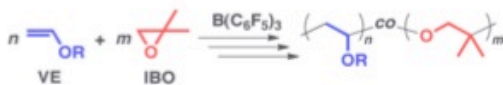
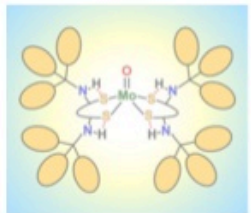
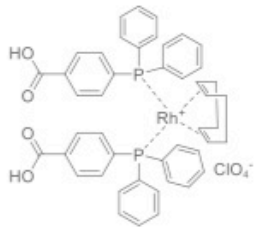
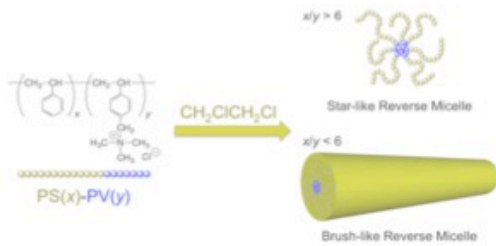
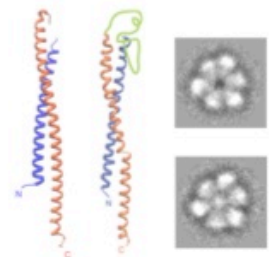
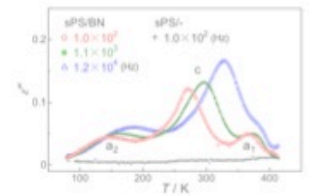
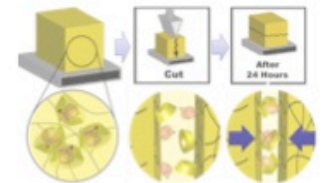


# 大阪大学 大学院理学研究科 高分子科学専攻

## アニュアルレポート 2013



2013 Annual Report Department of Macromolecular Science, Graduate School of Science, Osaka University



# アニュアルレポート 2013

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            | 25 |
| Books                      | 26 |
| Miscellaneous Publications | 27 |
| 修士・博士論文題目と修了者の進路           | 29 |
| 修士論文題目                     | 30 |
| 博士論文題目                     | 32 |
| 平成25年度博士前期・後期課程修了者進路       | 33 |



## 巻頭言

少子化と言われて久しくなりますが、実際に大学入学年齢の人口が大きく減り始めるのは今から約 5 年後です。大学・大学院の教育改革が声高に叫ばれ、優秀な学生の確保が大学のみならず各大学院・専攻においても課題となってきました。大阪大学理学研究科でも大学院カリキュラムの見直しが本格化してまいりました。

高分子科学専攻は、基幹講座 7 研究室に協力講座 4 研究室、博士前期課程の募集定員が 24 名に後期課程が 11 名の小さな専攻です。外部からの受験者を含め毎年約 40 名が当専攻を受験しますが、幸いなことにここ数年は、大学院合格者のほとんどが当専攻を選び入学しています。特に学部から高分子科学専攻の研究室へ入った学生の入学率が非常に高いというのが、高分子科学専攻の特徴です。現在の理学部化学科のカリキュラムでは、3 年生の 1 月から各研究室に配属され、実際の研究室生活がスタートします。それから大学院入試まで約半年ありますが、その間に各研究室において、自身の研究室のユニークさや各分野の魅力が学生に十分に伝えられていることが、高い入学率に現れているのではないかと思います。

日本の大学では、研究を進める上で大学院生の力が欠かせません。優秀な学生の力が研究を大きく進めますし、魅力ある研究がさらに優秀な学生を引きつけます。専攻としてはこのような好循環を何とか保ち続けたいものです。

さて、ここにこの 1 年の業績をこのレポートにまとめました。平成 25 年度の我々の活動は、十分魅力あるものだったでしょうか。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 25 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 25 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                      助教 神林直哉

### ○ 高分子構造・物性・機能論大講座

高分子物理化学研究室

教授 井上正志                      講師 浦川 理

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                      講師 寺尾 憲

### ○ 情報高分子大講座（蛋白質研究所）

蛋白質構造形成研究室

教授 後藤祐児                      助教 八木寿梓

蛋白質結晶学研究室

教授 栗栖源嗣                      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 (2013 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) 選択的分解型ポリマー

<平成25年度の主な研究活動概要>

これまで我々は、リビングカチオン重合および高感度刺激応答性高分子の合成を系統的に検討してきた。今年度は、(1) 新規カチオン重合開始剤系の開拓、(2) 選択的なポリマーの切断や分解型刺激応答性ポリマーの合成、(3) ブロックポリマーを用いたツボ型中空シリカナノ微粒子及びシリカナノリングの創製などを行った。

### (1) 新規カチオン重合開始剤系の開拓

新しい展開として、オキシラン類のカチオン開環重合開始剤系の開拓を行った。その結果、適切なルイス酸触媒  $[B(C_6F_5)_3]$  を用いた開始剤系により、ビニルエーテル (VE) とオキシラン化合物のビニル付加・開環同時カチオン共重合が交差生長反応を伴って進行することを見いだした<sup>1)</sup>。これまで、この種の共重合は進行しないと考えられており、初めての例となる。頻繁な交差生長のためには、両モノマーの反応性のバランス、ルイス酸触媒の選択、適切な生長カチオン種の生成が重要なポイントであった。まずイソブチレン

オキシド (IBO) から研究を進めたが(図1)、さらに種々の置換基のオキシランを用い、生成し得る生長炭素カチオン種と交差生長の関係についても検討した。

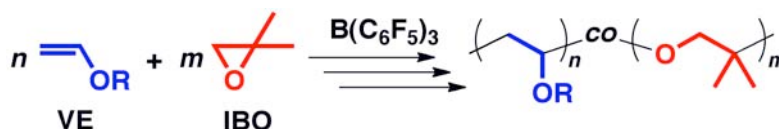


図1. アルキル VE と IBO のカチオン共重合

また、これまでカチオン重合でほとんど検討がなかった対イオン設計を行うために、VE のリビングカチオン重合において、種々の配位子による重合開始剤系の検討を進めた。今年度は新しい触媒配位子の設計として、Zr のサルフェン錯体を用いて VE のカチオン重合を行ったところ、最適条件下では分子量分布の狭いリビングポリマーが得られることがわかった。さらに、メタルフリー型開始剤系の検討も行った<sup>2)</sup>。

### (2) 選択的なポリマーの切断や分解型刺激応答性ポリマーの合成

我々はこれまで、植物由来の共役アルデヒドなどと VE の制御カチオン共重合で、

分子量分布が狭い交互型リビングポリマーの合成、およびそのポリマーの選択的酸加水分解を検討してきた。今年度は、この交互ポリマーを精密合成する方法を詳細に検討する<sup>3,4)</sup>と共に、温度・pH 応答性基やイオン性基<sup>5)</sup>を有する VE 類を用いた制御型交互共重合系を検討した<sup>6)</sup>。その結果、図 2 に示すように様々な刺激応答性を有する分子量分布の狭いポリマーが合成でき、さらに比較的穏和な酸性条件下で減圧除去可能な低分子にまで分解できた。

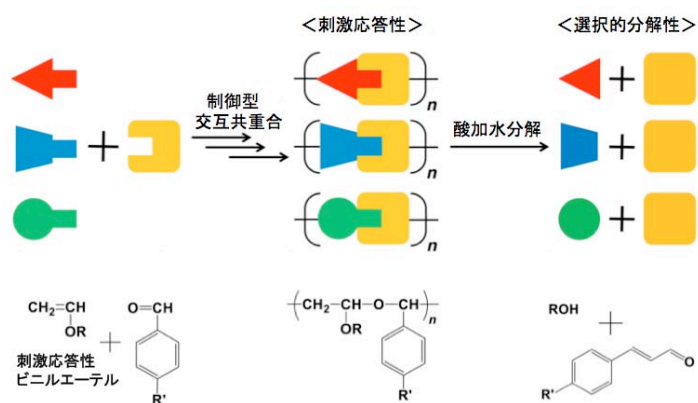


図 2. 選択的分解性を持つ刺激応答性ポリマー合成

また、この系を応用してリビングポリマーの特定位置に分解性ユニットを選択的に導入することにより、ポリマーを意のままに切断する新手法も見いだした。例えば、ポリマーの中心部にこのユニットを導入すると、分解後に正確に分子量半分のポリマーが得られた。また、ゲル化可能なブロックポリマーや内包物を含有した星型ポリマーに導入した場合には、加水分解によりそれぞれゾル化、内包物の放出が確認された。

### (3) ブロックポリマーを用いたツボ型中空シリカナノ微粒子及びナノリングの創製

アミノ基を有するシークエンスと疎水性シークエンスからなる両親媒性ブロックポリマーを合成し、それらを用いて温和な条件下（中性、室温）でテトラエトキシシランの重縮合（有機／無機融合）を行うことにより、大きさ（数十 nm）の揃ったツボ型中空ナノ微粒子が選択的に創製することを見いだした。さらに、疎水性セグメントの側鎖置換基の構造を変えることにより、ツボ口径の制御が可能になった。

また、オキシエチレン型の両親媒性ブロックポリマーを使用することにより、シリカナノ微粒子の配列制御が可能になった。例えば、15nm 程度のシリカナノ微粒子を用いると、最適 pH 条件下、自然界では見られないような配列（6～7 個の微粒子がリング状に配列）をすることがわかった。

#### <参考文献>

1. Kanazawa, A; Kanaoka, S.; Aoshima, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9330–9333.
2. Kanazawa, A; Hashizume, R.; Kanaoka, S.; Aoshima, S. *Macromolecules* **2014**, *47*, 1578–1585.
3. Ishido, Y.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S. *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 43–47.
4. Ishido, Y.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 4684–4693; **2014**, *52*, 1334–1343.
5. Shinke, Y.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 5293–5247; **2013**, *51*, 4828–4834.
6. Aoshima, S.; Oda, Y.; Matsumoto, S.; Shinke, Y.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S. *ACS Macro Lett.* **2014**, *3*, 80–85.

## 高分子反応化学研究室

<スタッフ> 鬼塚清孝 (教授) 岡村高明 (准教授) 神林直哉 (助教)

<研究のキーワード>

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

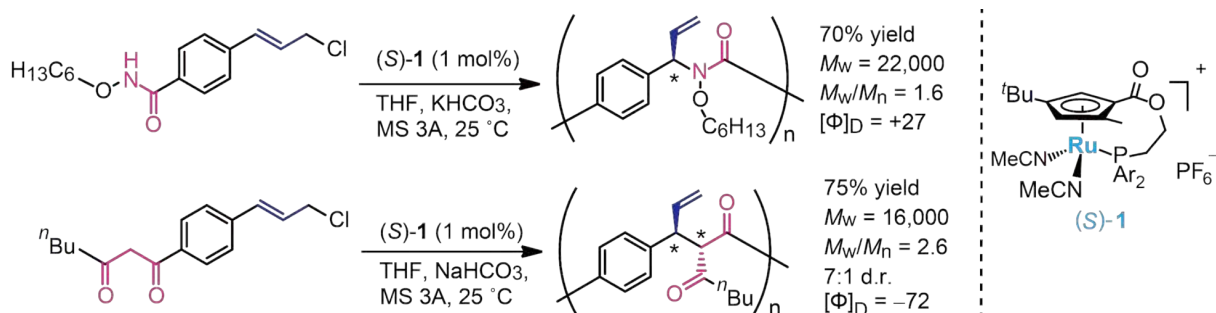
<平成25年度の主な研究活動概要>

当研究室では、遷移金属元素を活用した高分子科学を基軸として、新しい高分子合成反応の開拓と機能性高分子の創出に関する研究を行っている。今年度は、面不斉金属錯体触媒を用いた光学活性高分子の合成、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。

### 面不斉金属触媒による不斉アリル位置換反応を利用した不斉重合反応の開発

生体高分子に見られる高次構造及びその機能発現は、構成単位のキラリティーが非常に重要である。一方、人工高分子においてアキラルモノマーを用いた不斉重合は、主鎖に効率的に不斉点を導入することができるため、近年注目されている。

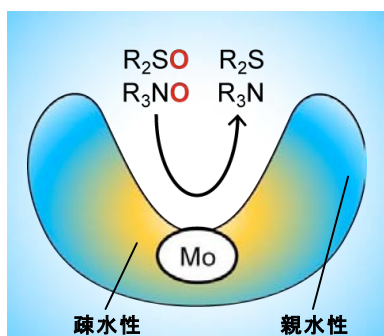
私たちは、面不斉ルテニウム(**1**)触媒を用いた不斉アリル位置換反応の開発を行った。本研究では、この高い反応性及び選択性に着目し、不斉重合反応への展開を行った。塩化アリル部位と求核部位を持つ二官能性モノマーを設計し反応を行ったところ、重合は定量的に進行し、光学活性高分子を与えた。高分子の各種測定による詳細な検討の結果、本重合反応系は、非常に高い立体選択性で進行しており、**1**が重合中においても効率的に不斉環境を構築していることが明らかになった。



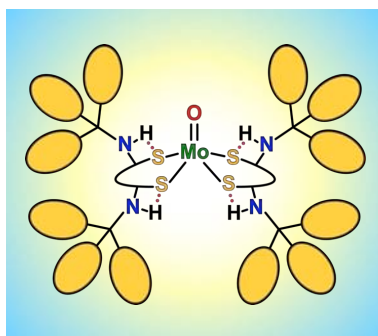
### 非極性溶媒に可溶性モリブデン錯体を用いた酵素疎水性反応場のモデル化

モリブデン酵素は、活性中心にモリブドプテリンという特異なジチオレン配位子を有し、中心金属が4価から6価の酸化状態をとることで、NADHによるスルホキシドやアミンN-オキシドの還元反応を触媒している。水溶性酵素であっても、高分子であるタンパク質に覆われた活性部位は疎水的環境に置かれ、弱い相互作用が効果的に働くことで、温和な条件下での高効率な触媒反応を達成していると考えられる。私たちはこれまでに、下図に示す疎水性ジチオラート配位子を用いて、非極性溶媒に可溶性

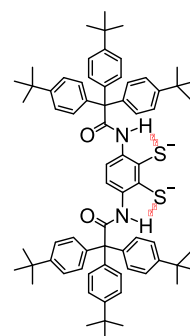
モリブデン酵素モデル錯体を設計・合成し、実際に非極性溶媒中では基質との反応が加速することを見出した。この反応を基に、界面活性剤を用いて疎水性モリブデン錯体のミセル水溶液を調製することで、酵素タンパク質が形成する微小疎水空間を再現し、NADH 類縁体によるアミン *N*-オキシドの触媒的還元を達成した。また、有機溶媒中での触媒反応や重水素効果を詳細に検討することで、触媒反応メカニズムを推定した。



酵素(水溶液中)



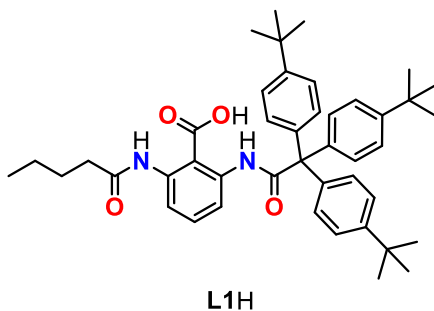
モデル(ミセル水溶液中)



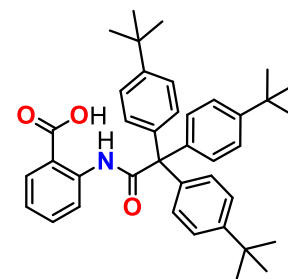
配位子の構造

### 分子内 NH $\cdots$ O 水素結合を有するマグネシウム依存性ホスファターゼモデル錯体

リン酸エステルやポリリン酸を加水分解するホスファターゼには  $Mg^{2+}$  イオン依存性のものが存在している。活性部位はマグネシウムカルボキシレート錯体であり、配位酸素原子の近傍にはアミド NH が存在し、NH $\cdots$ O 水素結合の存在を示唆している。分子内 NH $\cdots$ O 水素結合を持つ安息香酸マグネシウム誘導体を系統的に合成し、X 線解析により構造を決定したところ、配位酸素原子への水素結合は Mg-O 結合を長くするが、非配位酸素原子への水素結合は Mg-O 結合を短くする事が明らかになった<sup>1</sup>。嵩高く疎水的な置換基を持つ配位子 L1H、L2H (下図) を合成し、マグネシウム錯体および比較的共有結合性が高い亜鉛錯体  $[M(H_2O)_4(Ln)_2]$  ( $M-Ln$ ,  $M = Mg, Zn$ ;  $n = 1, 2$ ) を得た。錯体はトルエンのような非極性溶媒にも可溶で、リン酸エステル ( $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$ )<sub>3</sub>PO の加水分解を  $CD_2Cl_2$  で行ったところ、反応速度は  $Zn-L2 > Mg-L2 > Zn-L1 > Mg-L1$  の順となった。これは、M-O 結合、NH $\cdots$ O 水素結合の強さと配位水の酸性度と良い相関があり、非配位酸素原子への水素結合を形成し、M-O 結合が強くと、配位水の酸性度が低い即ち、共役塩基の塩基性が高い程、加水分解反応が速い事が示された。共有結合性の高い亜鉛錯体の方が、M-O が強く、実験結果と一致した。以上の結果は、加水分解酵素においても水素結合が配位水の酸性度を変化させ反応性を制御している事を示唆している。



L1H



L2H

<参考文献>

- Okamura, T.; Nakagawa, J., *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 10812–10824.

## 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) 誘電緩和 (2) レオロジー (3) 複屈折 (4) 共結晶 (5) 水素結合

<平成25年度の主な研究活動概要>

これまで当研究室では、粘弾性、流動光学、誘電緩和測定を用いて、様々な高分子材料の物性と分子運動特性との関係について検討してきた。今年度は、シンジオタクチックポリスチレン(sPS)と種々の低分子が形成する共結晶の構造とダイナミクス、および分子間水素結合により会合体を形成する系のレオロジー特性に関する研究を中心に進めた。

### (1) sPS 共結晶中のゲスト低分子のダイナミクス<sup>1</sup>

sPS のクロロホルム溶液をキャストすると、 $\delta$ 型の共結晶が形成される。この共結晶中で、sPS は  $(T_2G_2)_2$  型のらせん構造をとり、sPS のらせん鎖が取り囲む  $0.12\sim 0.16\text{nm}^3$  の空間内に溶媒であるクロロホルムが包接される。このフィルムを他の低分子の液体中に浸漬すると、ゲスト交換が容易に起こるため、様々な低分子を結晶内に内包させることが可能となる。このようにサブナノ空間に拘束された分子のダイナミクスは、あまり研究例がなく、その全容を明らかにするために、極性低分子を包接させた系について、誘電緩和測定を行った。

Fig.1 に一例としていくつかの周波数で測定した sPS/ベンゾニトリル (BN) 共結晶系の誘電損失率  $\epsilon''$  を温度の関数として示す。ゲスト分子を含まない sPS のみのデータとの比較から、この図にみられる 3 つの緩和ピークは、すべて BN が持つ大きな電気双極子ベクトルの回転に由来する緩和だと考えられる。また、結晶が存在しないアタクチック PS/BN 混合系のデータとの比較より、図中のピーク  $a_1$  と  $a_2$  が非晶領域、 $c$  が結晶領域でのゲスト分子の緩和であると結論した。

様々なゲスト分子を包接した共結晶系につ

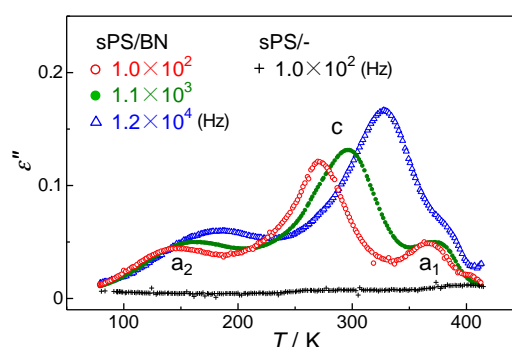


Fig.1 Temperature dependence of dielectric loss  $\epsilon''$  for sPS / BN and sPS without guest systems at various frequencies.

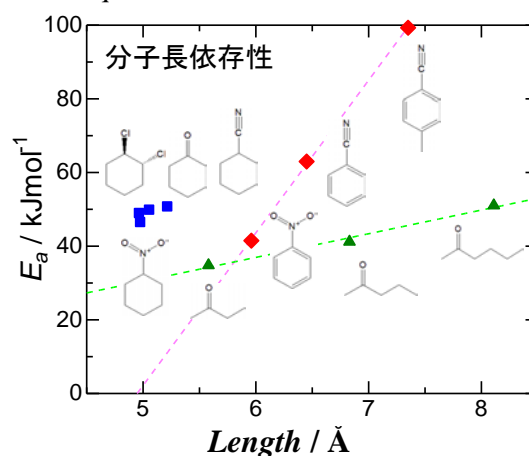


Fig.2 Molecular size dependence of activation energies for several guest molecules in sPS.

いて、 $c$ 緩和が観察され、その緩和時間の温度依存性が広い温度範囲で Arrhenius 式に従うことがわかった。Fig.2 は  $c$  緩和の緩和時間に関する活性化エネルギー  $E_a$  を、ゲスト分子のサイズ（分子の長軸）に対してプロットしたものである。この図より、 $E_a$  が分子構造やそのサイズに強く依存し、特に同種の系列の分子群においては、分子サイズと  $E_a$  に一定の相関があることがわかる。 $\delta$  相の空隙は異方的な形状であり、最も長い部分で約  $8.1\text{\AA}$  と推定されている。 $E_a$  がゲストの構造やサイズに強く依存するのは、ゲスト分子と空隙のサイズが近いため、わずかな分子構造の違いが結晶中でのパッキングに強く影響することが原因だと考えられる。

## (2) 会合性ポリマーブレンドの熱的・力学的特性

高分子混合系に水素結合などの比較的強い引力的な相互作用を導入すると、ポリマーコンプレックスと呼ばれる分子間会合体が形成され、材料の物性が大きく変化する可能性がある。本研究は、比較的強い分子間相互作用である水素結合が高分子の物性に及ぼす影響を詳しく解明することを目的に行った。

Poly(2-vinylpyridine) (P2VP) と Poly(vinylphenol) (PVPh) のポリマーブレンドは、Fig.3 に示すような分子間水素結合の形成が期待される相溶系である。これらの高分子を 1,4-dioxane (DIOX) に溶解し、混合すると沈殿が生じる。これは異種高分子間水素結合により、会合体が形成され不溶化することを意味する。また、形成される会合体中の組成は、1:1 に近いことが、元素分析等の結果からわかった。なお dimethyl sulfoxide (DMSO) 中では分子間水素結合の切断のため、このブレンドは溶解する。

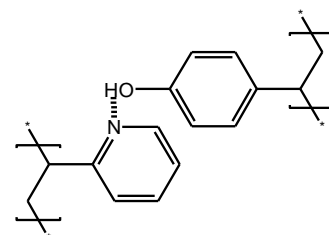


Fig.3 Hydrogen bond in PVPh/P2VP blend.

PVPh/P2VP 系について、ガラス転移温度  $T_g$  とゼロずり粘度  $\eta_0$  を測定した結果をそれぞれ Fig.4(a),(b)に示す。 $T_g$  および  $\eta_0$  (対数値) のブレンド組成依存性は、一般に成分高分子間に強い相互作用が働かない場合、直線的あるいは下に凸の

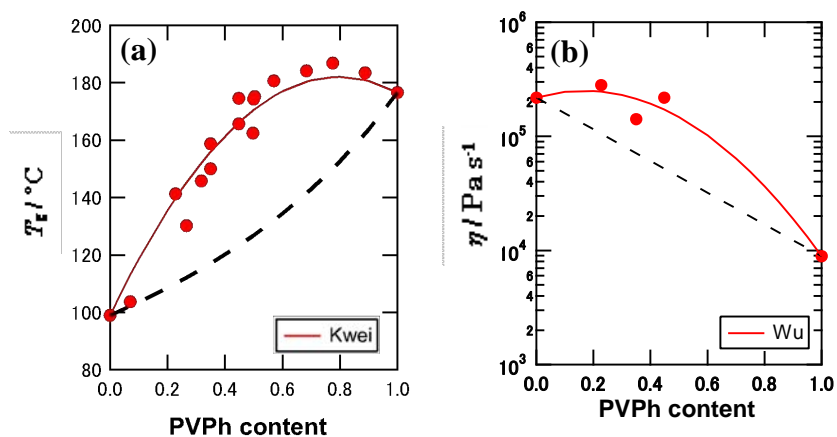


Fig. 4 Dependence of  $T_g$  (a) and  $\eta_0$  (b) on the PVPh content for PVPh / P2VP blends.

形になることが知られている。

Fig.4 の組成依存性が上に凸となった原因は、分子間水素結合による会合体の形成にあると結論した。

## <参考文献>

1. Kobayashi, H.; Urakawa, O.; Kaneko, F.; Inoue, T. *Nihon Reoroji Gakkaiishi* **2014**, *42* (1), 19–23.

## 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) 生体高分子 (2) モノクローナル抗体 (3) 分子認識  
(4) 遷移金属錯体 (5) 触媒 (6) 遷移金属錯体

<平成25年度の主な研究活動概要>

当研究室では、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<sup>1</sup>。本年度は軸不斉をもつ光学異性体を認識するモノクローナル抗体や、遷移金属錯体に結合するモノクローナル抗体を作製し、それぞれの抗体の機能を探究した。また、補因子とタンパク質からなる酵素の触媒活性が、補因子<sup>2</sup>とタンパク質をそれぞれ別の合成高分子に固定することにより、これらの高分子材料を接触させたり離したりすることで、その触媒活性がオン/オフになる触媒機能制御システムを開発することができた。

(1) ビナフトール誘導体の光学異性を識別するモノクローナル抗体の作製

軸不斉を有し、不斉触媒における金属錯体のキラル配位子として用いられるビナフトチル基に注目した。本研究ではビナフトチル誘導体 **1** の2種の光学異性体である **1(S)** または **1(R)** (図1)を抗原決定基として免疫を行い、作製した抗体のキラル識別能について調査した。**1(S)**あるいは**1(R)**をそれぞれ貝類のタンパク質(KLH)に修飾して免疫用抗原(**1(S)**-KLH, **1(R)**-KLH)を作製した。同様に、ウシ血清アルブミン(BSA)を用いて検定用抗原(**1(S)**-

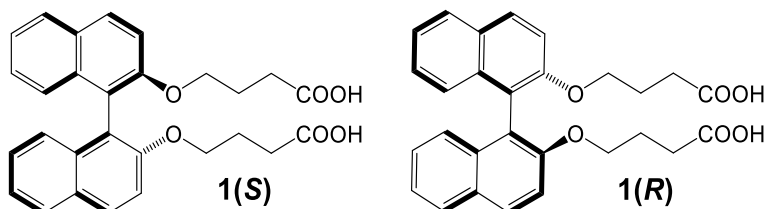


図1. **1(S)** および **1(R)** の構造式

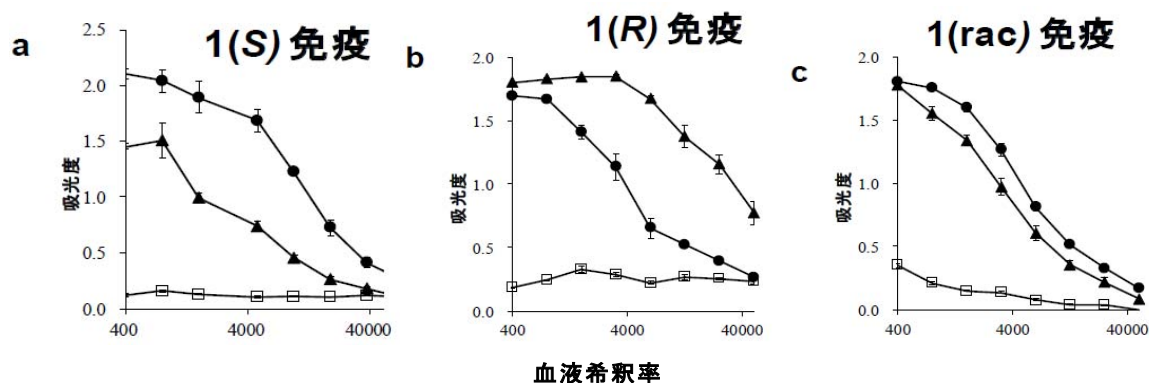


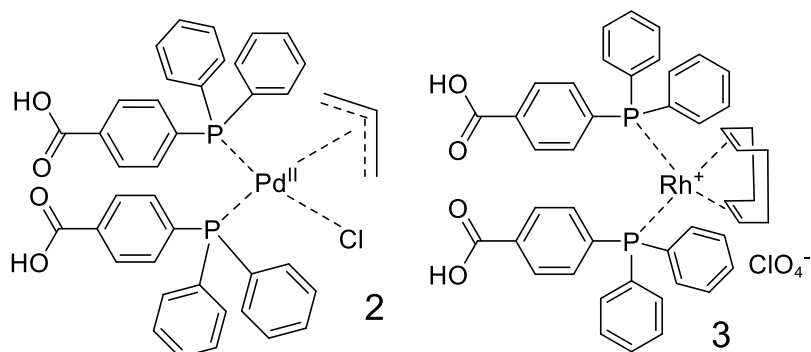
図2. **1(S)** (a), **1(R)** (b), **1(rac)** (c) を抗原決定基として免疫したマウスの血液を用いて行ったELISAの結果. **1(S)**-BSA (●), **1(R)**-BSA (▲), BSA (□) への抗体結存量.

BSA, **1(R)**-BSA)を合成した。マウスへの免疫後、酵素標識抗体測定法(ELISA)によりマウス血中における抗体量を測定した。**図 2** において縦軸の値は ELISA における呈色反応の吸光度を表しており、この値が大きいほど目的の抗体量が多いことを意味する。いずれの免疫においてもマウス体内で抗原決定基に結合する抗体が産生されていることが確認できた。高い血液希釈率でも吸光度に有意差が見られたことから、結合力の強い抗体が産生されていることが示唆された。*S* 体を免疫すれば *S* 体に、*R* 体を免疫すれば *R* 体に特異的な抗体が産生されていることが確認された。一方、**1(S)**と**1(R)**のラセミ体(**1(rac)**)の免疫では *S* 体、*R* 体への結合量に差はほとんど見られなかった。免疫したマウスの抗体産生細胞とマウス骨髄腫細胞を用いて細胞融合を行った。ELISA で抗原決定基に特異的に結合する抗体を産生する融合細胞のみを選びだし、限界希釈法によりモノクローン化した。*S* 体を免疫することによって得たモノクローナル抗体 S1E11 と **1(S)**、**1(R)** との解離定数はそれぞれ  $3.3 \times 10^{-8} \text{ M}$ 、 $1.6 \times 10^{-4} \text{ M}$  と見積もられ、4900 倍強く *S* 体に結合することがわかった。今後、これらのモノクローナル抗体を利用すれば、光学活性体分離システム、不斉触媒への展開が可能になると考えている。

## (2) 遷移金属錯体に対するモノクローナル抗体の作製

優れた分子認識能を持つ抗体と優れた触媒活性をもつ金属触媒を組み合わせた機能性触媒を設計した。遷移金属錯体に結合するモノクローナル抗体が得られれば、その抗体と遷移金属錯体との複合体は特異的な反応場として利用できる可能性がある。遷移金属錯体だけでは現れないような基質特異性や立体選択性を付与することができると考えた。本研究では炭素-炭素結合形成反応の触媒となるパラジウム錯体を取り込むモノクローナル抗体の作製を目指した。

$\pi$ -アリルパラジウム錯体 **2**(**図 3**)を貝類のタンパク質であるヘモシアニン(KLH)に導入することにより抗原を合成した。この抗原を2週間間隔でマウスに免疫した。免疫したマウスの血中に錯体 **2** と結合する抗体が存在するか否かを ELISA により評価した。その結果、免疫したマウス体内で目的の抗体が作られていないことがわかった。



**図 3.** 抗原決定基として合成した遷移金属錯体

新たにロジウムを中心金属とする遷移金属錯体 **3**(**図 3**)を合成し、マウスに免疫を行い、同様に ELISA により抗体価を評価したところ、明らかにロジウム錯体 **3** に結合する抗体の存在を確認することができた。今後、錯体 **3** に結合するモノクローナル抗体を単離し、この抗体と錯体 **2** との複合体を用いて様々な水系触媒反応を検討する。

1. 山口浩靖 高分子 **2014**, 63, 43-44.
2. Kobayashi, Y.; Takashima, Y.; Hashidzume, A.; Yamaguchi, H.; Harada, A. *Sci. Rep.* **2013**, 3, 1243.



# 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 (2) 巨視的自己組織化 (3) 自己修復 (4) 超分子触媒
- (5) ホスト-ゲスト相互作用 (6) ヒドロゲル

<平成25年度の主な研究活動概要>

これまで当研究室では、シクロデキストリン (CD) や抗体をホスト分子として用いて、様々な超分子ポリマーを合成し、その機能について検討してきた。今年度は、CD をホスト分子とし、アダマンタンやフェロセン、アゾベンゼンをゲスト分子として、ポリマーを合成し、ホスト-ゲスト相互作用によるゲルの生成や、その自己修復性などについて検討した。

## 1) $\beta$ CD とアダマンタンを有するゲルによる自己修復

優れた自己修復材料を得るためにゲストとして  $\beta$ CD に強く取り込まれるアダマンタン(Ad)を用いた。Ad のモノマーは水に不溶であるが、 $\beta$ CD のモノマーと水中で混合することにより水に可溶化され、アクリルアミドを共重合することにより、ヒドロゲルが得られた。このゲルは自立性が高く、約 1 MPa の材料強度を有していた。このゲルはナイフで切断しても切断面を接触させるだけで速やかに面選択的な強い接着を示した。ゲル強度は 24 時間後にはほぼ 100 % まで材料強度が回復し、完全な自己修復を達成することができた。さらにこのゲルは切断してから 20 時間放置しても、切断面を接触させることにより、接合し、修復できた (図 1) <sup>1</sup>。

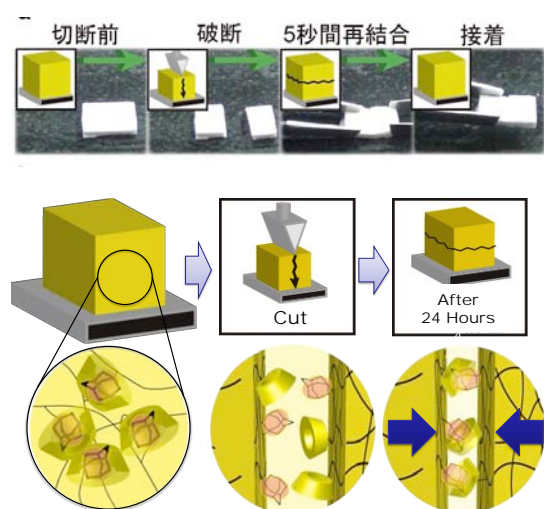


図 1.  $\beta$ CD とアダマンタンを有するゲルによる自己修復

## 2) $\beta$ CD とアダマンタンを有するゲルによる形状記憶

上述のゲルにおいて、ホスト-ゲストの含有率が低い場合、柔らかいゲルが生成した。このゲルを降伏点以下の 2 倍に伸張しても、初期の形状に回復し、降伏点以上では最大 10 倍まで伸長した。このような物性は化学架橋されたゲルでは見られない性質であった。すなわち、ホスト-ゲスト相互作用を導入することにより、形状記憶性を示し、高い靱性を示すことがわかった<sup>2</sup> (図 2)。

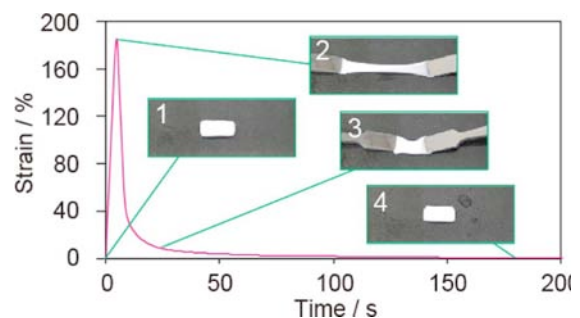


図 2.  $\beta$ CD とアダマンタンを有するゲルによる形状記憶

### 3) $\beta$ CD とフェロセンを有するゲルによる酸化還元応答伸縮

$\beta$ CD モノマー、フェロセンモノマー、アクリルアミド、ビスアクリルアミドを共重合することにより、ヒドロゲルを合成した。このヒドロゲルは酸化により伸長し、還元により収縮した。すなわち、フェロセンは酸化されてフェロセニウムカチオンになり、 $\beta$ CD に取り込まれず、架橋密度が低下し、ゲルが伸長した。一方、還元すること、カチオンは元のフェロセンに戻り、CD 環に取り込まれ、ゲルは収縮した<sup>3</sup> (図 3)。

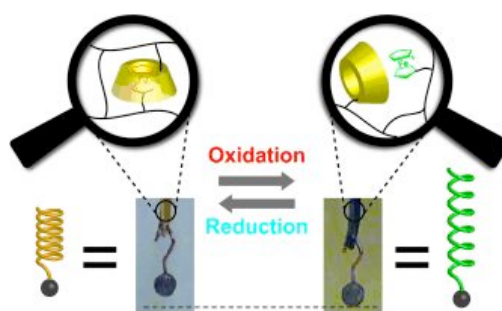


図 3.  $\beta$ CD とフェロセンを有するゲルによる酸化還元応答伸縮

### 4) CD ゲルとゲストゲルによる巨視的自己組織化の選択性

先に我々は CD ゲルとゲストゲルが、ホスト-ゲスト相互作用を通じて、巨視的に結合することを見いだした。今回、CD のゲルは様々なゲストゲルのゲスト部を厳密に認識して結合すること、またゲスト分子のポリマー主鎖との結合形式に応じたゲル間の接着挙動の解明、さらに、その結合が pH など、さまざまな外部刺激により、制御されることを見いだした<sup>4</sup> (図 4)。

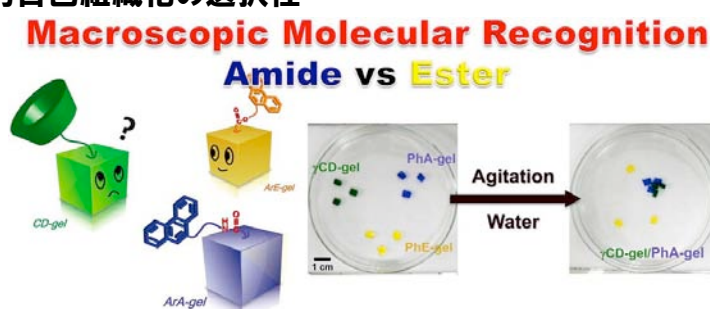


図 4. CD ゲルとゲストゲルの巨視的自己組織化

### 5) CD-Ru ホスフィン触媒による開環メタセシス重合

本研究では基質の認識部位および触媒の活性化部位を有する超分子触媒の合成を行い、水中での重合反応を試みた。基質の認識部位として CD を選択し、ジシクロヘキシルホスフィン配位子を有するルテニウム錯体を合成し、水系での開環メタセシス重合の活性について検討したところ、包接を介した重合反応が進行することが明らかとなった<sup>5</sup> (図 5)。

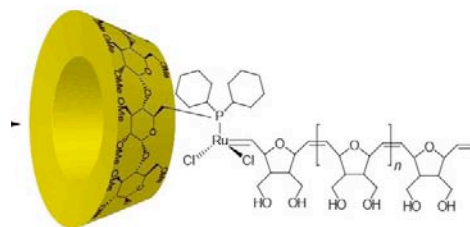


図 5. CD-Ru ホスフィン触媒を用いた開環メタセシス重合

#### <参考文献>

1. Kakuta, T.; Takashima, Y.; Nakahata, M.; Otsubo, M.; Yamaguchi, H.; Harada, A., *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 2849-2853.
2. Kakuta, T; Takashima, Y; Harada, A., *Macromolecules*, **2013**, *46*, 4575-4579.
3. Nakahata, M; Takashima, Y; Hashidzume, A.; Harada, A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 5731-5735.
4. Hashidzume, A.; Zheng, Y.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A., *Macromolecules*, **2013**, *46*, 1939-1947.
5. Takashima, Y.; Uramatsu, K.; Jomori, D.; Harima, A; Otsubo, M; Yamaguchi, H.; Harada, A. *ACS Macro Lett.*, **2013**, *2*, 384-387.

## 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25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) べん毛輸送装置蛋白質とV型ATPaseのハイブリッド分子が機能することを証明

べん毛輸送装置構成蛋白質の構造は回転触媒として知られるF/V型ATPaseと非常に良く似ている。そこで、両者のハイブリッドを作製し、機能し得るかどうかが調べた。V型ATPaseの回転軸に類似するがより単純な構造を持つべん毛蛋白質FliJに着目し、V型ATPaseのサブユニットとの回転軸との入れ替えを試みた。すると、FliJはNativeのV型ATPaseと同様の構造を持つ複合体を形成し、ATPase加水分解活性を向上させることから、FliJが軸として機能することが明らかになった。また、これにより両者の進化的な関係が明らかになると共にF/V型ATPaseがどのように機能を獲得・進化させたかについて手がかりを得た<sup>1</sup>。

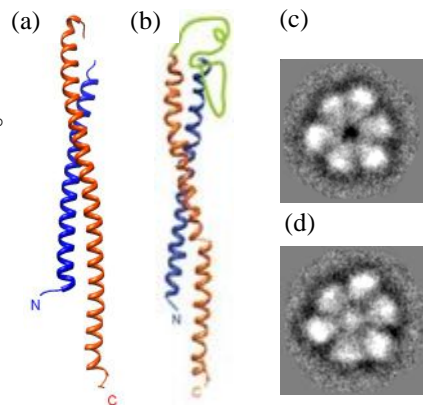


Fig.1 FliJ と V-ATPase のハイブリッド (a) FliJ の構造, (b) V-ATPase D subunit の構造, (c) V-ATPase A3B3 複合体の EM 像, (d) A3B3-FliJ 複合体の EM 像

### (2) コレラ菌走化性受容体 Mlp24 リガンド認識のしくみ

コレラ菌の走化性受容体 Mlp24 は、べん毛の回転方向を制御する走化性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する。そこで、Mlp24 のリガンド結合領域の構造を解析し、分子認識機構を調べた。今回、Mlp24 と Arg の複合体の結晶構造を解析し、昨年までに解析したリガンド未結合の構造と比較した。その結果、

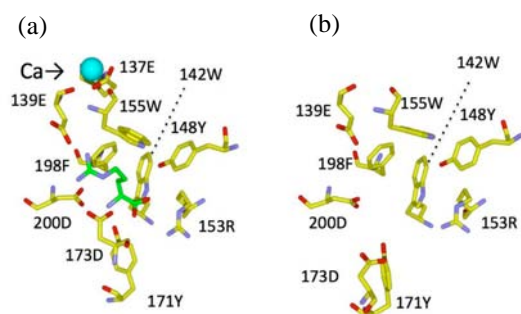


Fig.2 (a) Mlp24-Arg 複合体, (b) Mlp24 の基質結合領域の構造

アミノ酸骨格の認識機構は類縁の Mcp\_N と同様であること、リガンド結合に金属イオンが関係する可能性があること、リガンド結合により、結合部位が開閉運動を行うことが明らかになった。

### (3) YFP 挿入変異体の構造と蛍光特性の関係

蛍光タンパク質に変異を導入して作られた分子センサーは、現代の医学・生物学研究に不可欠なツールとなり、広く用いられている。最近、黄色の蛍光を発する YFP の挿入変異体で、蛍光の圧力応答性が著しく向上したのが見つかった。そこで、蛍光の圧力応答機構を解明するため、圧力応答性が生じた Gly 挿入変異体 YFP-1G (Gly 1 残基挿入) と YFP-3G (Gly 3 残基挿入) の構造それぞれ 1.3 Å および 1.5 Å 分解能で解析した。その結果、蛍光の圧力応答の原因は、変異により分子内部に入り込んだ発色団近傍の水分子が圧力に応答して出入りすることであると示唆された<sup>2</sup>。

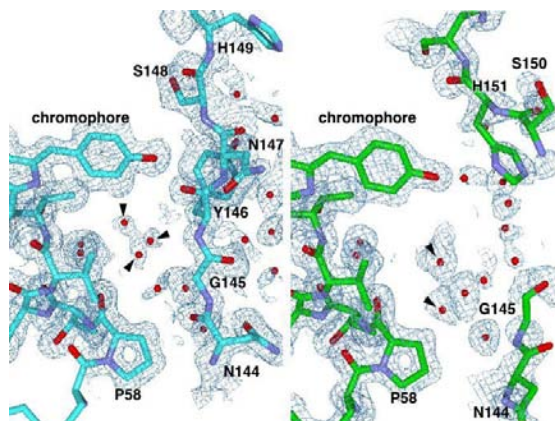


Fig.3 YFP 挿入変異体の常圧での発色団近傍の構造 左：YFP-1G、右：YFP-3G

### (4) シンジオタクチックポリスチレン (sPS) とポリエチレングリコール (PEG) の共結晶形成

sPS は、単位格子内の空孔に 1～2 個の低分子が入った共結晶を形成する。近年、分子量が 1000 に至るポリエチレングリコール (PEG1000) も導入できることが明らかになった。しかし、sPS と高分子量化合物の共結晶においてゲストが 2 つの空孔に跨るのか、約二倍の体積をもつ大きな空孔が形成されるのか不明であった。そこで、分子量 2000 の PEG を導入した sPS/PEG2000 複合体の構造を調べたところ、1 分子当たり 4 個の空孔を利用することが明らかになり、ゲスト分子が柔軟で結晶領域が空孔を提供できれば、導入できるゲストの分子量に制限がないことが示唆された<sup>3</sup>。

#### <参考文献>

1. J. Kishikawa, et al., *PLoS One* **2013**, 8, e64695.
2. TM. Watanabe et al., *PLoS One* **2013**, 8, e73212. .
3. F. Kaneko, et al., *Chem. Lett.* **2014** in press..

# 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 (講師)

<研究のキーワード>

- (1) 高分子電解質コンプレックス (2) コロイド安定性 (3) 両親媒性高分子  
(4) 逆ミセル (5) 剛直環状多糖誘導体

<平成25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25年度は、以下の研究を行った：(1) 種々の高分子電解質コンプレックスのコロイド形成機構；(2) 両親媒性高分子の合成と有機溶媒中での集合体形成；(3) 直鎖高分子と異なる環状高分子の剛直性と局所構造。

## 種々の高分子電解質コンプレックスのコロイド形成機構

優れた材料物性と特異的な相互作用のために、医用材料、高分子凝集剤、半透膜などの様々な分野で応用されている高分子電解質コンプレックスが希薄水溶液中で形成されるコロイドの形成機構について詳細に調べた。具体的には、ビニル系高分子電解質としてポリアクリル酸ナトリウム(PA)とポリビニルアミン塩酸塩(PVA)、イオン性多糖として抗凝血作用のあるアニオン性多糖であるヘパリン(Hep)と抗菌作用を有するカチオン性多糖であるキトサン(Chts)の異なる組み合わせが、純水中およびNaCl水溶液中で形成する高分子電解質コンプレックスを、静的・動的・電気泳動光散乱測定によって調べた。

Hep-Chts、Hep-PVA、PA-Chts、およびPA-PVAの4つの組み合わせの混合水溶液に対して電気泳動光散乱測定を行い、いずれの複合体もイオン基が1:1の混合比のときにゼータ電位がゼロとなり、それ以外の非当量混合比のときには複合体は過剰成分によって電荷を帯びていることが分かった。さらに、同じ4種類の複合体について静的光散乱測定を行い、重量平均会合数  $N_{0,w}$  が当量混合比(すなわち、溶液中に含まれる全解離基に対するマイナス電荷のモル分率  $x_- = 0.5$ ) のときに極大になることを見出した(図1)。コロイド状の複合体が成長しながら過剰高分子電解質成分を吸着し、臨界電荷量に達した時に成長が停止するというモデルにより、図1の結果が定量的に記述された。

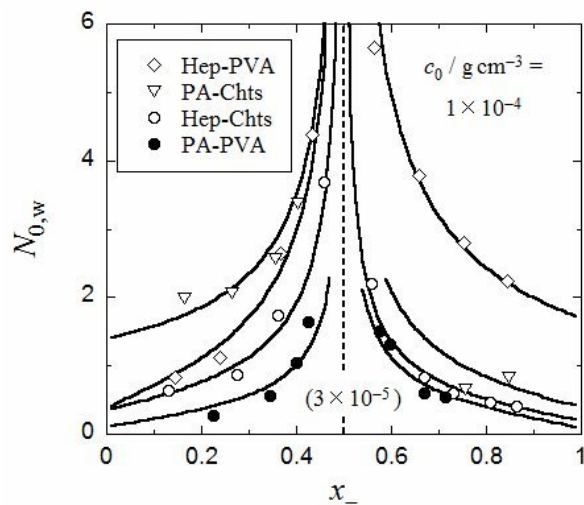


図1. 種々の高分子電解質コンプレックスの会合数と混合比の関係

## 両親媒性高分子の合成と有機溶媒中での集合体形成

疎水性ユニットとしてスチレン (St)、親水性ユニットとして 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 (AMPS)、および、ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド (VTAC) を用いて、可逆的付加開裂連鎖移動重合により、ブロック共重合体 PS(x)-PA(y)、PS(x)-PV(y) を合成した。これらのブロック共重合体の 1,2-ジクロロエタン (DCE) 中における集合体形成を光散乱測定によって調査した。

PS(x)-PV(y) の集合体について、重量平均分子量 ( $M_w$ ) と流体力学的半径  $R_H$  を決定した。これらの結果を用い、PS(x)-PV(y) の集合体構造を理論的に解析した結果、 $x/y > 6$  では星形逆ミセルが、 $x/y < 6$  ではブラシ状逆ミセルが形成していることがわかった (図 2)。

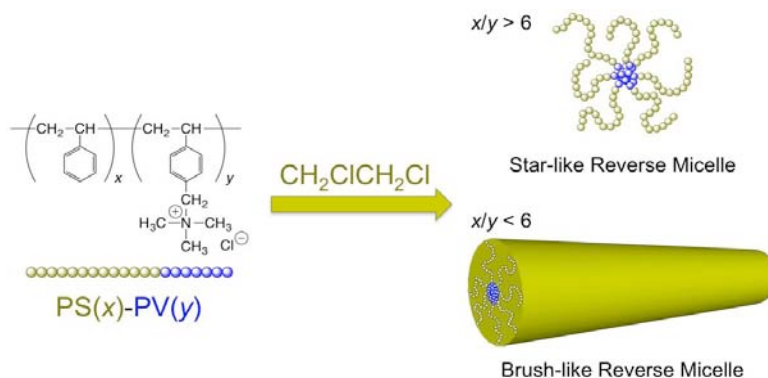


図 2. PS(x)-PV(y) が DCE 中で形成する逆ミセルの構造

## 直鎖高分子と異なる環状高分子の剛直性と局所構造

屈曲性の環状高分子の局所構造が直鎖のそれと同じになることはほぼ自明であるのに対し、剛直環状鎖の場合、その固有の曲率が局所構造や剛直性に影響を及ぼしうる。本研究では 1,4-ジオキササン中の環状アミロース (トリスフェニルカルバメート) (cATPC) の剛直性と残基あたりの経路長が直鎖から予測されるものであったのに対し、

ケトン及びエステル中では、溶媒分子サイズ (溶媒のモル体積) の増加と共に、直鎖との違いが顕著になることを見出した (図 3 参照)。先の研究より直鎖 ATPC の分子形態には溶媒との相互作用が重要であることがわかっており、溶媒との相互作用が直鎖と環状鎖で異なることが示唆される。実際、これらの溶媒中における環状高分子間の分子間相互作用は、直鎖のものとは比べて著しく引力的になることがわかった。

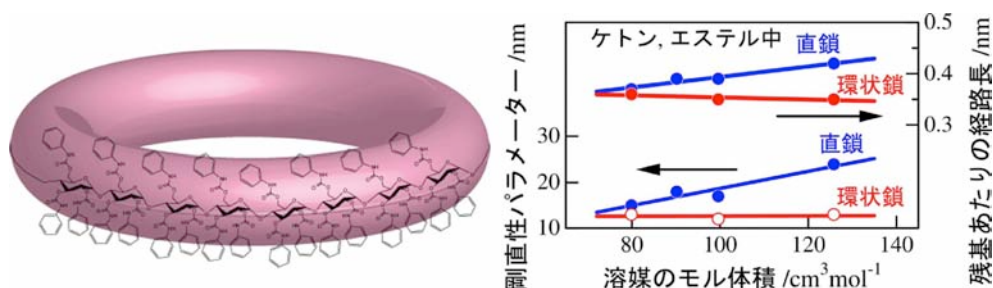


図 3. (左) 環状アミローストリス (フェニルカルバメート) の構造 (右) 鎖の剛直性と残基あたりの経路長の溶媒分子のモル体積に対するプロット

### <参考文献>

1. Liu, H.; Sato, T. *Chinese J. Polym. Sci.* **2013**, *31*, 39–49.
2. Arai, T.; Masaoka, M.; Michitaka, T.; Watanabe, Y.; Hashidzume, A.; Sato, T. *Polymer J.* **2014**, *46*, 189–194.
3. Asano, N.; Kitamura, S.; Terao, K. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 9576–9583.



論文リスト  
(2013 年分)



---

## Original Papers

---

- O-1** Concurrent Cationic Vinyl-Addition and Ring-Opening Copolymerization Using  $B(C_6F_5)_3$  as a Catalyst: Copolymerization of Vinyl Ethers and Isobutylene Oxide via Crossover Propagation Reactions  
Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.  
*J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9330–9333.
- O-2** Selectively Degradable Alternating Copolymers of Isobutyl Vinyl Ether and Plant-Derived Aldehydes with Acyclic Side Chains: Effects of Side Group Structures on Copolymerization Behaviors  
Ishido, Y.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.  
*J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 4684–4693.
- O-3** Precise Synthesis of pH-Responsive Copolymers with Naphthoic Acid Side Groups via Living Cationic Polymerization  
Shinke, Y.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.  
*J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 5239–5247.
- O-4** Precision Synthesis of Graft Copolymers via Living Cationic Polymerization of p-Acetoxystyrene Followed by Friedel-Crafts-Type Termination Reaction  
Shinke, Y.; Yamamoto, H.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.  
*J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 4675–4683.
- O-5** Living Cationic Polymerization of Vinylnaphthalene Derivatives  
Shinke, Y.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.  
*J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 4828–4834.
- O-6** Systematic Investigation of Relationship between Strength of  $NH\cdots S$  Hydrogen Bond and Reactivity of Molybdoenzyme Models  
Okamura, T.; Ushijima, Y.; Omi, Y.; Onitsuka, K.  
*Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 381–394.
- O-7** Metal Complex with Terpyridine Derivative Ligand as Highly Selective Colorimetric Sensor for Iron(III)  
Wang, P.; Okamura, T.; Zhou, H.-P.; Sun, W.-Y.; Tian, Y.-P.  
*Chin. Chem. Lett.* **2013**, *24*, 20–22.
- O-8** Asymmetric Auto-Tandem Catalysis with a Planar-Chiral Ruthenium Complex: Sequential Allylic Amidation and Atom-Transfer Radical Cyclization  
Kanbayashi, N.; Takenaka, K.; Okamura, T.; Onitsuka, K.  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4897–4901.
- O-9** Strong  $NH\cdots S$  Hydrogen Bonds in Molybdoenzyme Models Containing Anilide Moieties  
Okamura, T.; Kunisue, K.; Omi, Y.; Onitsuka, K.

*Dalton Trans.* **2013**, *42*, 7569–7578.

- O-10** Zinc(II) and Cadmium(II) Complexes with 1,3,5-Benzenetricarboxylate and Imidazole-Containing Ligands: Structural Variation via Reaction Temperature and Solvent  
Luo, L.; Chen, K.; Liu, Q.; Lu, Y.; Okamura, T.; Lv, G.-C.; Zhao, Y.; Sun, W.-Y.  
*Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 2312–2321.
- O-11** Contribution of Intramolecular NH $\cdots$ O Hydrogen Bonds to Magnesium-Carboxylate Bonds  
Okamura, T.; Nakagawa, J.  
*Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 10812–10824.
- O-12** Dynamic Segment Size of the Cellulose Chain in an Ionic Liquid  
Maeda, A.; Inoue, T.; Sato, T.  
*Macromolecules* **2013**, *46*, 7118–7124.
- O-13** Viscoelastic Behavior of Polymerized Ionic Liquids with Various Charge Densities  
Morishima, K.; Inoue, T.  
*Nihon Reorogi Gakkaishi* **2013**, *41*, 151–156.
- O-14** Dynamic Viscoelasticity and Birefringence of Poly(ionic liquids) in the Vicinity of Glass Transition Zone  
Inoue, T.; Matsumoto, A.; Nakamura, K.  
*Macromolecules* **2013**, *46*, 6104–6109.
- O-15** Dielectric Relaxation of Monodisperse Linear Polyisoprene: Contribution of Constraint Release  
Matsumiya, Y.; Kumazawa, K.; Nagao, M.; Urakawa, O.; Watanabe, H.  
*Macromolecules* **2013**, *46*, 6067–6080.
- O-16** Dynamics of a Probe Molecule Dissolved in Several Polymer Matrices with Different Side-Chain Structures: Determination of Correlation Length Relevant to Glass Transition  
Nobukawa, S.; Urakawa, O.; Shikata, T.; Inoue, T.  
*Macromolecules* **2013**, *46*, 2206–2215.
- O-17** Viscoelastic Behavior of Polymerized Ionic Liquids with Various Charge Densities  
Nakamura, K.; Fukao, K.; Inoue, T.  
*Nihon Reorogi Gakkaishi* **2013**, *41*, 21–27.
- O-18** Reversible self-assembly of gels through metal-ligand interactions  
Kobayashi, Y.; Takashima, Y.; Hashidzume, A.; Yamaguchi, H.; Harada,

- A.  
*Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1243.
- O-19** Preorganized Hydrogel: Self-Healing Properties of Supramolecular Hydrogels Formed by Polymerization of Host–Guest-Monomers that Contain Cyclodextrins and Hydrophobic Guest Groups  
Kakuta, T.; Takashima, Y.; Nakahata, M.; Otsubo, M.; Yamaguchi, H.; Harada, A.  
*Adv. Mater.* **2013**, *25*, 2849–2853.
- O-20** Macroscopic Self-Assembly Based on Molecular Recognition: Effect of Linkage between Aromatics and the Polyacrylamide Gel Scaffold, Amide versus Ester  
Hashidzume, A.; Zheng, Y.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A.  
*Macromolecules* **2013**, *46*, 1939–1947.
- O-21** Ring-Opening Metathesis Polymerization by a Ru Phosphine Derivative of Cyclodextrin in Water  
Takashima, Y.; Uramatsu, K.; Jomori, D.; Harima, A.; Otsubo, M.; Yamaguchi, H.; Harada, A.  
*Acs Macro Lett.* **2013**, *2*, 384–387.
- O-22** Redox-Generated Mechanical Motion of a Supramolecular Polymeric Actuator Based on Host-Guest Interactions  
Nakahata, M.; Takashima, Y.; Hashidzume, A.; Harada, A.  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5731–5735.
- O-23** Highly Elastic Supramolecular Hydrogels Using Host-Guest Inclusion Complexes with Cyclodextrins  
Kakuta, T.; Takashima, Y.; Harada, A.  
*Macromolecules* **2013**, *46*, 4575–4579.
- O-24** pH-Responsive Self-Assembly by Molecular Recognition on a Macroscopic Scale  
Zheng, Y.; Hashidzume, A.; Harada, A.  
*Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 1062–1066.
- O-25** Interaction between FliJ and FlhA, components of the bacterial flagellar type III export apparatus  
Ibuki, T.; Uchida, Y.; Hironaka, Y.; Namba, K.; Imada, K.; Minamino, T.  
*J. Bacteriol.* **2013**, *195*, 466–473.
- O-26** Insight into the assembly mechanism in the supramolecular rings of the sodium-driven *Vibrio* flagellar motor from the structure of FlgT  
Terashima, H.; Li, N.; Sakuma, M.; Koike, M.; Kojima, S.; Homma, M.; Imada, K.

- O-27** Effects of chain length of an amphipathic polypeptide carrying the repeated amino acid sequence (LETLAKA)(n) on  $\alpha$ -helix and fibrous assembly formation  
Takei, T.; Hasegawa, K.; Imada, K.; Namba, K.; Tsumoto, K.; Kuriki, Y.; Yoshino, M.; Yazaki, K.; Kojima, S.; Takei, T.; Ueda, T.; Miura, K.  
*Biochemistry* **2013**, *52*, 2810–2820.
- O-28** Expression, purification, crystallization and preliminary X-ray diffraction analysis of a core fragment of FlgG, a bacterial flagellar rod protein  
Saijo-Hamano, Y.; Matsunami, H.; Namba, K.; Imada, K.  
*Acta Crystallogr., Sect. F: Struct. Biol. Cryst. Commun.* **2013**, *69*, 547–550.
- O-29** Draft Genome Sequence of a Thermophilic Member of the Bacillaceae, *Anoxybacillus flavithermus* Strain Kn10, Isolated from the Kan-nawa Hot Spring in Japan  
Matsutani, M.; Shirakihara, Y.; Imada, K.; Yakushi, T.; Matsushita, K.  
*Genome Announc.* **2013**, *1*, 311–313.
- O-30** Common evolutionary origin for the rotor domain of rotary ATPases and flagellar protein export apparatus  
Kishikawa, J.; Ibuki, T.; Nakamura, S.; Nakanishi, A.; Minamino, T.; Miyata, T.; Namba, K.; Konno, H.; Ueno, H.; Imada, K.; Yokoyama, K.  
*PLoS One* **2013**, *8*, 64695.
- O-31** X-ray structure analysis and characterization of AFUEI, an elastase inhibitor from *Aspergillus fumigatus*  
Sakuma, M.; Imada, K.; Okumura, Y.; Uchiya, K.; Yamashita, N.; Ogawa, K.; Hijikata, A.; Shirai, T.; Homma, M.; Nikai, T.  
*J. Biol. Chem.* **2013**, *288*, 17451–17459.
- O-32** Glycine insertion makes yellow fluorescent protein sensitive to hydrostatic pressure  
Watanabe, T. M.; Imada, K.; Yoshizawa, K.; Nishiyama, M.; Kato, C.; Abe, F.; Morikawa, T. J.; Kinoshita, M.; Fujita, H.; Yanagida, T.  
*PLoS One* **2013**, *8*, 73212.
- O-33** Interactions of bacterial flagellar chaperone-substrate complexes with FlhA contribute to co-ordinating assembly of the flagellar filament  
Kinoshita, M.; Hara, N.; Imada, K.; Namba, K.; Minamino, T.  
*Mol. Microbiol.* **2013**, *90*, 1249–1261.
- O-34** ATR FTIR spectroscopic study on acceleration effect of additives on guest exchange process of Syndiotactic polystyrene complexes

- Kaneko, F.; Tsuchida, T.  
*Polymer* **2013**, *54*, 760–765.
- O-35** Time-resolved SANS studies on guest exchange processes in co-crystals of syndiotactic polystyrene  
Kaneko, F.; Radulescu, A.; Ute, K.  
*Polymer* **2013**, *54*, 3145–3149.
- O-36** X-ray diffraction and vibrational spectroscopic study of the influence of cis- and trans-unsaturation on the  $\alpha$ -phase of triacylglycerols  
Takechi, C.; Kaneko, F.  
*J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 8896–8905.
- O-37** Open end correction for a flanged circular tube using the diffusion process  
Ogawa, N.; Kaneko, F.  
*Eur. J. Phys.* **2013**, *34*, 1159–1165.
- O-38** Simultaneous SAXS and WAXS study on the guest exchange process of syndiotactic polystyrene: Crystalline complex formation with triethylene glycol dimethyl ether  
Kaneko, F.; Seto, N.; Sasaki, K.; Sakurai, S.; Kimura, T.  
*Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214*, 1893–1900.
- O-39** Crystal structure of the collagen model peptide (Pro-Pro-Gly)<sub>4</sub>-Hyp-Asp-Gly-(Pro-Pro-Gly)<sub>4</sub> at 1.0 Å resolution  
Okuyama, K.; Kawaguchi, T.; Shimura, M.; Noguchi, K.; Mizuno, K.; Bächinger, H. P.  
*Biopolymers* **2013**, *99*, 436–447.
- O-40** Posttranslational modifications in type I collagen from different tissues extracted from wild type and prolyl 3-hydroxylase 1 null mice  
Pokidysheva, E.; Zientek, K. D.; Ishikawa, Y.; Mizuno, K.; Vranka, J. A.; Montgomery, N. T.; Keene, D. R.; Kawaguchi, T.; Okuyama, K.; Bächinger, H. P.  
*J. Biol. Chem.* **2013**, *288*, 24742–24752.
- O-41** Polymer Colloids Formed by Polyelectrolyte Complexation of Vinyl Polymers and Polysaccharides in Aqueous Solution  
Liu, H.; Sato, T.  
*Chin. J. Polym. Sci.* **2013**, *31*, 39–49.
- O-42** Self-Association of a Thermosensitive Amphiphilic Block Copolymer Poly(*N*-isopropylacrylamide)-*b*-Poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) in Aqueous Solution upon Heating  
Sato, T.; Tanaka, K.; Toyokura, A.; Mori, R.; Takahashi, R.; Terao, K.; Yusa, S.

*Macromolecules* **2013**, *46*, 226–235.

- O-43** Copper-Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition Oligomerization of 3-Azido-1-propyne Derivatives  
Hashidzume, A.; Nakamura, T.; Sato, T.  
*Polymer* **2013**, *54*, 3448–3451.
- O-44** Lyotropic Liquid Crystallinity of Amylose Tris(alkylcarbamates): Cholesteric and Smectic Phase Formation in Different Solvents  
Oyamada, K.; Terao, K.; Suwa, M.; Kitamura, S.; Sato, T.  
*Macromolecules* **2013**, *46*, 4589–4595.
- O-45** Solution Properties of a Cyclic Chain Having Tunable Chain Stiffness: Cyclic Amylose Tris(*n*-butylcarbamate) in  $\Theta$  and Good Solvents  
Terao, K.; Shigeuchi, K.; Oyamada, K.; Kitamura, S.; Sato, T.  
*Macromolecules* **2013**, *46*, 5355–5362.
- O-46** Measurement of the Mechanocaloric Effect in Rubber  
Sakata, A.; Suzuki, N.; Higashiura, Y.; Matsuo, T.; Sato, T.  
*J. Therm. Anal. Calorim.* **2013**, *113*, 1555–1563.
- O-47** Local Conformation and Intermolecular Interaction of Rigid Ring Polymers Are Not Always the Same as the Linear Analogue: Cyclic Amylose Tris(phenylcarbamate) in  $\Theta$  Solvents  
Asano, N.; Kitamura, S.; Terao, K.  
*J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 9576–9583.

---

## Review Articles

---

- R-1** Macromolecular Recognition and Macroscopic Interactions by Cyclodextrins  
Harada, A.; Takashima, Y.  
*Chem. Rec.* **2013**, *13*, 420–431.
- R-2** リビングカチオン重合を用いた機能性材料への挑戦  
青島貞人, 金澤有紘  
*高分子* **2013**, *62*, 233–235.
- R-3** リビングカチオン重合における触媒技術の動向と展望  
青島貞人, 金澤有紘, 金岡鐘局  
*触媒技術の動向と展望* **2013**, 43–53.
- R-4** シクロデキストリンを用いたバイオインスパイアード触媒  
高島義徳, 原田明

月刊バイオインダストリー 2013, 3月号, 47-59.

- R-5** 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作製とその刺激応答性  
高島義徳, 角田貴洋, 中畑雅樹, 原田明  
工業材料 2013, 61, 47-52.
- R-6** 新たな開環重合の方法 –シクロデキストリンを用いた超分子触媒–  
高島義徳, 原田明  
有機合成化学協会誌 2013, 71, 503-514..
- R-7** 「超分子ポリマーとは？」-概要と研究トレンド-  
原田明  
月刊マテリアルステージ 2013, 5月号, 4-8.
- R-8** 分子認識による自己修復と巨視的自己組織化  
原田明  
高分子論文集 2013, 70, 617-622.

---

## Books

---

- B-1** カチオン重合  
青島貞人, 金岡鐘局  
高分子学会, 中建介編, 精密重合 II: イオン・配位・開環・逐次重合, 共立出版, pp. 31-53 (2013).
- B-2** 高分子の固体物性  
井上正志  
松下裕秀編, 高分子の構造と物性, 講談社, 7.3 節 (2013).
- B-3** 修飾シクロデキストリンを用いた超分子錯体の構造制御と機能創製  
原田明, 高島義徳  
寺尾啓二, 池田宰監修, シクロデキストリンの科学と技術, CMC 出版, 第4章 (2013).
- B-4** 高分子鎖の分子形態  
佐藤尚弘  
松下裕秀編, 高分子の構造と物性, 講談社, pp. 1-88 (2013).
- B-5** 溶液物性  
佐藤尚弘

松下裕秀編, 高分子の構造と物性, 講談社, pp. 89–173 (2013).

- B-6** 高分子溶液・ゲル系の熱力学的性質  
佐藤尚弘  
技術情報協会編, ゲルの安定化と機能性付与・次世代への応用開発, 技術情報協会, pp. 289–294 (2013).

---

### Miscellaneous Publications

---

- M-1** Time-resolved SANS studies on the crystalline complexes of syndiotactic-polystyrene  
Kaneko, F.; Radulescu, A.; Sasaki, K.; Seto, N.; Ute, K.  
*Annual Report 2012* (Heinz Maier-Leibnitz Zentrum) **2013**, 68–69.
- M-2**  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和エーテルおよび飽和環状エーテルの共重合体の製造方法  
青島貞人, 金岡鐘局, 金澤有紘, 社地賢治, 井田大嗣  
特願 2013-057339 (2013 年 3 月 19 日)
- M-3**  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和エーテルおよび飽和環状エーテルの非ハロゲン系共重合体並びにこれを含む粘着剤組成物  
青島貞人, 金岡鐘局, 金澤有紘, 社地賢治, 井田大嗣  
特願 2013-057340 (2013 年 3 月 19 日)
- M-4** 温度感受性リポソーム  
河野健司, 青島貞人, 石坂幸人, 磯崎正史, 野沢滋典  
特許 5382567 (2013 年 10 月 11 日)
- M-5** 触媒作用を有する金担持微粒子, その製造方法及びそれを用いた酸化方法  
青島貞人, 金岡鐘局, 矢木直人, 福山由希子, 櫻井英博, 佃達哉, 角山寛規  
特許 5408648 (2013 年 11 月 15 日)
- M-6** 配列は規則正しく: ビニルモノマーのつなぎ順を制御した高分子  
金澤有紘, 青島貞人  
*化学* **2013**, 68, 67–68.
- M-7** 材料界面での化学的結合により接合した接合体及びその接合方法  
原田明, 山口浩靖, 橋爪章仁, 高島義徳, 小林裕一郎, 関根智子, 中畑雅樹  
特願 2013-1761285 (2013 年 8 月 27 日)



- M-8** 高速回転支えるしくみ ビブリオ菌「べん毛」阪大グループ解明  
読売新聞 科学欄 **2013**, May 13.
- M-9** 高分子の分子量  
佐藤尚弘  
高分子 **2013**, 62, 525–528.
- M-10** なんでゴムは伸びるのですか？  
佐藤尚弘  
学童ほいく **2013**, 458, 38.
- M-11** 溶液中における剛直環状高分子：環状アミローストリス（フェニルカルバメート）と環状アミローストリス（*n*-ブチルカルバメート）  
寺尾 憲, 浅野奈月, 繁内一也, 小山田景子  
*Photon Factory Activity Report 2012* **2013**, 30 Part B, 108.

博士・修士論文題目と  
修了者の進路

修士論文題目(平成25年度修了者)

| 学生氏名   | 指導教員  | 論文題目   |
|--------|-------|--|
| 石井 直子  | 佐藤 尚弘 | フマルアミド/ <i>N</i> -イソプロピルアクリルアミド共重合体水溶液の相挙動       |
| 市川 純平  | 栗栖 源嗣 | 細胞性粘菌由来ダイニン-Lis1 複合体の結晶構造解析                      |
| 市川 広美  | 佐藤 尚弘 | 環状アミロース誘導体の溶液中における分子形態                           |
| 梅本 彩香  | 後藤 祐児 | HANdai Amyloid Burst Inducer を用いた蛋白質凝集機構の解明      |
| 荻原 誉之  | 井上 正志 | ポリウレタンとポリウレタンウレアの分子間水素結合とレオロジー挙動                 |
| 神田 峻吾  | 青島 貞人 | アルコキシオキシランの開環カチオン重合及びビニルエーテルとの共重合の制御             |
| 木越 宣正  | 青島 貞人 | カチオン重合の精密制御へ向けた金属錯体触媒系の設計                        |
| 木村 亮平  | 青島 貞人 | モノマー選択的なドミノ型リビングカチオン重合系の設計及びブロックコポリマーのワンショット精密合成 |
| 久世 晃弘  | 原田 明  | 置換ピリジニウムを導入した軸分子と擬ロタキサンを形成するシクロデキストリンの並進運動の動力的解析 |
| 黒田 琢弥  | 今田 勝巳 | IVB 型分泌系コア複合体蛋白質 DotI / TraM の構造                 |
| 小林 秀雄  | 井上 正志 | シンジオタクチックポリスチレン $\delta$ 相に包接された極性ゲスト分子のダイナミクス   |
| 小柳 昂平  | 原田 明  | 基質認識部位を有する超分子重合触媒の設計、調製とその機能                     |
| 蔣 昕悦   | 佐藤 尚弘 | 溶液中におけるポリ(ジアルキルシラン)の分子形態と分子間相互作用の温度変化            |
| 瀬戸 直樹  | 今田 勝巳 | シンジオタクチックポリスチレン共結晶のゲスト交換機構に関する研究                 |
| 高木 友理子 | 栗栖 源嗣 | 光化学系 I-フェレドキシン複合体の X 線構造解析                       |
| 中西 雄紀  | 今田 勝巳 | 多機能性を持つ細菌べん毛蛋白質輸送シャペロン FlgN の X 線結晶構造解析          |
| 中野 駿   | 佐藤 尚弘 | 3-アジド-1-プロピン誘導体の銅触媒アジド-アルキン環化付加を利用した可溶性ポリマーの合成   |

|          |       |   |
|----------|-------|---|
| 長谷川 龍太   | 井上 正志 | 水素結合性超分子ポリマーの構造とダイナミクス  |
| 畠中 省伍    | 原田 明  | ホスト-ゲスト相互作用を利用した超分子材料の作製と機能評価   |
| 播摩 愛子    | 原田 明  | シクロデキストリンによる環状エステルの開環重合   |
| 古屋 遼介    | 鬼塚 清孝 | 分子内 NH...O 水素結合を有するマグネシウムイオン依存性ホスファターゼモデルの研究  |
| 細田 一輝    | 鬼塚 清孝 | 面不斉ルテニウム触媒によるエナンチオ及びジアステレオ選択的な不斉アリル位置換反応の開発と不斉重合反応への応用                                  |
| 松本 篤     | 井上 正志 | 高分子化イオン液体の粘弾性と複屈折   |
| 松本 涼香    | 青島 貞人 | 選択的分解性及び温度応答性を併せ持つ交互配列型ポリマーの精密合成  |
| 溝畑 賢     | 井上 正志 | 末端会合性高分子の粘弾性挙動  |
| 三俣 文香    | 鬼塚 清孝 | キサントキシダーゼファミリーにおける NH...S 水素結合の役割に関するモデル錯体を用いた研究  |
| 源 恵美     | 井上 正志 | からみ合い高分子の非線形粘弾性における鎖ののびきり効果   |
| 宮崎 優伍    | 鬼塚 清孝 | 側鎖にオリゴチオフエンを有するポリイソシアニドの合成  |
| 矢田 和之    | 井上 正志 | イオン液体中における高分子電解質の粘弾性  |
| 山村 浩樹    | 佐藤 尚弘 | 一本鎖デオキシリボ核酸の分子特性と会合挙動   |
| 横山 憲文    | 青島 貞人 | アセタールからの選択的重合による種々のグラフト/分岐型ポリマーの精密合成  |
| LIN Yuxi | 後藤 祐児 | Solubility and Supersaturation-Dependent Protein Misfolding Revealed by Ultrasonication |
| 渡邊 陽介    | 佐藤 尚弘 | 内部にボロン酸残基を有する架橋 dendrimer を用いた選択的ホルモース反応系の構築  |
| 劉 慧丹     | 佐藤 尚弘 | 生体高分子と合成高分子が形成する高分子電解質複合体に関する研究   |

以上 34 名

博士論文題目(平成25年度修了者)

| 学生氏名  | 指導教員  | 論文題目   |
|-------|-------|--|
| 新家 雄  | 青島 貞人 | Design and Control of Novel Naphthalene-Containing Polymers via Living Cationic Polymerization<br>(リビングカチオン重合によるナフタレン環含有ポリマーの設計と制御)  |
| 角田 貴洋 | 原田 明  | Formation of Self-healing Supramolecular Materials Using Inclusion Complexes between Cyclodextrin and Hydrophobic Guest Groups<br>(シクロデキストリンと疎水性ゲスト分子の包接錯体を用いた自己修復性超分子材料の作製) |
| 馬路 哲  | 井上 正志 | Structural and Rheological Studies on Highly Cross-Linked Polymeric Systems<br>(高架橋系高分子の構造とレオロジーの研究)   |
| 前田 綾香 | 佐藤 尚弘 | Conformation and Dynamics of the Cellulose Chain in Ionic Liquids<br>(イオン液体中におけるセルロース分子鎖のコンフォメーションとダイナミクスに関する研究)   |

以上4名

## 平成25年度博士前期・後期課程修了者進路

### <博士前期課程>

進学

大阪大学大学院理学研究科 博士後期課程

就職

共栄社化学(株)

小林製薬(株)

サンディスク(株)

(株)三洋化成

JSR(株)

四国銀行

新日鉄住金(株)

住友化学(株)

住友電工(株)

住友ベークライト(株)

ダイキン工業(株)

タマノイ酢(株)

帝人(株)

東亜合成(株)

東洋紡(株)

東レ(株)

日東電工(株)

ノバルティスファーマ(株)

P&G(株)

日立化成(株)

本田技研工業(株)

三菱樹脂(株)

### <博士後期課程>

大阪大学大学院理学研究科 (博士研究員)

横浜ゴム(株)

京都大学大学院工学研究科 (博士研究員)

産業技術総合研究所

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 2013

---

平成 26 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

---