y.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S. *Macromolecules* **2012**, *45*, 4060–4068.
4. Kanazawa, A; Kanaoka, S.; Yagita, N.; Oaki, Y.; Imai, H.; Oda, M.; Arakaki, A.; Matsunaga, T.; Aoshima, S. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10904–10906.
5. Kanaoka, S.; Yamada, M.; Ashida, J.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2012**, *50*, 4594–4598.
6. Oda, Y.; Tsujino, T.; Kanaoka, S.; Aoshima, S. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2012**, *50*, 2993–2998.
7. Shimomoto, H.; Yoshida, H.; Kanaoka, S.; Aoshima, S. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2012**, *50*, 3703–3709.
8. Shinke, Y.; Kanazawa, A; Kanaoka, S.; Aoshima, S. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2012**, *50*, 5041–5048.

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)

<研究のキーワード>

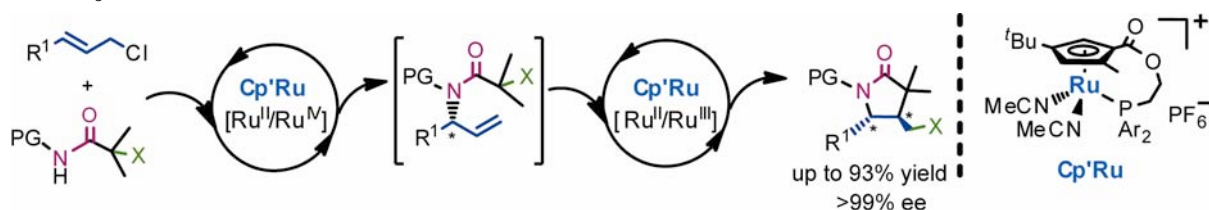
- (1) 高分子錯体 (2) 錯体触媒 (3) 不斉合成 (4) アセチリド錯体
(5) 金属蛋白質 (6) 酵素モデル (7) 水素結合

<平成24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、光学活性高分子への展開を指向した不斉触媒反応の開発、金属アセチリド dendrimer の合成、並びに金属酵素モデル錯体の合成と特性についての研究を中心に検討した。

面不斉金属錯体を用いた不斉オートタンデム反応の開発

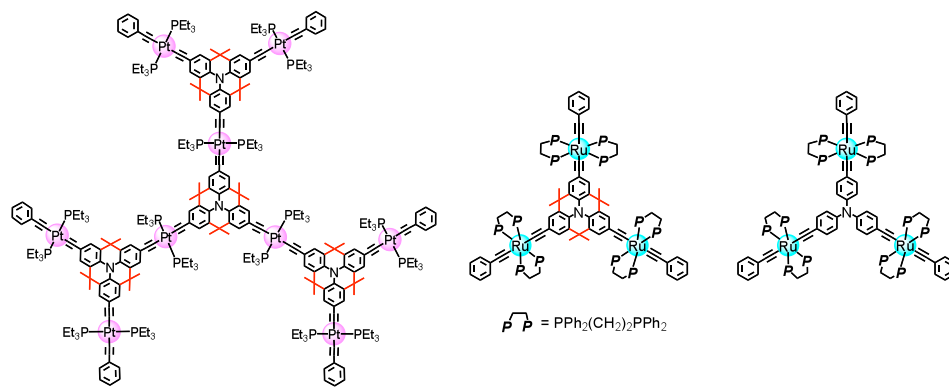
オートタンデム反応は、本質的に異なる複数の反応を単一の触媒により連続的に進行させる反応系であり、効率的な有機合成を行う上で極めて重要である。我々は、面不斉ルテニウム錯体を触媒とする不斉アリル位置置換反応について研究を行っている。この反応で得られる分岐型アリル化合物は、分子変換可能な末端オレフィンをも有しており更なる分子変換が可能である。また、本触媒はオレフィンに対しての原子移動型ラジカル反応にも機能することを明らかにしている。今回、不斉アリル位アミド化反応と、原子移動型ラジカル環化を組み合わせたオートタンデム反応を検討したところ、求核剤として α -ハロアミドを用いることで、高選択的に反応が進行し、光学活性 γ -ラクタムを得ることに成功した。これはオートタンデム反応を不斉化した初めての例である¹。



π 共役系の拡張を目指した金属アセチリド dendrimer の合成

金属アセチリドは、ビニリデン構造との共役構造と見なせ、金属を主鎖に持つ共役系高分子の構築が期待できる。既にトリフェニルアミンを架橋配位子とする dendrimer の合成には成功しているが、窒素に結合した三つの芳香環が互いにねじれ、 π 共役系の構築に望ましい平面性は得られていなかった。本研究では、ジメチルメチレンで芳香環同士を連結し π 共役系の拡張を行った。まず、白金アセチリドの3核錯体を合成し、X線結晶構造解析で平面性が向上している事を確認した。吸収スペクトルを測定したところ、架橋していないものに比べ LMCT に帰属できる極大吸収が 11 nm 長波長にシフトし、 π 共役系の向上が示唆された。さらに9核錯体(第1世代 dendrimer、次図)では、さらに7 nm 長波長シフトが観測された。次にルテニウム3核

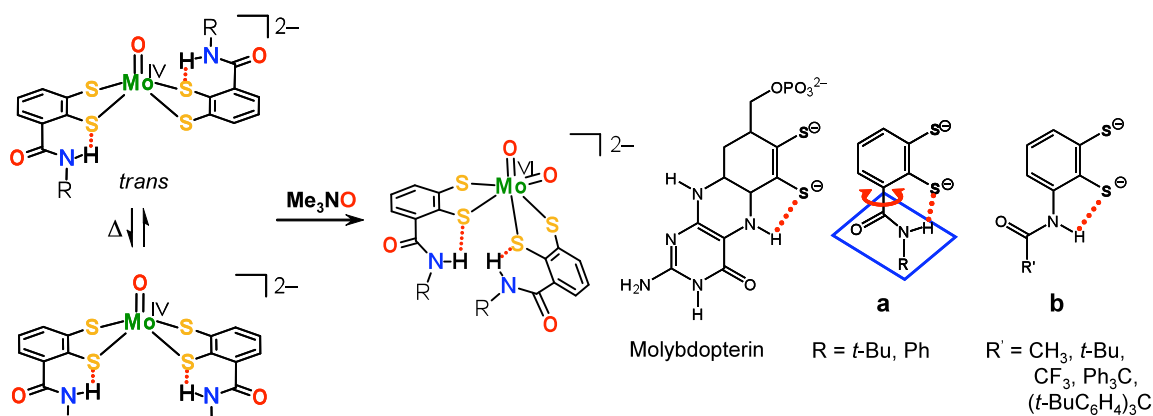
錯体を合成し、サイクリックボルタモグラムで金属間相互作用を見積もった。架橋配位子由来の酸化還元波に加え、混合原子価状態を意味する



る3段階の酸化還元波が観測された。酸化還元電位の差から均化平衡定数 K_c を求めると架橋していない錯体（右上図）に比べ、およそ1桁大きく、 π 共役系を介した金属間相互作用の向上が示された。

二つの NH...S 水素結合を持つモリブデン酵素モデルの系統的な研究

モリブデン酵素のうち DMSO 還元酵素ファミリーは、モリブドプテリンと呼ばれる特異なジチオレン配位子を二つ有し、それぞれ片方の硫黄原子に NH...S 水素結合の存在が示唆される。これをモデル化した配位子 **a**^{2,3}、**b**⁴ を合成し、R、R'を変えて物性や反応性について系統的に調べた。Mo^{IV}O 錯体は、*trans*、*cis* の異性体が存在するが、Mo^{VI}O₂ 錯体は、一種類の異性体しか存在しない。**a** は、6員環の強い水素結合を固体または低極性溶媒中で形成するが、極性溶媒中ではアミド平面が回転し、あまり有効には作用しない。一方、5員環の水素結合を形成する **b** は、立体的には強い水素結合を形成するのに有利とは言えないが、極性溶媒中でも安定して水素結合を形成できる。R'を変えて水素結合の強さを変化させると、IR から見積もった NH...S 水素結合の強さと、Mo^{IV}O 錯体の酸化還元電位、 $\nu(\text{Mo}^{\text{VI}}=\text{O})$ の間には良い相関があり、Me₃NO の還元反応速度との関係も合理的に説明できる事が明らかになった。



<参考文献>

1. Kanbayashi, N.; Takenaka, K.; Okamura, T.; Onitsuka, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, DOI: 10.1002/anie.201300485.
2. Okamura, T.; Tatsumi, M.; Omi, Y.; Yamamoto, H.; Onitsuka, K. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 11688-11697.
3. Okamura, T.; Kunisue, K.; Omi, Y.; Onitsuka, K. *Dalton Trans.* **2013**. DOI: 10.1039/C3DT50139F.
4. Okamura, T.; Ushijima, Y.; Omi, Y.; Onitsuka, K. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 381-394.

高分子物理化学研究室

<スタッフ> 井上正志 (教授) 浦川理 (講師)

<研究のキーワード>

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

<平成24年度の主な研究活動概要>

これまで当研究室では、粘弾性測定、流動光学、誘電緩和を用いて、高分子、超分子、ミセル等のソフトマターの物性について検討してきた。今年度は、ボトルブラシ状ポリマクロモノマーに関する研究を中心に進めた。

(1) 枝鎖の重合度依存性 Fig.1 に示すような枝鎖と幹鎖がポリスチレンからなるポリマクロモノマーPM について検討を行った。 $n_M > n_B$ の場合をボトルブラシ状と呼ぶ。ここでは、ベンジル末端のみを考える。この高分子を高密度分岐のモデル高分子とみなし、高密度分岐が高分子ダイナミクスに与える影響について検討した。これまでの結果から、枝鎖は線状高分子と同様に負の複屈折を示すのに対し、幹鎖は正の複屈折を示すことが明らかになっている。

[1]この正の複屈折は、排除体積効果によって、幹鎖に対して垂直方向に数%程度伸びた形態をもつ枝鎖に由来する。測定の一例を Fig.2 に示す。修正応力光学則により、Fig.3 に示すように複素弾性率を幹鎖と枝鎖の成分、さらにガラス成分に分離した。[2]

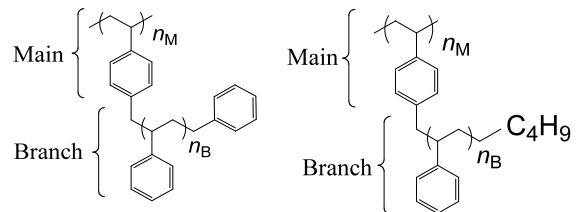


Fig. 1. Molecular structure of benzyl-PS-PM and butyl-PS-PM.

枝鎖の成分のコンプライアンス J_e を求めると、枝鎖一本のそれより 30 倍程度高いことがわかった。 J_e は運動の単位を目安を与える量であるので、枝鎖が排除体積効果により、30 本程度の枝鎖が協同的な運動を行うことが明らかになった。

幹鎖のダイナミクスについては、枝鎖を含めた大きなセグメントで粗視化すると、線状高分子を同等に扱えることがわかった。この枝鎖の運動単位となるセグメントの

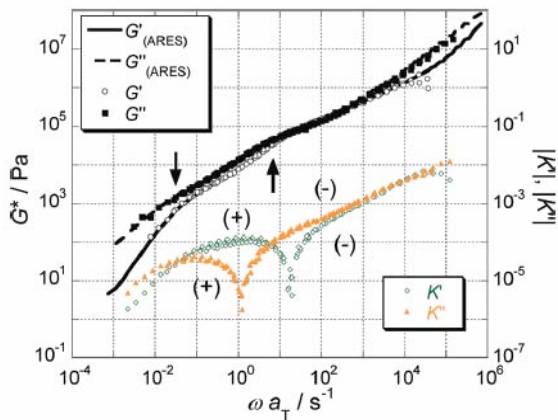


Fig. 2. Complex shear modulus, G^* and complex strain-optical coefficient, K^* for PM40 ($n_R=40$)

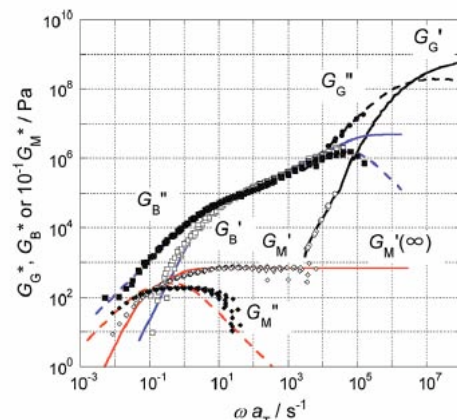


Fig. 3. Main chain, branch, and glassy component moduli for PM40 ($n_R=40$)

モル質量 M_S を繰り返し単位のモル質量 M_0 で割った量 M_S/M_0 は、動的屈曲性の指標となる。 M_S/M_0 の枝鎖の重合度 n_B 依存性を Fig. 3 に示す。[2] $n_B > 20$ では、 M_S/M_0 の値は、 n_{sB} にほとんど依存せず、100 程度の値で、通常の線状ポリスチレンの 10 倍程度であることがわかる。一方、希薄溶液中では、同じ PM の持続長 (Kuhn のセグメント中の繰り返し単位数、 n_K) は、 n_B とともに増加する結果が得られており、希薄溶液中での静的剛直性と、バルク中での動的剛直性に差異が現れた。これは、バルク中では PM 鎖間に重なり合いが生じて枝鎖が相互侵入し、幹鎖から離れた部分では排除体積効果が遮蔽されるためと考えられた。

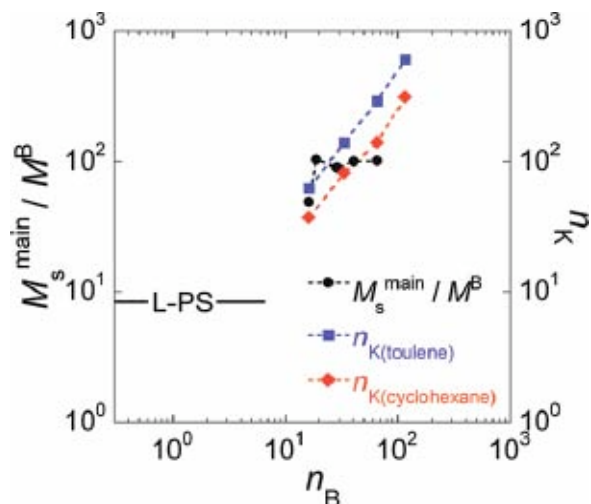


Fig. 4. Branch length dependence of dynamic flexibility of polymacromonomers.

(2) 長い枝鎖を持つポリマクロモノマーのダイナミクス $n_B = 110$ の PM110 には 4 つの粘弾性緩和が見られた。最も高周波数側がガラス(G)成分、最も低周波数側が主鎖(M)成分に由来する緩和と考えられた。 n_B が小さい場合とは異なり、側鎖が長くなることで枝鎖緩和領域に明確な速い緩和と遅い緩和が観測された。両者ともに複屈折の符号が負であることから、側鎖(B)成分に由来した速い緩和 (Bf) と遅い緩和 (Bs) であると考えられた。遅い緩和は、枝鎖が短い場合と同様に枝鎖間の相互作用によって生じる枝鎖の協同運動を反映し、一方、枝鎖の速い緩和は、中心の幹鎖から離れた周辺部における枝鎖の自由な運動を反映していると考えられた。

(3) 枝鎖末端基の効果 Fig.1 に示すように、末端部がベンジル基とブチル基の PM を用いて、枝鎖末端部の構造の効果について調べた。枝鎖末端部のみが異なり、 $n_B = 20$ かつ n_M がほぼ等しい試料について測定した結果、粘弾性緩和には違いは全くなく、枝鎖末端部の構造の効果は認められなかった。一方、幹鎖の緩和に由来する正の複屈折は、ベンジル基の方が大きくなり、また動的剛直性も大きくなった。この結果は、ブチル基末端を持つ枝鎖は、縮んだ形態をとるためと考えられた。一方、シクロヘキサンの希薄溶液中では、反対の結果が得られており、枝鎖末端部の効果が溶液とバルクでは異なることが明かとなった。バルク中では、ブチル基末端はベンジル基末端より会合・凝集し易いと考えられる。別の PM 鎖の枝鎖の末端部と会合するためには、枝鎖は伸びた形態をとる必要があるが、伸びた形態はエントロピー的に不利である。このため、同じ PM 内の末端部と会合する方が有利であり、この場合には末端部は、中心の幹鎖付近に存在する確率が会合末端を持たない鎖より高くなる。このため、ブチル基末端の枝鎖はベンジル基末端より縮んだ形態をとるものと考えられた。
<参考文献>

1. Iwawaki, H.; Inoue, T.; Nakamura, Y. *Macromolecules* **2011**, *44*, 5414-5419.
2. Iwawaki, H.; Urakawa, O.; Inoue, T.; Nakamura, Y. *Macromolecules* **2012**, *45*, 4801-4808

高分子機能化学研究室

<スタッフ> 山口浩靖 (教授)

<研究のキーワード>

- (1) 機能化 (2) 生体高分子 (3) 非共有結合
 (4) センシング (5) モノクローナル抗体 (6) 特異性

<平成24年度の主な研究活動概要>

当研究室は平成24年12月1日に発足し、主に生体高分子と人工分子との複合化による新規ハイブリッド材料や機能性分子集積材料の創製、合成高分子による生体機能発現を目指している。本年度は(1)生体内で酵素の補因子として用いられている金属ポルフィリンとアミノ酸の配位結合を利用したヒドロゲルの集積、(2)爆発物質を特異的に検出できるモノクローナル抗体の作製を行った。

(1) 配位結合を利用したヒドロゲルの集積

ヘモグロビン、ペルオキシダーゼやシトクロム等では、タンパク質が補因子と複合体を作ることによってそれぞれ酸素運搬、酸化還元酵素、電子伝達等の機能を発現している。金属ポルフィリンの金属部位にタンパク質中の特定のアミノ酸が配位し、その配位結合の強さを調整することでこれらの機能を発現する。本研究では、金属ポルフィリンとアミノ酸をそれぞれ導入したヒドロゲルを合成し、これらのヒドロゲルを配位結合により集積することが可能なシステムを構築した¹。

鉄ポルフィリン(Fe-Por)とL-ヒスチジン(L-His)をそれぞれポリアクリルアミドゲルに導入した(図1)。Fe-PorゲルとL-Hisゲルを緩衝液中で振動すると、接触と同時に2種類のゲルが接着・集積した(図2)。Fe-Porゲル同士あるいはL-Hisゲル同士ではこのようなゲルの接着は見られなかった。Fe-PorゲルとL-Hisゲルの集積体にL-Hisの水溶液を添加すると、個々のゲルに解離した。これらのゲルを洗浄すると再びゲルが自己集積した。このゲル着脱はpH応答性を示し、pH9.0では接着、pH2.0では解離する。フリーベースポルフィリン(2H-Por)のゲルはL-Hisゲルと接着しないが、2H-Porに鉄を導入する反応を行うとL-Hisゲルと接着することがわかった¹。Fe-PorとL-Hisの金属-配位子間相互作用に

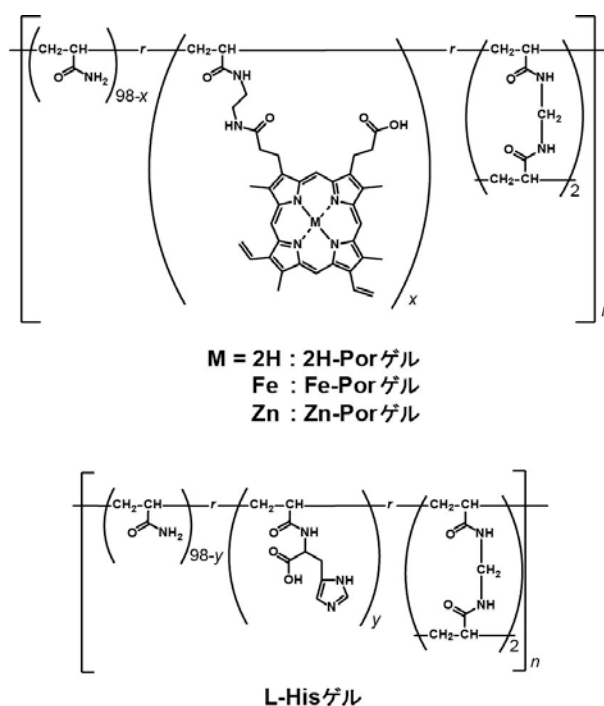


図1. ポルフィリンを導入したアクリルアミドゲル(M-Porゲル(M = Fe, Zn, 2H))とL-ヒスチジン含有ゲル(L-Hisゲル)

よってゲルが接着していることがわかった。鉄の代わりに亜鉛が配位した Zn-Por のゲルも合成し、Fe-Por、Zn-Por、L-His の 3 種ゲルを同時に振動すると、L-His ゲルは強く配位する Fe-Por のゲルとのみ特異的に集積体を形成した。

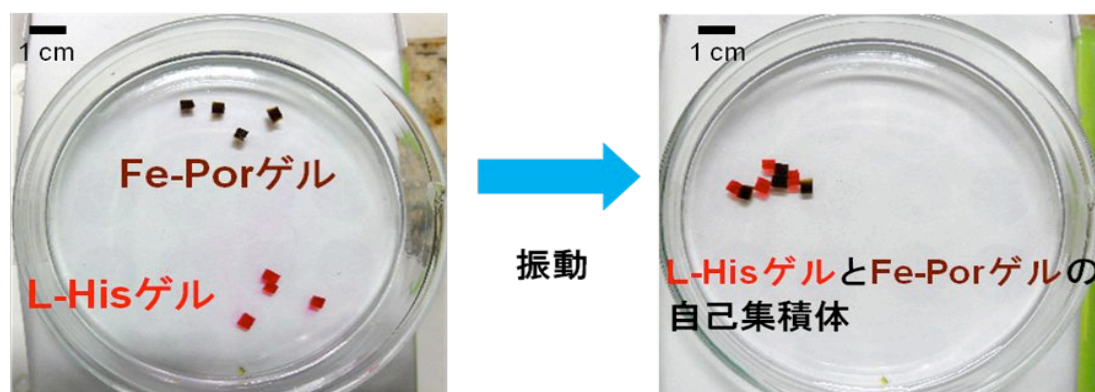


図 2. Fe-Por ゲル(茶色)と L-His ゲル(赤色染色)との自己集積体形成

(2) 爆発物質を特異的に検出できるモノクローナル抗体の作製

爆発物の一つである過酸化アセトン (TATP) に結合するモノクローナル抗体を作製した。TATP と化学構造が類似する安定なスピロ環化合物 (図 3) を抗原決定基に用いることにより抗 TATP 抗体を作製することに成功した。表面プラズモン共鳴法を検出原理とするバイオセンサーにおいて本抗体を利用すると、 μM レベルの TATP を検出することができた。

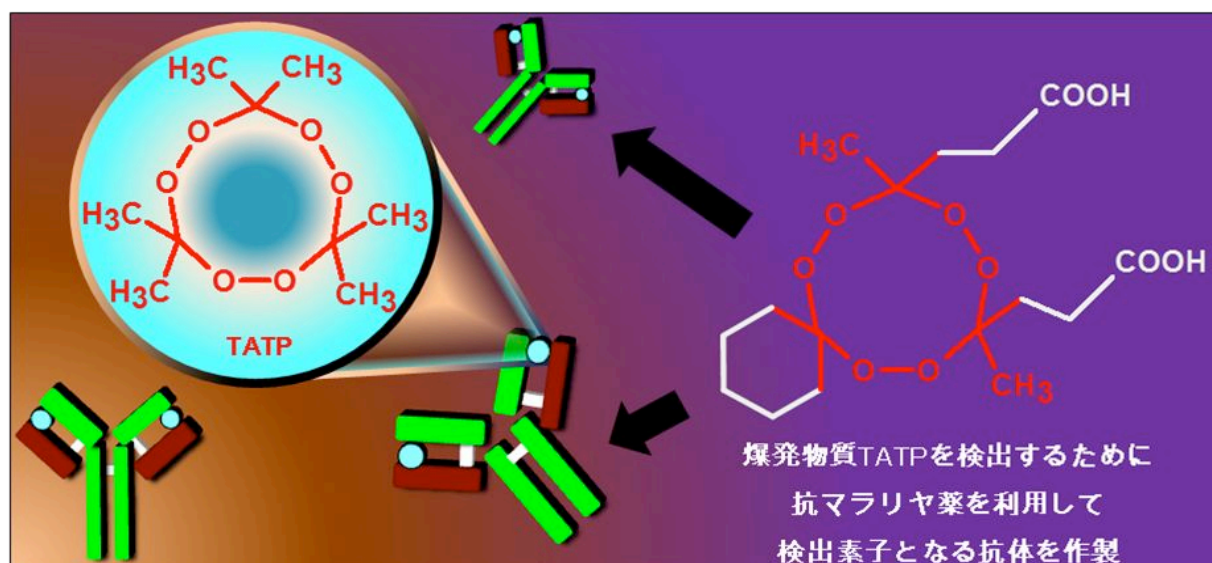


図 3. TATP に結合するモノクローナル抗体の作製
右図は免疫源の抗原決定基として用いた安定なスピロ環化合物

<参考文献>

1. Kobayashi, Y.; Takashima, Y.; Hashidzume, A.; Yamaguchi, H.; Harada, A. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1243 およびその Supplementary Information 動画 <http://www.nature.com/srep/2013/130207/srep01243/extref/srep01243-s3.mov>.
2. Matsumoto, T.; Yamaguchi, H.; Kamijo, K.; Akiyoshi, M.; Matsunaga, T.; Harada, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2013**, *86*, 198-202 (BCSJ Award Article).

超分子科学研究室

<スタッフ> 原田明 (教授) 高島義徳 (助教)

<研究のキーワード>

- (1) 超分子ポリマー (2) 高分子認識 (3) ゲル (4) 自己組織化
(5) 自己修復 (5) 人工筋肉

<平成24年度の主な研究活動概要>

これまでに当研究室では、シクロデキストリン(CD)をホスト分子として有するゲル (ホストゲル) とさまざまなゲスト分子を有するゲル (ゲストゲル) とが、選択的に接着することを見出した¹。今年度はホストゲルとゲストゲルの接着と脱着が外部環境により制御できることを見出した^{2,3}。また、ホストとゲストを有するポリマーを部分的に化学架橋することにより外部刺激により伸縮するゲルを得ることができた⁴。

1. ホストゲルとゲストゲルの接着の光による制御

α -シクロデキストリン (α CD) を有するホストゲルとアゾベンゼン (AB) を含むゲストゲルは、水存在下で結合して集合体を形成した。これは *trans*-AB が α CD にとりこまれ、ゲル同士が結合したためである。

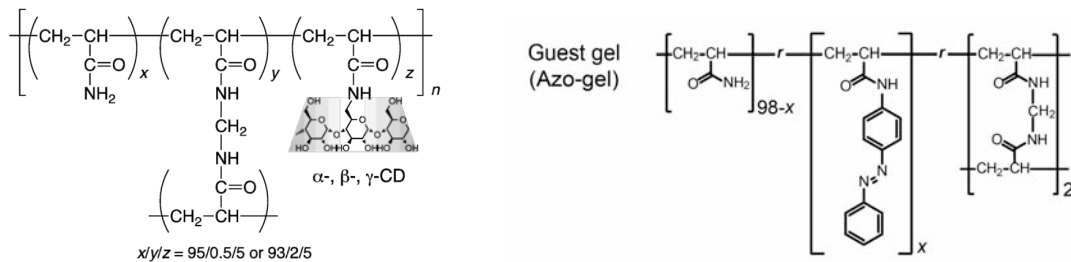


図 1. ホストゲルとゲスト (アゾベンゼン) ゲル

このゲル集合体は紫外光照射により解離した。これは紫外光により、*trans*-AB が *cis*-AB に異性化したために α CD から離れたためと考えられる。この状態でさらに可視光を照射することにより、ゲルは再び接着した。これは可視光により *cis*-AB が *trans*-AB にもどったためである。このゲル集合体に β CD のゲル存在下で紫外光を照射することにより、AB のゲルは α CD のゲルから外れるが、今度は β CD のゲルと結合した。すなわち、光により接着のスイッチングに成功した³。

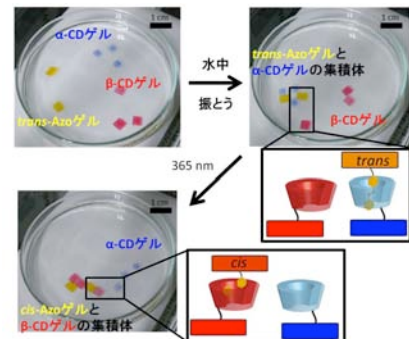


図 2. ゲル接着の光による制御

2. ホストゲルとゲストゲルの接着の溶媒による制御

ゲストゲルとしてピレンを含むゲルを用いると、水中では γ CD ゲルとのみ結合するが、水-DMSO(1:1)の溶媒中では β CD ゲルとのみ結合した。これは水中ではピレンは2量体を形成しているため、環の最も大きな γ CD にとりこまれたが、水-DMSO(1:1)の溶媒中ではピレンはモノマーとして存在するため、環が一回り小さな β CD にとりこまれたことを示している。溶媒によりゲル接着のスイッチングに成功した⁴。



図 3. ピレンゲル

図 4. CD ゲルとピレンゲルの接着

3. 光により伸縮するゲル

先に私たちは α CD を含むポリマーとアゾベンゼンを含むポリマーとを水中で混合することにより、ヒドロゲルが生成することを見出した。さらにこのゲルに紫外光を照射することにより、ゾルになることを見出した。 α CD のポリマーとアゾベンゼンのポリマーとを部分的に化学架橋することによりゲルを得た。このゲルは紫外光を照射することにより膨潤し、可視光を照射することにより収縮することを見出した。さらにこのゲルを短冊状にして、一方向から紫外光を照射することにより、照射した面が膨潤し、屈曲することを見出した。その後、この屈曲したゲルに可視光を照射すると、もとにもどることがわかった⁵。

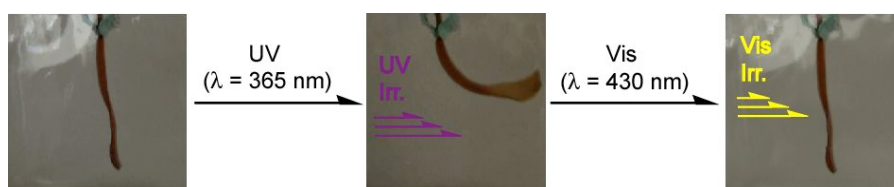


図 5. 光によるホスト-ゲストゲルの屈曲挙動

<文献>

1. Harada, A.; Kobayashi, R.; Takashima, Y.; Hashidzume, A.; Yamaguchi, H. *Nat. Chem.* **2011**, 3, 34.
2. Zheng, Y.; Hashidzume, A.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A. *ACS Macro Lett.* **2012**, 3, 1083.
3. Yamaguchi, H.; Kobayashi, Y.; Kobayashi, R.; Takashima, Y.; Hashidzume, A.; Harada, A. *Nat. Commun.* **2012**, 3, 603.
4. Zheng, Y.; Hashidzume, A.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A. *Nat. Commun.* **2012**, 3, 831.
5. Takashima, Y.; Hatanaka, S.; Otsubo, M.; Nakahata, M.; Kakuta, T.; Hashidzume, A.; Yamaguchi, H.; Harada, A. *Nat. Commun.* **2012**, 3, 1270.

高分子構造科学（高分子固体構造論）研究室

<スタッフ> 今田勝巳（教授） 金子文俊（准教授） 川口辰也（助教）

<研究のキーワード>

- (1) 生体高分子複合体 (2) 超分子機械 (3) 細菌べん毛
- (4) 分泌輸送装置 (5) 構造解析 (6) 包接化合物

<平成24年度の主な研究活動概要>

当研究室では、べん毛システムや蛋白質分泌装置の構造解析をベースにして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について主にX線回折と赤外分光法により研究している。

(1) ビブリオ菌べん毛モーターの超高速回転を支えるしくみの解明

ビブリオ菌べん毛モーターには10万rpmという超高速回転の負荷に耐えるため、軸受けの周りに大腸菌やサルモネラ菌にはない、HリングとTリングと呼ばれる構造がある。ビブリオ菌特有のFlgT蛋白質がこれらの形成に関わる¹。そこで、FlgTの構造を2.0Å分解能で解析したところ3つのドメイン（N, M, C）で構成されていた。これらのドメインを一つずつ欠く変異FlgTを持つビブリオ菌を作成したところ、高速回転に耐えられずべん毛モーターが壊れた。これらの変異体の泳ぎとべん毛基部体の構造を電子顕微鏡を用いて調べたところ、NドメインがHリング形成の足場、MリングがTリング形成の足場、Cドメインが全体構造の安定化に働くことが分かった²。

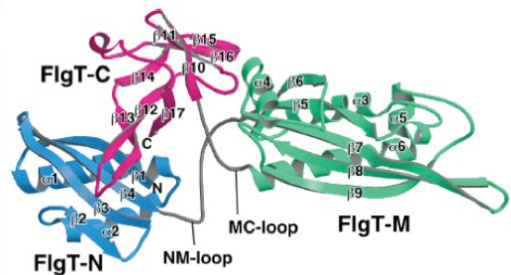


Fig.1 FlgTの構造。

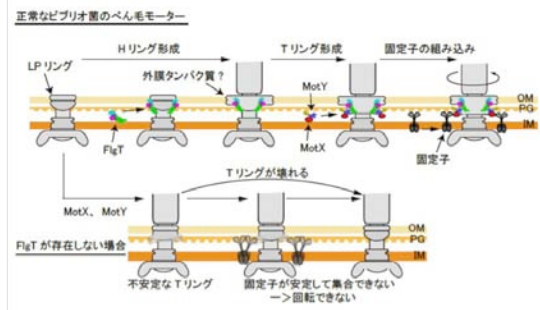


Fig.2 ビブリオ菌モーターの形成

(2) コレラ菌走化性受容体 Mlp24 リガンド結合領域の構造

コレラ菌の走化性受容体 Mlp24 は、特定のアミノ酸を感知してべん毛の回転方向を制御するシグナルを発するだけでなく、毒素遺伝子のスイッチを入れる働きも持つ。また、Mlp24は性質の異なる複数のアミノ酸を感知できる³。そこで、Mlp24のリガンド結合領域の構造を2.4Å分解能で

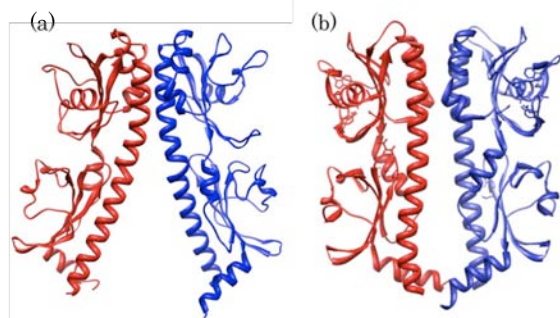


Fig.3 (a) Mlp24, (b) Mcp_N の2量体構造

解析し、その分子機構を調べた。Mlp24 は溶液中ではモノマーとダイマーの平衡にあるが、結晶中では2量体を形成していた。2量体形成様式は類縁で構造既知の Mcp_N と大きく異なる。また、2量体のうち片方のリガンド結合ドメインは大きく開いているが、何かが結合しているもう一方の分子のリガンド結合ドメインは閉じており、リガンド結合による構造変化が明らかになった。

(3) 高基質特異性アミノ酸酸化酵素の基質認識機構

アミノ酸酸化酵素は一般に基質特異性が低いが、リシン酸化酵素は基質特異性が非常に高いことで知られる。そこで、基質認識機構を解明するため、リシン酸化酵素の構造を 2.4Å 分解能で解析した。そして Lys が結合した構造を計算機シミュレーションにより推定した。その結果、基質のアミノ酸骨格を認識する構造は他のアミノ酸酸化酵素と同様であること、側鎖結合ポケットを狭める Trp371 とポケットの底にある Asp212 より Lys に対する特異性が現れることが明らかになった。

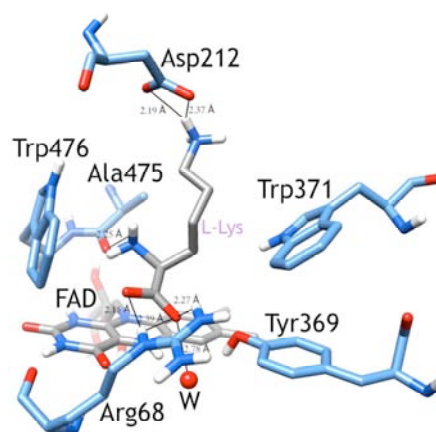


Fig.4 リシン酸化酵素の基質結合モデル

(4) シンジオタクチックポリスチレン (sPS) とトリエチレングリコールジメチルエーテル (TEGDME) の包接化合物形成の確認

結晶領域にクロロホルムをゲスト分子として含む sPS のフィルム試料の TEGDME に対するゲスト交換過程を小角・広角 X 線散乱同時測定により追跡した。その結果、潜伏期を経た後にゲスト交換が始まり、単位格子内の構造変化と結晶ラメラ間隔の増大が起こることが明らかになった⁴。潜伏期の長さは初期ゲストであるクロロホルム含量に依存するが、これはゲスト交換における添加剤効果⁵と見なすことができる。

(5) プロリン水酸化がコラーゲンの 3 重らせん構造に与える影響

Prolyl 3-hydroxylase 1 欠損マウスと正常マウスの尾のコラーゲンの小角 X 線回折プロファイルの解析を行った。回折ピークの位置と幅から、66 nm の長周期は変化しないが乱れが増えることが示された。

<参考文献>

1. H. Terashima, et al., *J. Bacteriol.*, **2010**, 192, 5609-5615.
2. H. Terashima, et al., *Proc. Nat'l. Acad. Sci. USA.* **2013** 110, 6133-6138.
3. S. Nishiyama, et al., *Infect. Immun.*, **2012**, 80, 3170-3178.
4. F. Kaneko, N. Seto *Macromol. Chem. Phys. in press.*
5. F. Kaneko and T. Tsuchida *Polymer*, **2013**, 54, 760-765.

高分子集合体科学研究室

<スタッフ> 佐藤尚弘 (教授) 橋爪章仁 (准教授) 寺尾 憲 (助教)

<研究のキーワード>

- (1) 両親媒性高分子 (2) アジドアルキン環化付加 (3) アミロース誘導体
(4) 光散乱 (5) 液晶

<平成24年度の主な研究活動概要>

当研究室では、溶液中で様々な分子内・分子間の相互作用を有する高分子の合成と分子形態解析、それらの高分子が溶液中で形成する種々の高分子集合体の構造とその形成機構、さらにはそれらの集合体の溶液物性や機能について研究している。平成24年度は、次の研究を行った：(1) 両親媒性ブロック共重合体の自己組織化挙動；(2) 銅触媒アジドアルキン環化付加による新規高分子の合成；(3) 剛直な直鎖及び環状アミロース誘導体が濃厚溶液中で形成する液晶構造。

両親媒性ブロック共重合体の自己集合

両親媒性ブロック共重合体は、溶液中において様々なモルフォロジーの高分子ミセルなどの自己集合体を形成することが知られている。これらの高分子集合体は数10～数100ナノメートルサイズで、ナノ・キャリアやナノ・リアクターなどとしての応用が期待されている。中でも感熱応答性のブロック共重合体は、温度変化により自己集合体構造の形成や崩壊が起こり、様々な応用が期待されている。ただし、その集合体構造やその構造形成機構の詳細については、まだ十分な研究は行われていなかった。今年度は、ポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド) (PNIPAM) と水溶性高分子であるポリ(*N*-ビニルピロリドン) (PNVP) ブロック共重合体 (PNIPAM-*b*-PNVP) およびポリ(2-イソプロピル-2-オキサゾリン) (PIPOZ) とポリ(2-エチル-2-オキサゾリン) (PEOZ) のブロック共重合体 (PIPOZ-*b*-PEOZ) が熱水溶液中で形成する自己集合体の構造を、光散乱とX線小角散乱によって調べた。ここで、PNIPAM、PIPOZ、およびPEOZは感熱応答性ブロック鎖、PNVP鎖は水溶性ブロック鎖で、PIPOZとPEOZでは前者の方が相分離温度がより低い。実験の結果、どちらのブロック共重合体も熱水溶液中では、内部濃度の均一な数10～数100ナノメートルサイズの球状濃厚相と会合数が10程度以下の小さい星型ミセルが共存することが判明した(図参照)。また、理論的にもそのようなサイズの非常に異なる集合体の形成が予言された。

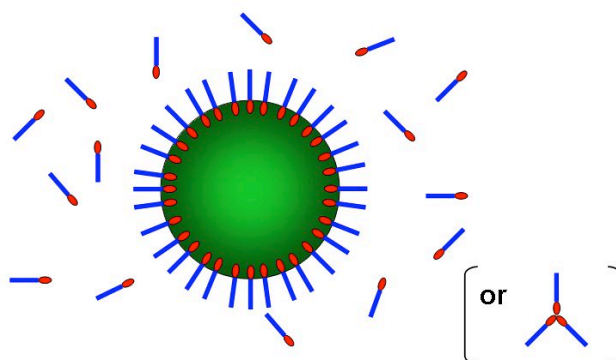


図1. 感熱応答性ブロック共重合体が形成する高分子集合体

銅触媒アジドアルキン環化付加による新規高分子の合成

銅触媒アジドアルキン環化付加 (CuAAC) は、様々な残基の存在下においても効率的に進行することから、多岐にわたる分野で利用されている。アジドとアルキンをひとつの炭素原子でつないだ3-アジド-1-プロピン誘導体からのCuAACによるポリマーは、新たな機能性高分子として期待されるが、われわれの知る限り報告されていない。今年度は、3-アジド-1-プロピンおよび3-アジド-1-ブチンのCuAAC重合について調査した。種々の分光学的手法により、図2に示されるポリマー構造を支持した。ポリマーの結晶性を粉末X線回折により調査した結果、3-アジド-1-プロピンポリマーは結晶性であるのに対し、3-アジド-1-ブチンポリマーは非晶性であることがわかった。

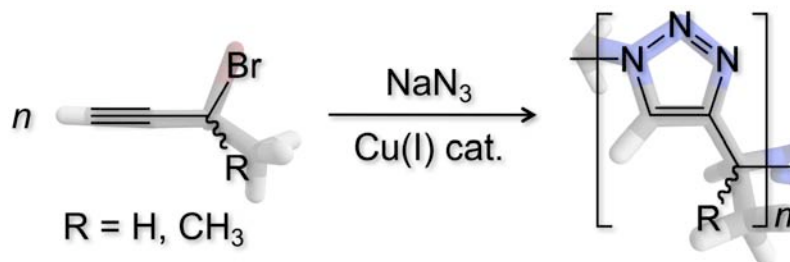


図2. 銅触媒アジドアルキン環化付加重合

剛直な直鎖及び環状アミロース誘導体が濃厚溶液中で形成する液晶構造

アミロースアルキルカルバメート誘導体 (ATAC) は、様々な溶媒に高い溶解性を持ち、それらの濃厚溶液はリオトロピック液晶性を示す。今年度は、ATACのテトラヒドロフラン(THF)溶液が、可視領域に選択反射を示すコレステリック液晶を形成するのに対し、乳酸エチル溶液は広い二相領域を持ち、濃厚相がスメクチック相を形成することを、円二色性及び磁場配向試料の小角X線散乱より明らかにした。さらに、環状アミロースより合成した環状ATACが、剛直環状鎖として振る舞うことを見出した。この高分子の溶液中におけるトポロジカルな分子間相互作用が第二ビリアル係数に現れること、そしてその濃厚溶液が液晶相を形成することを見出した(図3参照)。我々の知る限り剛直環状高分子の液晶形成は、この系が初めてである。

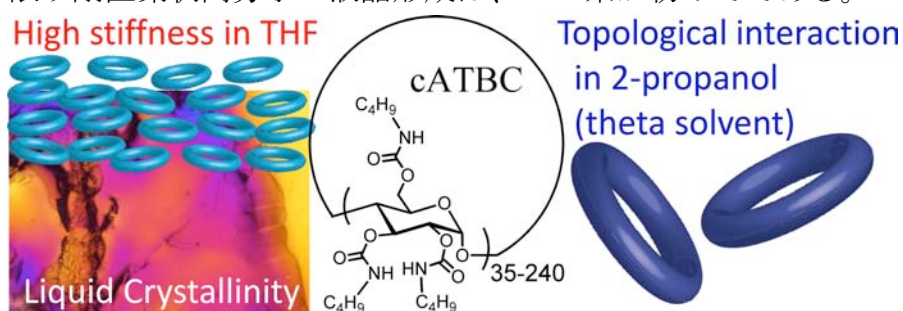


図3. 環状アミロース誘導体が形成する液晶の顕微鏡写真(左)と環状鎖に特異な分子間相互作用の模式図(右)

<参考文献>

1. Takahashi, R.; Sato, T.; Terao, K.; Qiu, X. P.; Winnik, F. M. *Macromolecules* **2012**, *45*, 6111-6119.
2. Hashidzume, A.; Nakamura, T.; Sato, T. *Polymer*, submitted.
3. Terao, K.; Asano, N.; Kitamura, S.; Sato, T. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 1291-1294.

論文リスト
(2012 年分)

Original Papers

- O-1** Phase Separation Dynamics of Aqueous Poly[(2-ethoxy)ethoxy ethyl vinyl ether] Solutions as Explored by Laser T-jump Technique Combined with Photometer
Tsuboi, Y.; Kikuchi, K.; Kitamura, N.; Shimomoto, H.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.
Macromol. Chem. Phys. **2012**, *213*, 374–381.
- O-2** Synthesis of Fluorine-Containing Star-Shaped Poly(vinyl ether)s via Arm-Linking Reactions in Living Cationic Polymerization
Shimomoto, H.; Fukami, D.; Irita, T.; Katsukawa, K.; Nagai, T.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.
J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **2012**, *50*, 1547–1555.
- O-3** Naturally Occurring Aldehydes for Selectively Degradable Alternating Copolymers: Controlled Cationic Copolymerization and Effects of Cyclic Side Chains
Ishido, Y.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.
Macromolecules **2012**, *45*, 4060–4068.
- O-4** Cationic Copolymerization of 1,1-Diphenylethylene with *p*-Substituted Styrenes
Yasuoka, K.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.
J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **2012**, *50*, 2758–2761.
- O-5** Highly Efficient Synthesis of Heteroarm Star-Shaped Polymers Using Polymer-Linking Reaction and Their Characteristic Stimuli-Responsive Behaviors
Oda, Y.; Shibata, T.; Tsujimoto, H.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.
Polym. J. **2012**, *44*, 541–549.
- O-6** Lewis Acid-Specific Polymerization Behaviors in Living Cationic Polymerization of Vinyl Ether with a Malonate Group
Oda, Y.; Tsujino, T.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.
J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **2012**, *50*, 2993–2998.
- O-7** Synthesis of Graft Copolymers Based on Selective Living Cationic Polymerization Using an Acetal Group with a Combination of Lewis Acids
Shimomoto, H.; Yoshida, H.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.
J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **2012**, *50*, 3703–3709.
- O-8** Precise Synthesis of End-Functionalized Thermosensitive Poly(vinyl ether)s by Living Cationic Polymerization
Shimomoto, H.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.
J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **2012**, *50*, 4137–4144.

- O-9** Cationic Addition Polymerization of 1,4-Dioxene Using GaCl₃ as Lewis Acid Catalyst: Long-Lived Species-Mediated Polymerization
Uchigami, K.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.
J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **2012**, *50*, 4571–4578.
- O-10** Domino Synthesis of Star-Shaped Polymers Based on Monomer Selective Living Cationic Polymerization: Highly Controlled Star Polymer Formation
Kanaoka, S.; Yamada, M.; Ashida, J.; Kanazawa, A.; Aoshima, S.
J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **2012**, *50*, 4594–4598.
- O-11** Structure Effects of Lewis Acids on the Living Cationic Polymerization of *p*-Methoxystyrene: Distinct Difference in Polymerization Behavior from Vinyl Ethers
Kanazawa, A.; Shibutani, S.; Yoshinari, N.; Konno, T.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.
Macromolecules **2012**, *45*, 7749–7757.
- O-12** Biologically Synthesized or Bioinspired Process-Derived Iron Oxides as Catalysts for Living Cationic Polymerization of Vinyl Ether
Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Yagita, N.; Oaki, Y.; Imai, H.; Oda, M.; Arakaki, A.; Matsunaga, T.; Aoshima, S.
Chem. Commun. **2012**, *48*, 10904–10906.
- O-13** Well-Defined Polymeric Ionic Liquids with an Upper Critical Solution Temperature in Water
Yoshimitsu, H.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.
Macromolecules **2012**, *45*, 9427–9434.
- O-14** Living Cationic Polymerization of Vinyl Ethers with a Naphthyl Group: Decisive Effect of the Substituted Position on Naphthalene Ring
Shinke, Y.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.
J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **2012**, *50*, 5041–5048.
- O-15** Modular Synthesis of Optically Active Lactones by Ru-Catalyzed Asymmetric Allylic Carboxylation and Ring-Closing Metathesis Reaction
Takii, K.; Kanbayashi, N.; Onitsuka, K.
Chem. Commun. **2012**, *48*, 3872–3874.
- O-16** Metal-Organic Frameworks with *N*-(4-Pyridylmethyl)iminodiacetate Ligand: Synthesis, Structure and Sorption Properties
Hou, C.; Liu, Q.; Lu, Y.; Okamura, T.; Wang, P.; Chen, M.; Sun, W.-Y.
Microporous Mesoporous Mater. **2012**, *152*, 96–103.
- O-17** Coordination Polymers Constructed by Diverse Metal Centers and the Rigid Ligand 3,5-Di(1H-imidazol-1-yl)pyridine. Synthesis, Structure and Properties

Luo, L.; Zhao, Y.; Lu, Y.; Okamura, T.; Sun, W.-Y.
Polyhedron **2012**, *38*, 88–96.

- O-18** Synthesis and Characterization of Metal Complexes with Mixed 4-Imidazole-Containing Tripodal Ligand and Varied Dicarboxylic Acid
Chen, S.-S.; Chen, Z.-H.; Fan, J.; Okamura, T.; Bai, Z.-S.; Lv, M.-F.; Sun, W.-Y.
Cryst. Growth Des. **2012**, *12*, 2315–2326.
- O-19** Construction of Coordination Frameworks Based on 4-Imidazolyl Tecton 1,4-Di(1H-imidazol-4-yl)benzene and Varied Carboxylic Acids
Chen, S.-S.; Zhao, Y.; Fan, J.; Okamura, T.; Bai, Z.-S.; Chen, Z.-H.; Sun, W.-Y.
CrystEngComm **2012**, *14*, 3564–3576.
- O-20** Silver Supramolecule Catalyzed Multicomponent Reactions under Mild Conditions
Zhao, Y.; Zhou, X.; Okamura, T.; Chen, M.; Lu, Y.; Sun, W.-Y.; Yu, J.-Q.
Dalton Trans. **2012**, *41*, 5889–5896.
- O-21** Synthesis, Characterization and Properties of Copper and Manganese Complexes with 5-(Benzimidazol-1-ylmethyl)isophthalate
Kuai, H.-W.; Okamura, T.; Sun, W.-Y.
J. Coord. Chem. **2012**, *65*, 3147–3159.
- O-22** Structural Diversity of Terpyridine-Based Metal Complexes with Varied Dicarboxylate Auxiliary Ligands
Wang, P.; Luo, L.; Okamura, T.; Zhou, H.-P.; Sun, W.-Y.; Tian, Y.-P.
Polyhedron **2012**, *44*, 18–27.
- O-23** Synthesis, Crystal Structure and Photoluminescent Property of Metal-Organic Frameworks with Mixed Carboxylate and Imidazole-Containing Ligands
Su, Z.; Fan, J.; Okamura, T.; Sun, W.-Y.
Chin. J. Chem. **2012**, *30*, 2016–2022.
- O-24** Selective and Effective Stabilization of Mo^{VI}=O Bonds by NH…S Hydrogen Bonds via *Trans* Influence
Okamura, T.; Tatsumi, M.; Omi, Y.; Yamamoto, H.; Onitsuka, K.
Inorg. Chem. **2012**, *51*, 11688–11697.
- O-25** Dynamic Porous Metal-Organic Frameworks: Synthesis, Structure and Sorption Property
Hou, C.; Liu, Q.; Okamura, T.; Wang, P.; Sun, W.-Y.
CrystEngComm **2012**, *14*, 8569–8576.

- O-26** Coordination Polymers with Mixed 4,4'-Bipyridine-2,2',6, 6'-tetracarboxylate and Imidazole-Containing Ligands: Synthesis, Structure and Properties"
Chen, M.; Bai, Z.-S.; Liu, Q.; Okamura, T.; Lu, Y.; Sun, W.-Y.
CrystEngComm **2012**, *14*, 8642–8648.
- O-27** Synthesis, Structure and Property of Cd^{II} and Co^{II} Complexes with 5-(Pyridin-4-yl)isophthalate
Hou, C.; Zhao, Y.; Okamura, T.; Wang, P.; Sun, W.-Y.
J. Coord. Chem. **2012**, *65*, 4409–4418.
- O-28** Rheo-Optical Study on Dynamics of Bottlebrush-Like Polymacromonomer Consisting of Polystyrene. II. Side Chain Length Dependence on Dynamical Stiffness of Main Chain
Iwawaki, H.; Urakawa O.; Inoue, T.; Nakamura, Y.
Macromolecules **2012**, *45*, 4801–4808.
- O-29** Dielectric Relaxation and Viscoelastic Behavior of Polymerized Ionic Liquids with Various Counteranions
Nakamura, K.; Fukao, K.; Inoue, T.
Macromolecules **2012**, *45*, 3850–3858.
- O-30** Viscoelastic Behavior of Polymerized Ionic Liquids with Various Charge Densities
Nakamura, K.; Fukao, K.; Inoue, T.
J. Soc. Rheol. Japan **2012**, *41*, 21–24.
- O-31** Nonlinear Rheology of Telechelic Associative Polymer Networks: Shear Thickening and Thinning Behavior of Hydrophobically Modified Ethoxylated Urethane (HEUR) in Aqueous Solution
Suzuki, S.; Uneyama, T.; Inoue, T.; Watanabe, H.
Macromolecules **2012**, *45*, 888–898.
- O-32** Rheology of Aqueous Solution of Hydrophobically Modified Ethoxylated Urethane (HEUR) with Fluorescent Probes at Chain Ends: Thinning Mechanism
Suzuki, S.; Uneyama, T.; Inoue, T.; Watanabe, H.
J. Soc. Rheol. Japan **2012**, *40*, 31–36.
- O-33** Dynamic Birefringence and Non-Linear Rheology of Diblock Copolymer Micellar Solutions.
Tamura, E.; Kawai, Y.; Inoue, T.; Matsushita, A.; Okamoto, S.
Soft Matter **2012**, *8*, 6161–6166.
- O-34** Rheo-Optical Study of Viscoelastic Relaxation Modes in Block Copolymer Micellar Lattice System.
Tamura, E.; Kawai, Y.; Inoue, T.; Watanabe, H.

Macromolecules **2012**, *45*, 6580–6586.

- O-35** Glass Transition Temperature and β Relaxation Temperature around Chain End of Polystyrene Determined by Site Specific Spin Labeling
Miwa, Y.; Urakawa, O.; Doi, A.; Yamamoto, K.; Nobukawa, O.
J. Phys. Chem. B **2012**, *116*, 1282–1288.
- O-36** Dielectric Relaxation of Guest Molecules in a Clathrate Structure of Syndiotactic Polystyrene
Urakawa O.; Kaneko, F.; Kobayashi H.
J. Phys. Chem. B **2012**, *49*, 14461–14469.
- O-37** Stress-optical rule for particle dispersion system
Kawai, Y.; Tamura, E.; Shikata, T.; Inoue, T.
J. Soc. Rheol. Japan **2012**, *40*, 79–83.
- O-38** Photoswitchable gel assembly based on molecular recognition
Yamaguchi, H.; Kobayashi, Y.; Kobayashi, R.; Takashima, Y.; Hashidzume, A.; Harada, A.
Nat. Commun. **2012**, *3*, 603.
- O-39** Switching of macroscopic molecular recognition selectivity using a mixed solvent system
Zheng, Y.; Hashidzume, A.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A.
Nat. Commun. **2012**, *3*, 831.
- O-40** Expansion–contraction of photoresponsive artificial muscle regulated by host–guest interactions
Takashima, Y.; Hatanaka, S.; Otsubo, M.; Nakahata, M.; Kakuta, T.; Hashidzume, A.; Yamaguchi, H.; Harada, A.
Nat. Commun. **2012**, *3*, 1270.
- O-41** Temperature-Sensitive Macroscopic Assembly Based on Molecular Recognition
Zheng, Y.; Hashidzume, A.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A.
ACS Macro Lett. **2012**, *1*, 1083–1085.
- O-42** Interaction of cyclodextrins with pyrene-modified polyacrylamide in a mixed solvent of water and dimethyl sulfoxide as studied by steady-state fluorescence
Hashidzume, A.; Zheng, Y.; Harada, A.
Beilstein J. Org. Chem. **2012**, *8*, 1312–1317.
- O-43** Supramolecular Hydrogels Formed from Poly(viologen) Crosslinked with Cyclodextrin Dimers and Their Physical Properties
Takashima, Y.; Yang, Y.; Otsubo, M.; Yamaguchi, H.; Harada, A.
Beilstein J. Org. Chem. **2012**, *8*, 1594–1600.

- O-44** Emission Properties of Cyclodextrin Dimers Linked with Perylenediimide - Effect of Cyclodextrin Tumbling
Takashima, Y.; Fukui, Y.; Otsubo, M.; Hamada, N.; Yamaguchi, H.; Yamamoto, H.; Harada, A.
Polym. J. **2012**, *44*, 278–285.
- O-45** Interaction between FliI ATPase and a flagellar chaperone FliT during bacterial flagellar protein export
Minamino, T.; Kinoshita, M.; Imada, K.; Namba, K.
Mol. Microbiol. **2012**, *83*, 168–178.
- O-46** Functional defect and restoration of temperature-sensitive mutants of FlhA, a subunit of the flagellar protein export apparatus
Shimada, M.; Saijo-Hamano, Y.; Furukawa, Y.; Minamino, T.; Imada, K.; Namba, K.
J. Mol. Biol. **2012**, *425*, 855–865.
- O-47** Interaction of a flagellar chaperone FlgN with FlhA is required for efficient export of its cognate substrates
Minamino, T.; Kinoshita, M.; Hara, N.; Takeuchi, S.; Hida, A.; Koya, S.; Glenwright, H.; Imada, K.; Aldridge, P.D.; Namba, K.
Mol. Microbiol. **2012**, *83*, 775–788.
- O-48** Crystallization and preliminary X-ray analysis of FlgA, a Periplasmic protein essential for flagellar P-ring assembly
Matsunami, H.; Samatey, F. A.; Nagashima, S.; Imada, K.; Namba, K.
Acta. Cryst. **2012**, *F68*, 310–313.
- O-49** Phase-dependent generation and transmission of time information by the KaiABC circadian clock oscillator through SasA-KaiC interaction in cyanobacteria
Valencia, S. J.; Bitou, K.; Ishii, K.; Murakami, R.; Morishita, M.; Onai, K.; Furukawa, Y.; Imada, K.; Namba, K.; Ishiura, M.
Genes Cells **2012**, *17*, 398–419.
- O-50** The roles of the dimeric and tetrameric structures of the clock protein KaiB in the generation of circadian oscillations in cyanobacteria
Murakami, R.; Mutoh, R.; Iwase, R.; Furukawa, Y.; Imada, K.; Onai, K.; Morishita, M.; Yasui, S.; Ishii, K.; Valencia Swain J. O.; Uzumaki, T.; Namba, K.; Ishiura, M.
J. Biol. Chem. **2012**, *287*, 29506–29515.
- O-51** Crystallization and preliminary X-ray analysis of the FliH–FliI complex responsible for bacterial flagellar type III protein export
Uchida, Y.; Minamino, T.; Namba, K.; Imada, K.

Acta. Cryst. **2012**, *F68*, 1311–1314.

- O-52** Neutron Diffraction and IR Spectroscopy Study on Crystalline Complexation of Syndiotactic Polystyrene with 15-Crown-5 and 18-Crown-6
Kaneko, F.; Sasaki, K.; Kawaguchi, T.; Ute, K.; Hester, J.
Chem. Lett. **2012**, *41*, 284–286.
- O-53** Simple Model of a Photoacoustic System as a CR Circuit
Fukuhara, A.; Kaneko, F.; Ogawa, N.
Eur. J. Phys. **2012**, *3*, 623–635.
- O-54** Colloidal Polyion Complexation from Sodium Poly(acrylate) and Poly(vinyl-ammonium) Chloride in Aqueous Solution
Ueno, K.; Ueno, H.; Sato, T.
Polym. J. **2012**, *44*, 59–64.
- O-55** Self-Association of a Thermosensitive Poly(2-oxazoline) Block Copolymer in Aqueous Solution
Takahashi, R.; Sato, T.; Terao, K.; Qiu, X. P.; Winnik, F. M.
Macromolecules **2012**, *45*, 6111–6119.
- O-56** Complex Formation of Collagen Model Peptides with Polyelectrolytes and Stabilization of the Triple Helical Structure
Terao, K.; Kanenaga, R.; Sato, T.; Mizuno, K.; Bächinger, H. P.
Macromolecules **2012**, *45*, 392–400.
- O-57** Conformational Change of an Amylose Derivative in Chiral Solvents: Amylose Tris(*n*-butylcarbamate) in Ethyl Lactates
Arakawa, S.; Terao, K.; Kitamura, S.; Sato, T.
Polym. Chem. **2012**, *3*, 472–478.
- O-58** Solvent Dependent Conformation of a Regioselective Amylose Carbamate : Amylose-2-acetyl-3,6-bis(phenylcarbamate)
Tsuda, M.; Terao, K.; Kitamura, S.; Sato, T.
Biopolymers **2012**, *97*, 1010–1017.
- O-59** Rigid Helical Conformation of Curdlan Tris(phenylcarbamate) in Solution
Ochiai, T.; Terao, K.; Nakamura, Y.; Yoshikawa, C.; Sato, T.
Polymer **2012**, *53*, 3946–3950.
- O-60** Side-chain Dependent Helical Conformation of Amylose Alkylcarbamates: Amylose Tris(ethylcarbamate) and Amylose Tris(*n*-hexylcarbamate)
Terao, K.; Maeda, F.; Oyamada, K.; Ochiai, T.; Kitamura, S.; Sato, T.
J. Phys. Chem. B **2012**, *116*, 12714–12720.
- O-61** Rigid Cyclic Polymer in Solution: Cycloamylose Tris(phenylcarbamate) in 1,4-

Dioxane and 2-Ethoxyethanol

Terao, K.; Asano, N.; Kitamura, S.; Sato, T.
ACS Macro Lett. **2012**, *1*, 1291–1294.

- O-62** Phase Behavior of Aqueous Solutions of Copolymers of *N,N'*-Diisopropylfumaramide and *N*-Isopropylacrylamide. Effect of the Density of Side Chain
Hashidzume, A.; Matsumoto, A.; Mori, T.; Shikata, T.; Sato, T.
Langmuir **2012**, *28*, 5522–5526.
- O-63** 高速リビングカチオン重合による極性官能基を有する星型ポリマーの精密合成
織田ゆかり, 藤山栄一, 金岡鐘局, 青島貞人
高分子論文集 **2012**, *69*, 291–296.
- O-64** リビングカチオン重合による温度応答性フィルムの創製：様々な応答パターンを有するスマートフィルム
瀧下大貴, 辻本浩行, 金澤有紘, 金岡鐘局, 青島貞人,
高分子論文集 **2012**, *69*, 300–304.
- O-65** 高感度温度応答性フィルムの創製：ブロックコポリマー構造設計およびフィルム作成条件の影響
瀧下大貴, 金澤有紘, 金岡鐘局, 青島貞人
高分子論文集 **2012**, *69*, 305–308.
- O-66** 酸化還元反応に応答するゾル-ゲル変換材料の分子設計とその自己修復性
高島義徳, 中畑雅樹, 原田明
月刊ファインケミカル **2012**, *41*, 6–11.
- O-67** ホスト-ゲスト相互作用を利用した自己修復性超分子材料の構築とその刺激応答性
高島義徳, 角田貴洋, 中畑雅樹, 原田明
日本ゴム協会誌 **2012**, *85*, 260–264.
- O-68** 分子認識を“この目で”見る－巨視的世界で実現した超分子のホスト-ゲスト相互作用－
原田明, 山口浩靖, 高島義徳, 橋爪章仁
月刊化学 **2012**, *67*, 26–30.
- O-69** 自己組織化超分子ポリマーの機能化－分子認識に基づく特異的なゲル集積－

山口浩靖, 橋爪章仁, 高島義徳, 原田明
化学工業 **2012**, 63, 96–104.

- O-70** ホスト-ゲスト相互作用により機能化された自己修復性超分子マテリアルの構築
高島義徳, 角田貴洋, 中畑雅樹, 原田明
化学工業 **2012**, 63, 415–420.
- O-71** 一本鎖 DNA の水溶液中での分子形態
玉田佳子, 山村浩樹, 寺尾憲, 佐藤尚弘
高分子論文集 **2012**, 69, 399–405.

Review Articles

- R-1** Synthesis and Polymerizability of C=N Monomers
Hall, H. K.; Padias, A. B.; Kamachi, M.; Hashidzume, A.
J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **2012**, 50, 3467–3474.
- R-2** 外部シグナルに応答して内包物を放出する有機–無機ハイブリッドカプセル
片桐清文, 河野健司, 青島貞人
機能材料 **2012**, 32, 14–21.
- R-3** 刺激応答性ポリマーにみるリビングカチオン重合の威力
青島貞人, 金澤有紘, 金岡鐘局
現代化学 **2012**, 495, 36–41.
- R-4** 日本の化学 その元気度は? - <各分野の元気度は?-高分子化学・超分子化学> - もっと元気になってほしい - 原点に戻って研究者としての仕事を
原田明
月刊化学 **2012** 年 9 月号.
- R-5** 輸送シャペロン Flit の構造とべん毛形成制御の分子機構
今田勝巳, 南野徹, 難波啓一
日本結晶学会誌 **2012**, 53, 396–401.
- R-6** ペリプラズム側構造から見たべん毛モーター構築とモーターの活性化機構
小嶋誠司, 今田勝巳

生物物理 **2012**, 52, 18–21.

- R-7** べん毛モーターの逆回転のしくみに挑む -熱い論争と3つのモデル
今田勝巳, 南野徹
化学 **2012**, 67, 37–41.
- R-8** 高分子溶液の粘度に関する分子理論
佐藤尚弘
高分子論文集 **2012**, 69, 613–622.

Books

- B-1** Cationic Polymerization of Polar Monomers
Kanaoka, S.; Aoshima, S.
In *Polymer Science: A Comprehensive Reference, Vol 3*; Matyjaszewski, K.; Moeller, M., Eds.; Elsevier BV, Amsterdam, The Netherlands, **2012**; 527–558.
- B-2** Well-Defined Fluorine-Containing Star Polymers of Vinyl Ethers: Precision Synthesis by Base-Assisting Living Cationic Polymerization and Thermoresponsive Solubility Transitions
Kanaoka, S.; Shimomoto, H.; Fukami, D.; Aoshima, S.
In *Advances in Fluorine-Containing Polymers*; Smith, D.W.; Iacono, S.T., Boday, D. J.; Kettwich, S. C., Eds.; American Chemical Society, Washington, DC, USA, **2012**; 65–79.
- B-3** Component Dynamics in Miscible Polymer Blends
Watanabe, H.; Urakawa, O.
In *Functional Polymer Blends*; Mittal, V., Ed.; CRC Press, Oxon, **2012**; 53–126.
- B-4** Cyclodextrin-Based Polyrotaxanes
Harada, A.; Yamaguchi, H.
In *Synthesis of Polymers -New Structures and Methods-*; Schlüter, D. A.; Hawker, C.; Sakamoto, J., Eds; Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2012**; 1113–1130.

Miscellaneous Publications

- M-1** The flagellar type III protein export apparatus and F/V type ATPases share a common architecture

Imada, K.; Minamino, K.; Namba, K.
SPring-8 Research Frontier 2011, **2012**, 24–25.

- M-2** フッ素含有共重合体、並びに撥油及び／又は撥水性コーティング剤
青島貞人, 金岡鐘局, 入田友美, 田中義人, 永井隆文, 足達健二,
英翔, 阪本英司, 吉田知弘, 横谷沙弥
特願 2012-231154 (2012)
- M-3** 重合体及びその製造方法
青島貞人, 金岡鐘局, 金澤有紘, 神田峻吾, 以倉聖
特願 2012-110874 (2012)
- M-4** オーストラリア ANSTO での中性子散乱実験を終えての主観的感想
金子文俊、川口辰也
波紋 **2012**, 22, 18–19.
- M-5** アミロースアルキルカルバメート-乳酸エチル系のリオトロピック液晶構造
寺尾憲, 小山田景子, 佐藤尚弘
Photon Factory Activity Report 2011, **2012**, 29 Part B, 181.
- M-6** 高分子科学専攻@理学研究科
橋爪章仁
化学と工業, **2012**, 65, 962.

博士・修士論文題目と
修了者の進路

修士論文題目

(平成24年度修了者)

学生氏名	指導教員	論文題目
足立 美佳子	佐藤 尚弘	両性高分子電解質の水溶液中での会合体形成
池之上 達哉	後藤 祐児	α -シヌクレインが形成するアミロイド線維の温度に対する構造安定性の分子機構
板倉 勇太	中川 敦史	緑膿菌由来異物排出タンパク質の X 線結晶構造解析に向けて
植田 鎮	鬼塚 清孝	側鎖にクラウンエーテルを有するポリイソシアニドとアルキルアンモニウムとの錯形成
浦本 海	佐藤 尚弘	水溶液中での両親媒性交互共重合体ミセルと低分子界面活性剤との相互作用
近江 祐依	鬼塚 清孝	NH \cdots S 水素結合を有するモリブデン・タングステン酵素モデルの立体構造と反応性制御
加藤 佑典	後藤 祐児	角膜ジストロフィに関わるケラトエピセリンのアミロイド線維形成機構
兼田 颯治	鬼塚 清孝	面不斉ルテニウム触媒を用いた不斉アリル位置換反応と原子移動ラジカル重合の連続反応による光学活性高分子合成
唐澤 有香里	青島 貞人	ルイス酸/芳香族化合物開始剤系による植物由来アルケンの制御カチオン重合
齋藤 亮平	青島 貞人	種々のルイス酸を用いた <i>p</i> -メチルスチレンのカチオン重合
佐野 宰久	今田 勝巳	高基質特異性 L-アミノ酸酸化酵素の基質認識の構造基盤
佐原 大河	原田 明	分子認識を用いたゲスト修飾ガラス基板と超分子ヒドロゲルの接着と評価
杉本 奈津希	井上 正志	多糖類の溶媒和挙動とダイナミックス
高橋 碧	鬼塚 清孝	側鎖にスチルベンを有するポリイソシアニドの合成と性質
武田 真星	後藤 祐児	β 2 ミクログロブリン部分ペプチドの運動性とアミロイド線維形成能との相関

多屋 めぐみ	栗栖 源嗣	植物型フェレドキシンの Ga 置換体 X 線構造解析
富田 空	青島 貞人	GaCl ₃ /芳香族化合物開始剤系によるビニルシクロヘキサンの制御カチオン重合
永田 健人	原田 明	抗体修飾ゲルを用いた新規キラル識別
中村 伴彰	佐藤 尚弘	3-アジド-1-プロピン誘導体の銅触媒アジド-アルキン環化付加重合
野村 さき	鬼塚 清孝	メチレンで連結したトリアリールアミン誘導体を架橋配位子とする新規有機金属アセチリド dendroimer の合成と性質
橋爪 涼	青島 貞人	超強酸/添加塩開始剤系によるリビングカチオン重合
PYEON, Boram	青島 貞人	リビングカチオン重合による側鎖にカルボキシ基を有する刺激応答性ポリマーの合成
平松 沙和	原田 明	PEG 鎖導入ポルフィリンとビオロゲン修飾シクロデキストリンとの錯体形成とその電子移動挙動
藤原 研介	後藤 祐児	モノボディによるβ2 ミクログロブリンのアミロイド線維形成阻害
安竹 恵理	原田 明	スチルベン修飾シクロデキストリンを構成単位とする超分子ヒドロゲルの作製とその性質
山沢 有沙	鬼塚 清孝	面不斉ルテニウム触媒を用いたシリルエノラートによる不斉アリル位置換反応及び光学活性高分子合成法の開発
山中 悠司	青島 貞人	リビングカチオン重合によるフッ素含有ブロックコポリマーの精密合成及び水/有機層間を移動する高分子ミセルの設計
吉崎 友哉	青島 貞人	種々のビニルエーテルとスチレン誘導体を有するブロックコポリマーの精密合成及び機能性フィルム of 創製
吉田 祐	佐藤 尚弘	塩水中におけるコラーゲンモデルペプチドと高分子電解質の複合体形成
LIU, Chun-Yen	原田 明	Self-Assembly of Gels Based on Molecular Recognition of Biotin by Avidin and Cyclodextrin

以上 30名

博士論文題目

(平成24年度修了者)

学生氏名	指導教員	論文題目
石堂 泰志	青島 貞人	New Cationic Copolymerization Systems of Aldehydes with Vinyl Ethers: Precision Synthesis and Selective Degradation of Alternating Copolymers (アルデヒド類とビニルエーテル類の新規カチオン共重合系の開発：交互共重合体の精密合成と選択的分解)
岩脇 寛	井上 正志	Viscoelasticity and Molecular Dynamics of Bottlebrush-Like Polymacromonomers (ボトルブラシ状ポリマクロモノマーの粘弾性と分子ダイナミクス)
神林 直哉	原田 明	Study on Novel Asymmetric Allylic Substitution and Asymmetric Polymerization Catalyzed by Planar-Chiral Cyclopentadienyl-Ruthenium Complex (面不斉シクロペンタジエニルルテニウム錯体を用いた新規不斉アリル位置換反応と不斉重合反応に関する研究)
鄭 永太	原田 明	Macroscopic Self-Assembly by Molecular Recognition Using Gel Matrixes Carrying Cyclodextrins and Aromatic Residues (シクロデキストリンと芳香族化合物を修飾したゲルを用いた分子認識による巨視的組織化)
田村 英子	井上 正志	Rheo-optical Study on Particle Disperse Systems (流動光学的手法による粒子分散系の研究)

以上 5名

平成24年度博士前期・後期課程修了者進路

<博士前期課程>

新興出版社啓林館	久光製薬(株)	(株) クレハ
(株) 三洋化成	富士フィルム (株)	三菱レイヨン (株)
ダイキン工業(株)	(株) 村田製作所	小林製薬 (株)
住友ゴム	(株) ナリス化粧品	ノバルティス
ホロンシステム (株)	(株) 資生堂	花王 (株)
JSR (株)	三菱化学 (株)	東レ (株)
住友化学 (株)	森下仁丹 (株)	(株) マイクロン
兵庫県立川西緑台高校		
大阪大学大学院理学研究科	博士後期課程	
大阪大学大学院工学研究科	博士後期課程	

<博士後期課程>

住友化学 (株)	積水化学工業 (株)
大阪大学 助教	京都大学大学院工学研究科 博士研究員

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 2012

平成 25 年 6 月発行

発行所：大阪大学大学院理学研究科高分子科学専攻

〒560-0043 大阪府豊中市待兼山町 1 - 1
