

# アニュアルレポート 2015

大阪大学  
大学院理学研究科  
高分子科学専攻



# 目 次

巻頭言	.....
高分子科学専攻の構成	.....
研究活動概要	.....
高分子合成化学研究室	.....
高分子反応化学研究室	.....
高分子物理化学研究室	.....
高分子精密科学研究室	.....
超分子機能化学研究室	.....
高分子構造科学(高分子固体構造論)研究室	.....
高分子集合体科学研究室	.....
論文リスト	.....
Original Papers	.....
Review Articles	.....
Books	.....
Miscellaneous Publications	.....
修士・博士論文題目と修了者の進路	.....
修士論文題目	.....
博士論文題目	.....
平成27年度博士前期・後期課程修了者進路	.....



## 巻頭言

本学理学研究科は、基礎理学を担う部局として、初代総長 長岡半太郎博士の「糟粕を嘗むる勿れ」をモットーに、世界に先駆けた基礎理学研究を行い、新たな知の発見と物質観の創成を行うことを目的としています。個人の自由な考えや独創的な発想による長期的視野に立った基礎的研究や萌芽的研究の中から大きな成果が得られ、さらに発展が期待される研究を理学研究科で支えるために、平成 23 年基礎理学プロジェクト研究センターが設立されました。平成 27 年 4 月、このセンターにおいて高分子科学専攻が密接に関わる新しいプロジェクト「自然共生超分子材料創製プロジェクト」が始動しました。同年 3 月に退官され、現在、革新的研究開発推進プログラム (ImPACT) の研究を遂行中の原田明特任教授も本プロジェクトのメンバーです。ソフトマテリアルの一つ「ゲル」は、刺激・環境に迅速に応答するものやゴムのような弾性力を有するものなど、興味深い材料が続々と開発されています。本プロジェクトでは、従来の高分子材料に「機械結合」などを組み込むことにより、破壊につながる外力を吸収・分散させて、強靱で破壊しにくい材料や自己修復機能を持った材料を開発しています。専攻内の研究室の物理的な壁を超えた「We are all one」の世界がここにあります。ますます盛んな高分子科学専攻の研究活動の現在、そして未来にご注目ください。理学部本館の北側の敷地に、約 1 年後の完成を目指して新しい建物が建てられます。この新棟に数百人規模のホールや基礎理学プロジェクト研究センターのプロジェクトで使用する実験室が整備されます。

平成 27 年 4 月 1 日、高分子物理化学研究室に片島拓弥助教が着任されました。10 月 1 日には高分子集合体科学研究室の橋爪章仁准教授が教授に昇任され、新たに高分子精密科学研究室を主宰されることになりました。

研究関係での受賞をご紹介します。井上正志教授が日本材料学会学術貢献賞を、金澤有紘助教が高分子研究奨励賞を受賞されました。また、当専攻の複数名が大阪大学総長奨励賞を受賞しています。これ以外にも新聞等で研究成果が取り上げられるなど、活発な研究活動が展開されています。

本冊子は平成 27 年の各研究室の主な研究活動成果と高分子科学専攻の業績リスト、本専攻修了者の論文題目と進路をまとめたものです。ご一読いただき、ご意見をいただければ幸いです。

(平成 27 年度高分子科学専攻長 山口浩靖)



(写真は平成 28 年 3 月に当専攻の博士後期課程・前期課程を修了した学生諸氏)

最新の情報は高分子科学専攻ホームページ

<http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/graduate/mms/index.html>

をご覧ください。

## 大阪大学大学院 理学研究科 高分子科学専攻

Department of Macromolecular Science, Graduate School of Science, Osaka University

ホーム > 研究室紹介

- 専攻概要 →
- 研究室紹介 →
- 教員一覧 →
- アニュアルレポート →
- 入試情報 →
- カリキュラム →
- 公衆情報 →
- 高分子研究所 →
- 内部限定 →

### 研究室紹介



高分子科学専攻は3つの基幹講座と一つの協力講座からなり、各講座がそれぞれ複数の研究室から構成されています。(図の講座名をクリックすると、概要紹介へジャンプします。)

基幹講座の研究については[アニュアルレポート](#)にも紹介されています。  
[こちら](#)も合わせてご覧ください。

高分子科学専攻

検索

## 高分子科学専攻の構成（平成 27 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

助教 片島拓弥

高分子精密科学研究室

教授 橋爪章仁

超分子機能化学研究室

教授 山口浩靖

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

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

講師 Lee, Young-Ho

助教 宗 正智

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

助教 東浦彰史

### ○ 安全衛生管理部

環境安全化学研究室

教授 山本 仁

# 研究活動概要 (2015 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) 刺激応答性ポリマー  
(4) ビニル付加・開環同時カチオン共重合 (5) ブロック・星型ポリマー

<平成27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系の開拓および様々な刺激応答性ポリマーの合成を検討してきた。27年度は、(1) 新規カチオン重合開始剤系の検討、(2) ビニル付加・開環同時カチオン共重合、(3) ポリスチレン誘導体シーケンスを有するブロック、星型ポリマーの新規合成とその特異的な刺激応答挙動の検討を行った。

## (1) 新規カチオン重合開始剤系の検討

新しいリビングカチオン重合系の検討として、種々の配位子による重合開始剤系の検討やアセタールを反応特異点とした特殊構造高分子の精密合成などを行った。さらに、単一の Ru 触媒によるカチオン・ラジカル同時重合も検討した。その結果、Ru 化合物と PPh<sub>3</sub> 配位子からなる触媒系を用いて還元剤のスズ化合物存在下で重合を行うと、イソブチルビニルエーテルのカチオン重合とメタクリル酸メチルの制御ラジカル重合が各々の長寿命生長種を生成して進行することがわかった。また、メタクリル酸メチルの代わりに、アクリル酸メチルを用いると、共重合も進行するようになった。

## (2) ビニル付加・開環同時カチオン共重合

これまでに、ビニルエーテルとオキシランのビニル付加・開環同時カチオン共重合に関して、モノマー構造や開始剤系を工夫することにより、両モノマー間の交差反応を伴った共重合が進行することを明らかにしてきた。本年度は、ケトンを加えた三元共重合系を新しく構築した。興味深いことに、この系では一方向の交差生長反応のみが進行し、ABC 型の特異なモノマー配列を有するポリマー合成へ向けて大きな一歩となった。また、環状ホルマールとのカチオン共重合系では、最適な開始剤・反応条件下で、副反応が抑制された制御重合の進行が可能になった。

## (3) ポリスチレン誘導体シーケンスを有するブロック型、星型ポリマーの新規合成とその特異的な刺激応答挙動

近年、次世代用材料として、わずかな刺激に応答して表面状態が変化する高分子素材が求められている。このような材料を創製するために、刺激応答性ポリマーと

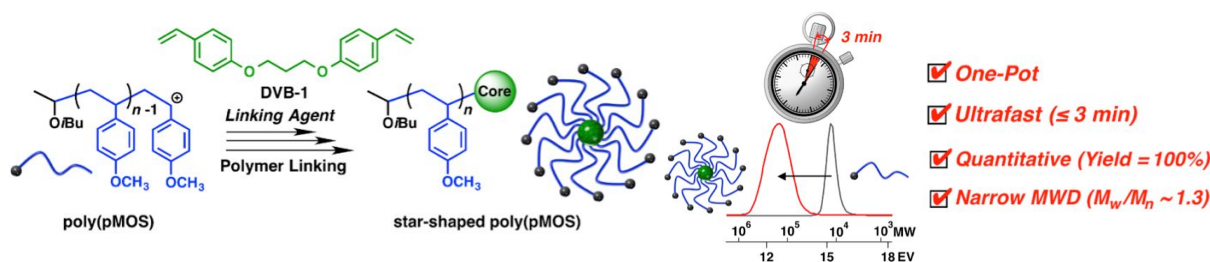


図 1. ポリスチレン類を有する星型ポリマーの超高速・選択的な合成

疎水性でガラス転移温度の高いスチレン誘導体ポリマーを組み合わせた星型およびブロックコポリマーの精密合成を行った。

まず、図 1 に示すような星型ポリマー合成を最適なジビニル化合物を用いて行くと、わずか数分の超高速で分子量分布の狭い星型ポリマーが定量的に得られることがわかった。また、pH 応答用に設計した星型ポリマーフィルム表面は中性では疎水性、塩基性では親水性となったが、興味深いことに、pH 応答セグメントの導入位置により刺激応答性が大きく変化した。一方、様々な機能性ビニルエーテルとスチレン誘導体とのブロック共重合も検討し、新しい刺激応答性表面を構築した。一般にビニルエーテルのカチオン重合性はスチレン誘導体と比較して非常に高く同一条件でのブロック共重合は困難であったが、新しい二段階での重合法により、構造の制御されたブロックコポリマーが合成できるようになった。生成したブロックコポリマーのフィルム表面は、高感度な温度応答性を示した。また、側鎖にイミダゾリウム塩セグメントを持つブロックコポリマーのフィルムを種々の塩水溶液に浸漬させたところ、フィルム表面でアニオン交換が起こり、濡れ性が大きく変化することもわかった。

<参考文献>

1. Kanazawa, A.; Aoshima, S. *ACS Macro Lett.* **2015**, *4*, 783-787.
2. Kanazawa, A.; Aoshima, S. *Polym. J.* in press [Focus Review].
3. Yoshimitsu, H.; Korchagiva, E.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Winnik, F.; Aoshima, S. *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 2062–2068.
4. Yokoyama, N.; Yoshida, H.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S. *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 6316-6324.
5. Yoshizaki, T.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S. *Macromolecules* **2016**, *49*, 71–79.
6. Yoshimitsu, H.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2016** in press.
7. Saitoh, R.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S. *Polym. J.* **2016** in press.

# 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27年度の主な研究活動概要>

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

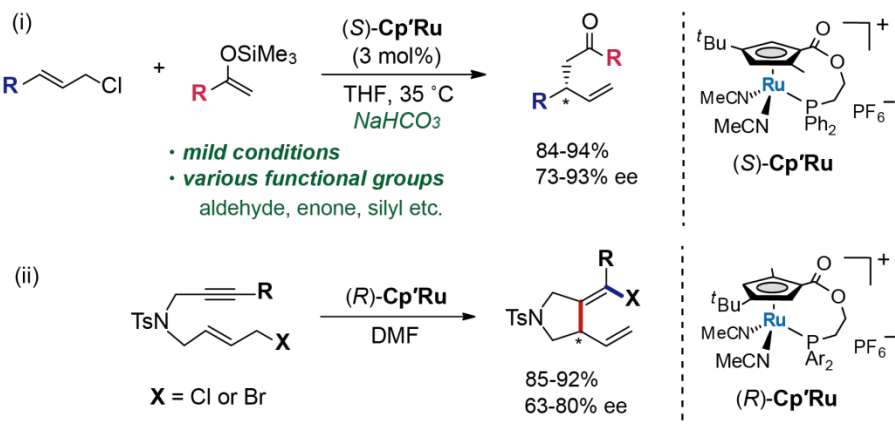
## (1) 面不斉シクロペンタジエニルルテニウム錯体を用いた触媒的不斉合成

私たちは、面不斉シクロペンタジエニルルテニウム(Cp'Ru)錯体を触媒とした不斉反応の研究を行ってきた<sup>1,2</sup>。本年度は、(i)シリルエノラートを求核剤として用いた不斉アリル位置換反応、(ii)エンイン化合物の不斉環化異性化反応を行った。

(i)不斉アリル位置換反応において、Cp'Ru 錯体は、反応性の低い求核剤にも有効であることに注目し、求核性の低い炭素求核剤であるシリルエノラートを検討した。その結果、非常に穏和な条件で反応が進行し、分岐型アリル化合物が高選択的に生成することを見出した。また、種々の実験より、本反応系では、Cp'Ru 錯体が求核剤及び求電子剤の両方の活性化に関与していることが明らかとなった<sup>3</sup>。

(ii) Cp'Ru 錯体を用いた新たな炭素-炭素結合形成反応の開発を目指し、ハロゲン原子の移動を伴うエンイン化合物の不斉環化反応に着目した。検討の結果、アルケン部位とアルキン部

位をトシルアミド基でつないだエンイン化合物を用いると、エナンチオ選択的に反応が進行することを見出した。これはルテニウム触媒を用いたエンイン化合物の不斉環化異性化反応の初めての例である。

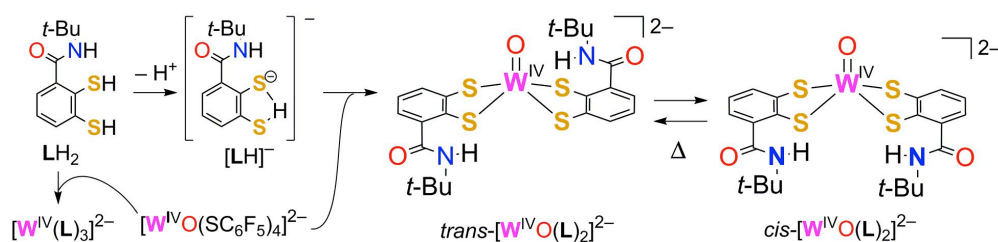


## (2) タングステン・モリブデン酵素の多様性に関する錯体化学的考察

タングステン(W)酵素は、モリブデン(Mo)酵素の1種であるジメチルスルホキシド還元酵素(DMSOR)と同様に2つのジチオレン配位子を持ち、活性部位の構造は互いに

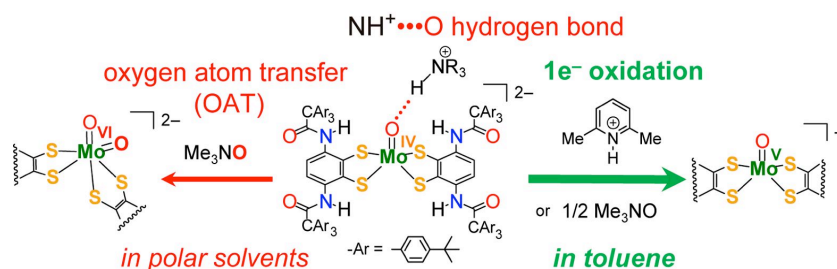
良く似ているが、存在する場所や反応性は大きく異なる。これは中心金属の酸化還元電位の違いに因ると考えられている。以前に報告した $(\text{NEt}_4)_2[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{L})_2]$ と同様にジチオール( $\text{LH}_2$ )を用いて W 錯体の合成を試みたところ、オキソ配位子のプロトン化と水の解離を伴い、 $(\text{NEt}_4)_2[\text{W}^{\text{IV}}(\text{L})_3]$ を与えた(下図)。予め酸性度の高い1つめのプロトンを除いた $(\text{NEt}_4)[\text{LH}]$ を用いると、*trans*- $(\text{NEt}_4)_2[\text{W}^{\text{IV}}\text{O}(\text{L})_2]$ が主生成物として得られた。配位子の解離を伴う *trans*-*cis* の異性化は Mo 錯体に比べ極めて遅く、W 酵素の至適温度が高温である事、オキソ配位子の代わりに水が配位した酵素の存在、高等生物の Mo 酵素はジ

チオレン配位子を1つしか持たない事を合理的に説明できる<sup>4</sup>。



### (3) モリブデン酵素モデルにおける $\text{NH}^+\cdots\text{O}=\text{Mo}$ 水素結合の反応性への影響

DMSOR の  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  中心は DMSO を酸素原子移動反応(OAT)で還元し  $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}$  となるが、還元過程は  $\text{Mo}^{\text{V}}\text{-OH}$  を経由する 2 段階の 1 電子移動である。また、活性部位にはトリプトファン残基(Trp)側鎖と  $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{Mo}$  水素結合の存在が示唆されている。本研究では酸性プロトンと  $\text{O}=\text{Mo}$  間に水素結合が形成可能な Mo 錯体 $(\text{R}_3\text{NH})_2[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{L}')_2]$  ( $\text{R}_3\text{N} = \text{Et}_3\text{N}, 2,6\text{-lutidine}$ )を合成した(下図中央)。極性溶媒中では、 $\text{Me}_3\text{NO}$  と通常の OAT により  $(\text{R}_3\text{NH})_2[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{L}')_2]$  を与えたが、トルエン中では 1 電子移動反応により  $(\text{R}_3\text{NH})[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{L}')_2]$  を生じた。ルチジニウム塩は、トルエンに溶解するだけで 5 価に酸化された。これらの結果は、 $\text{NH}^+\cdots\text{O}=\text{Mo}$  水素結合が Mo 中心の反応性に寄与している事を示し、酵素内の  $\text{TrpH}\cdots\text{O}=\text{Mo}$  水素結合と  $\text{Mo}^{\text{V}}\text{-OH}$  種の生成との関連性を示唆した<sup>5</sup>。



<参考文献>

1. Kanbayashi, N.; Okamura, T.; Onitsuka, K. *Macromolecules*, **2015**, *48*, 8437-8444.
2. Kanbayashi, N.; Hosoda, K.; Kato, M; Takii, K; Okamura, T.; Onitsuka, K. *Chem. Commun.* **2015**, 10895-10898.
3. Kanbayashi, N.; Yamazawa, A.; Takii, K; Okamura, T.; Onitsuka, K. *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *4*, 555-560.
4. Okamura, T.; Omi, Y.; Fujii, M.; Tatsumi, M.; Onitsuka, K. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 18090-18100.
5. Okamura, T.; Yamada, T.; Hasenaka, Y.; Yamashita, S.; Onitsuka, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, in press.

# 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) 片島拓弥 (助教)

<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27年度の主な研究活動概要>

これまでに当研究室では、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、水素結合性高分子ブレンド、両末端会合性高分子のダイナミクスについて紹介する。

## (1) 水素結合性高分子ブレンドの物性

高分子ブレンド法は、複数の高分子を混合することで、高分子の物性を制御する一般的な方法である。高分子ブレンドの中でも、各成分が分子レベルで混合した相溶系は、均質で透明性がある高分子材料となるが、相溶系は物性値が各成分の平均値よりも低く現れることが一般的である。高分子ブレンドにおいて相乗効果を得るための方法として、分子間相互作用の導入が考えられる。相溶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、高分子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場合がある。

しかし、分子間相互作用が高分子の物性に及ぼす影響は、よく明らかにされていない。

Polyvinylphenol (PVPh) と Poly-2-vinylpyridine (P2VP) の高分子ブレンドは、水素結合の形成が期待される系である。Fig.1 に PVPh と P2VP の繰り返し単位の構造を示す。図中の破線で示すように、PVPh の水酸基と P2VP の窒素の間に水素結合が形成される。本研究では、このブレンド系に着目し、水素結合がブレンドの分子運動におよぼす影響を、ガラス転移温度測定から検討した<sup>1</sup>。

ブレンド試料の調整は、次のようにして行った。水素結合を切断する溶媒として DMSO を用い、PVPh と P2VP の混合物を DMSO に溶解させた。このとき DMSO 溶液中では沈殿は生じなかった。この DMSO 溶液を大量の水に加えることにより、再沈を行った。吸引濾過により沈殿物を回収し、120°C で真空乾燥を行い、ブレンド試料を得た。

各ブレンド試料について DSC 測定を行い、ガラス転移温度  $T_g$  を求めた。何れの試料において

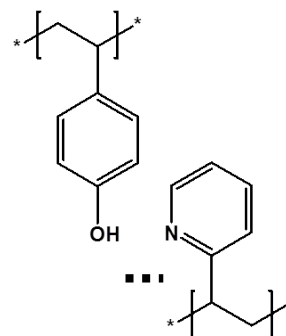


Figure 1. Hydrogen bond in PVPh/P2VP blend.

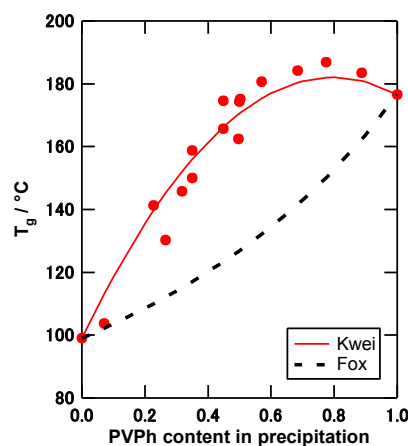


Figure 2. Dependence of glass transition temperature on the PVPh content.

も一つの  $T_g$  が観測された。  $T_g$  のブレンド組成依存性を Fig. 2 に示す。 図中の破線は、ブレンド系の  $T_g$  を表す式としてよく知られている Fox 式である。 一般的なブレンドと異なり、水素結合性ブレンドでは、  $T_g$  の組成依存性が上に凸になり、純物質の  $T_g$  よりブレンドの  $T_g$  が高くなる。

次にブレンドの粘弾性について測定を行った。 大多数の水素結合は、短時間域で形成・解離を繰り返していると考えられるが、流動域の粘弾性スペクトルの広がりから、ごく一部に長寿命のものが存在し、鎖の分岐点のようにふるまうことがわかった。このような長寿命の会合点は、多点の水素結合によるものと推測された。

## (2) 両末端会合性高分子の粘弾性とダイナミクス

鎖の両末端に会合性基を有する高分子は、増粘材として広く利用されているが、そのダイナミクスについては、十分には明らかにされていない。ごく単純な系では、最近、Rouse モデルによる解析的な取り扱いが可能になった。<sup>2</sup>

当研究室では、両末端会合性高分子 HEUR のからい合い効果を明らかにするために、固定網目中での HEUR の粘弾性について調べた。HEUR 単独溶液は、末端部の会合により単一緩和型の粘弾性を示すことが知られている。HEUR 存在下でポリアクリルアミドゲルを合成し、粘弾性測定を行った。その結果を Fig. 3 に示す。この結果は、バルクゲル単体(青四角)に対して、HEUR (赤三角)を混合することに相当する。混合系(黒丸)では、ゲルに比べ  $G''$  の顕著な増加が認められ、これは HEUR の緩和に起因する。HEUR の緩和は、固定架橋網目中では遅延されることがわかる。固定網目として規則正しい網目構造を持つ tetraPEG Gel を利用した場合 (Fig. 3 下図)、緩和時間分布が抑制されることから、HEUR の緩和は固定架橋網目の構造を反映することがわかる。もっとも単純な分子理論では、HEUR の緩和時間は末端部の引き抜きの時間で決まると考えるが、この考えでは固定網目による遅延の効果を全く説明できない。HEUR の緩和は、会合点が網目中の拡散する過程で決まると考える必要があることを示している。

<参考文献>

1. 安江彩; 岡田祐樹; 浦川理; 井上正志. *材料* **2015**, 64, 43.
2. Watanabe, H.; Matsumiya, Y.; Masubuchi, Y.; Urakawa, O.; Inoue, T. *Macromolecules* **2015**.

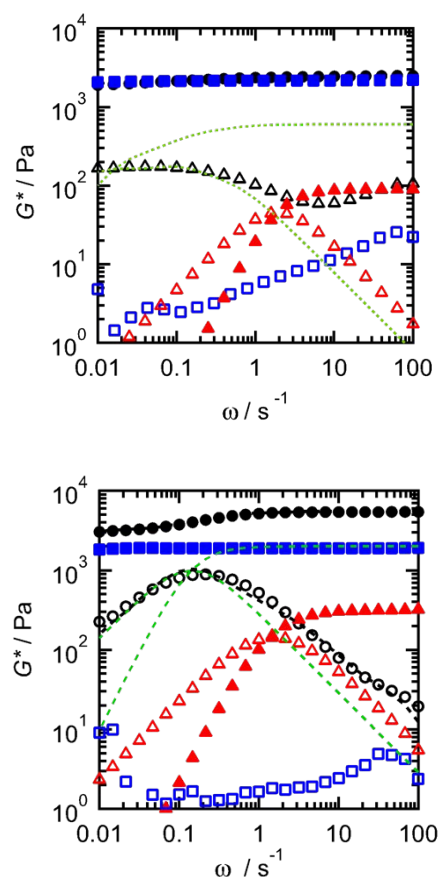


Figure 3. Frequency dependence of the HEUR/Bulk Gel (Top) and HEUR/tetraPEG Gel (bottom). Filled and unfilled marks represents  $G'$  and  $G''$

## 高分子精密科学研究室

<スタッフ> 橋爪 章仁 (教授)

<研究のキーワード>

(1) 高分子逆ミセル (2) 可逆的付加開裂型連鎖移動ラジカル重合 (3) ブロック共重合体 (4) 銅(I)アジドアルキン環化付加重合 (5) ホルモース反応 (6) ボロン酸残基

<平成27年度の主な研究活動概要>

当研究室では、精密に合成した高分子 (精密高分子) を用いて高分子の本質の理解と利用を目指して研究を行っている。平成27年度は、(1) 水の添加によって誘起される高分子逆ミセル形成、(2) 銅(I)触媒アジドアルキン環化付加重合によって得られた3-アジド-1-プロピンポリマーの四級化による可溶化、(3) ボロン酸残基を有する低分子および高分子のホルモース反応に対する効果について研究を行った。

### (1) 水の添加によって誘起される高分子逆ミセル形成<sup>1</sup>

有機溶媒中で内部にナノメートルサイズの水層を有する逆ミセルは、孤立した水系反応場として期待される。水層を有する低分子逆ミセルはよく知られているが、水層を有する高分子逆ミセルの例はきわめて限られている。われわれは、可逆的付加開裂型連鎖移動 (RAFT) ラジカル重合を用いてスチレン (S) と *N*-イソプロピルアクリルアミド (N) の二元ブロック共重合体 (PS(*x*)-PN(*y*), ここで *x* と *y* はそれぞれ S ブロックと N ブロックの重合度) を調製し、1,2-ジクロロエタン (DCE) 中における逆ミセル形成について光散乱測定によって調査した。PS(*x*)-PN(*y*) は DCE 中で分子分散しているが、少量の水を添加すると会合体の形成が観察された。静的光散乱データを球状逆ミセルモデルに基づいて会合体の構造を詳細に解析した。スチレンユニットがより長い PS(*x*)-PN(*y*) ( $y/x \leq 0.72$ ) の場合には、一部のポリマーのみが大きな水層を有する逆ミセルを形成するのに対し、スチレンユニットがより短い PS(*x*)-PN(*y*) ( $y/x \geq 1.2$ ) の場合には、星型逆ミセルを形成することが明らかとなった (図1)。

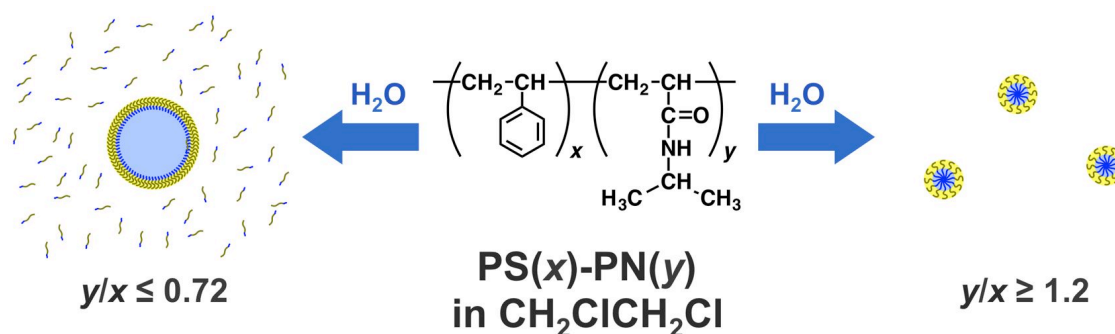


図1 PS(*x*)-PN(*y*) の水添加によって誘起される逆ミセル形成

## (2) 銅(I)触媒アジドアルキン環化付加重合によって得られた 3-アジド-1-プロピンポリマーの四級化による可溶化<sup>2</sup>

銅(I)触媒アジドアルキン環化付加 (CuAAC) はさまざまな官能基の存在下においても効率的に進行するため、精密高分子の合成における主要な反応として期待できる。先にわれわれは、3-アジド-1-プロピン (AP) の CuAAC 重合によって AP ポリマーを合成した。この AP ポリマーは汎用有機溶媒に不溶である。今回、溶液中でのキャラクタリゼーションを行うために、ヨウ化メチルを用いた四級化により AP ポリマーの可溶化について調査した。ヨウ化メチルによる AP ポリマーの四級化は定量的に進行し、可溶性の四級化ポリマーが得られた (図 2)。得られた四級化ポリマーのジメチルスルホキシド-*d*<sub>6</sub> の希薄溶液中、パルス磁場勾配 NMR によって流体力学的半径 ( $R_H$ ) を決定した。 $R_H$  データを接触ビードみみず鎖モデルを用いて解析することにより四級化ポリマーの持続長を約 2 nm と見積もった。

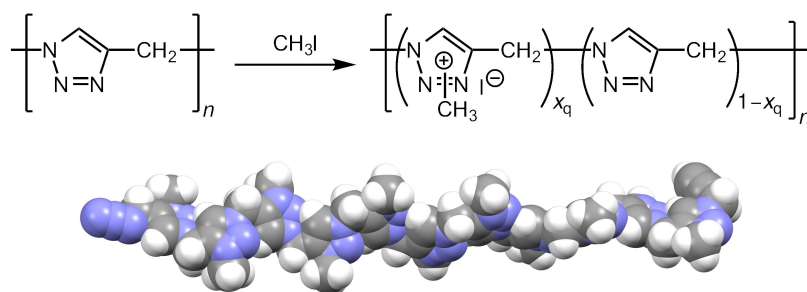


図 2 AP ポリマーのヨウ化メチルによる四級化と四級化 AP ポリマーのモデル

## (3) ボロン酸残基を有する低分子および高分子のホルモース反応に対する効果

ホルモース反応とは、ホルムアルデヒド水溶液を塩基性触媒の存在下で加熱すると、ホルモースと呼ばれる糖と糖アルコールの混合物が得られる反応である。ホルモース反応は、糖の分解を含むいくつかの素反応を含んでおり、非天然糖を含む複雑な混合物を与える。したがって、ホルモース反応により選択的に糖を得ることは重要な研究課題である。ボロン酸は糖とボロン酸エステルを形成するため、ホルモース反応における分解反応を抑制することが期待できる (図 3)。そこで、ボロン酸残基を有する低分子および高分子の存在下、ホルモース反応を行った。ボロン酸残基が存在するとホルモース反応の進行は顕著に抑制された。また生成物を高速液体クロマトグラフィーによってキャラクタライズしたところ、ボロン酸非存在下の場合に比べて、生成物に選択性が観察された。興味深いことに、低分子と高分子で異なる選択性を示した。

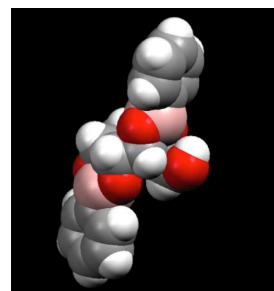


図 3 ボロン酸と糖 (フルクトース) の複合体形成

<参考文献>

1. Arai, T.; Hashidzume, A.;\* Sato, T. *Macromolecules* **2015**, *48* (12), 4055-4062.
2. Nakano, S.; Hashidzume, A.;\* Sato, T. *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 1037-1042.



## 超分子機能化学研究室

<スタッフ> 山口 浩靖 (教授) 高島 義徳 (助教)

<研究のキーワード>

- (1) 分子間相互作用 (2) 生体高分子 (3) 機能性高分子  
(4) 特異的集積材料 (5) 分子認識材料 (6) ホスト-ゲスト相互作用

<平成27年度の主な研究活動概要>

当研究室では非共有結合の可逆的な結合の特性を利用して、様々な超分子錯体を合成してきた。生体高分子としては抗体やたんぱく質を、多糖類のホスト分子としてはシクロデキストリンを用いて、高分子材料に特異的な分子認識機能を付与してきた。平成27年度は、(1) アポタンパク質を用いた高分子材料の接着と触媒制御、(2) 核酸塩基を用いた集積体形成、(3) 刺激応答性自己修復材料、(4) 共有結合を通じた異種材料間接着について研究を行った。

### (1) アポタンパク質を用いた高分子材料の接着と触媒制御

ヘム酵素の一つである西洋わさびペルオキシターゼ (HRP) から捕因子 (FePor) を除去したアポタンパク質 (apoHRP) と FePor をそれぞれポリアクリルアミドゲルに導入した apoHRP ゲルと FePor ゲルが選択的に接着することを見出した (図 1)。HRP の基質となる 2,2'-Azino-bis(3-ethyl benzothiazoline-6-sulphonic acid) (ABTS) の接着した集積体に添加したところ、接着した場合のみ、選択的に反応が進行することが分かった。2 種類のゲルを離すと触媒反応が進行しなくなり、接着と解離によって触媒反応が制御できることがわかった。<sup>1</sup>

### (2) 核酸塩基を用いた集積体形成

分子認識部位としてオリゴヌクレオチドを側鎖に修飾した高分子ヒドロゲル (図 2a) や核酸塩基を側鎖に修飾した高分子オルガノゲル (図 2b) 同士の接着を評価した。それぞれの相補的な分子認識部位を修飾したゲル同士が、適切な環境下で接着することを見出した。接着の強度は、分子認識部位の導入量に比例し、増大した。また、この相補的な結合を競争的に阻害する分子を接着面に添加することで接着が阻害されたこ

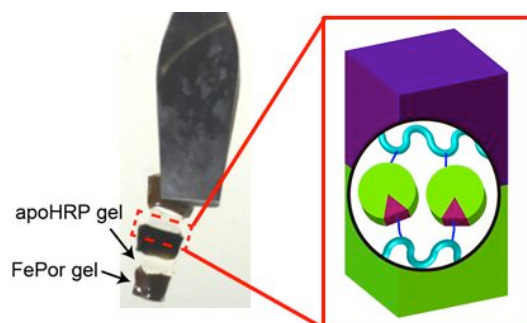


図 1. apoHRP ゲルと FePor ゲルの接着.

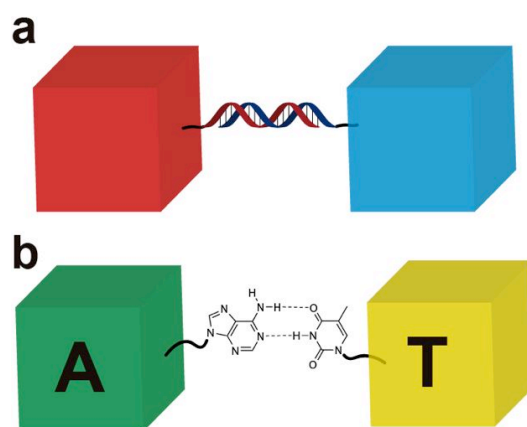


図 2. 核酸塩基間の相互作用を利用したゲル接着システム. (a) オリゴヌクレオチドを利用した接着. (b) 核酸塩基を利用した接着.

とから、核酸塩基間の特異的な相互作用によってゲルが接着したことが示された。<sup>2</sup>

### (3) 酸化還元刺激応答性自己修復材料

複数の機能を兼ね備えた材料を構築することを目的に、2種類のホスト-ゲスト相互作用部位をもつ多機能性超分子ヒドロゲルの作製を行った。ホスト分子としてβ-シクロデキストリン(βCD)を、ゲスト分子としてフェロセン(Fc)とアダマンタン(Ad)を選択した。還元状態のFcはβCDと包接錯体を形成する一方、Fcを酸化してフェロセニウムカチオン(Fc<sup>+</sup>)とするとβCDに包接されなくなる。AdはβCDと高い会合定数を持ち、包接錯体を形成し易い。これらの分子からなる包接錯体をゲル形成における架橋部位として用い、酸化還元応答性膨潤収縮機能と自己修復機能に加えて形状記憶機能を有する材料が創製できた(図3)。<sup>3</sup>

### (4) 共有結合を通じた異種材料間接着

共有結合による材料間の直接結合を達成することを目的とし、各種官能基を有するヒドロゲル、オルガノゲル、及びガラス基板を作製し、その接触界面においてCu-catalyzed azide alkyne cycloaddition(CuAAC)反応を行った。アジド基修飾基板とエチニル基修飾基板(図4a)の系では、ゲル-ゲル間のみならず、ゲル-ガラス基板間においてもカップリング反応を通じた接着を達成した(図4b,c)。これらの材料を接着剤によって接合させることは可能であるが、接着剤は有機溶剤に溶解するため、剥離する。ところが、この分子接着技術は2材料間が結合で繋がれているため、剥離することはなかった。<sup>4</sup>

<参考文献>

1. Kobayashi, Y.; Takashima, Y.; Hashidzume, A.; Yamaguchi, H.; Harada, A. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 16254.
2. Nakahata, M.; Takashima, Y.; Hashidzume, A.; Harada, A. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 2770-2774.
3. Miyamae, K.; Nakahata, M.; Takashima, Y.; Harada, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8984-8987.
4. Sekine, T.; Takashima, Y.; Harada, A. *RSC Advances* **2015**, *5*, 56130-56135.

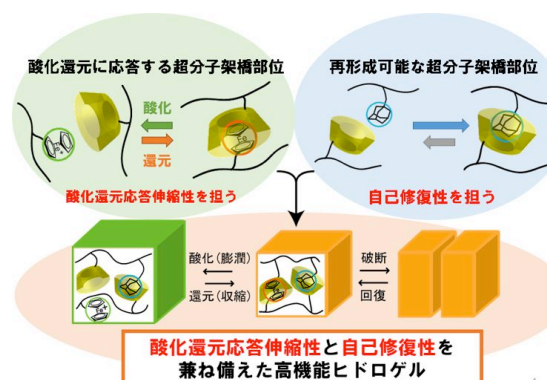


図3. FcとβCDが示す酸化還元応答性とAdとβCDが示す自己修復性を組み合わせ機能性材料の概略図。

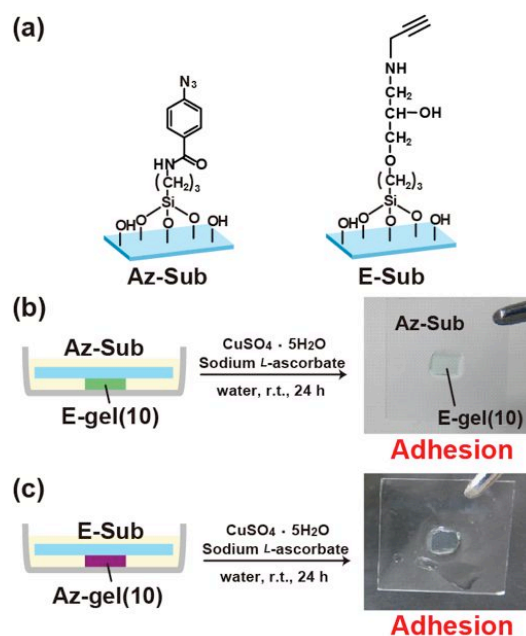


図4. (a) アジド基修飾基板とエチニル基修飾基板の構造。(b) アジド基修飾基板とエチニル基修飾ゲルのCuAAC反応による接着。(c) エチニル基修飾基板とアジド基修飾ゲルのCuAAC反応による接着。

## 高分子構造科学研究室

<スタッフ> 今田勝巳 (教授) 金子文俊 (准教授) 川口辰也 (助教)

<研究のキーワード>

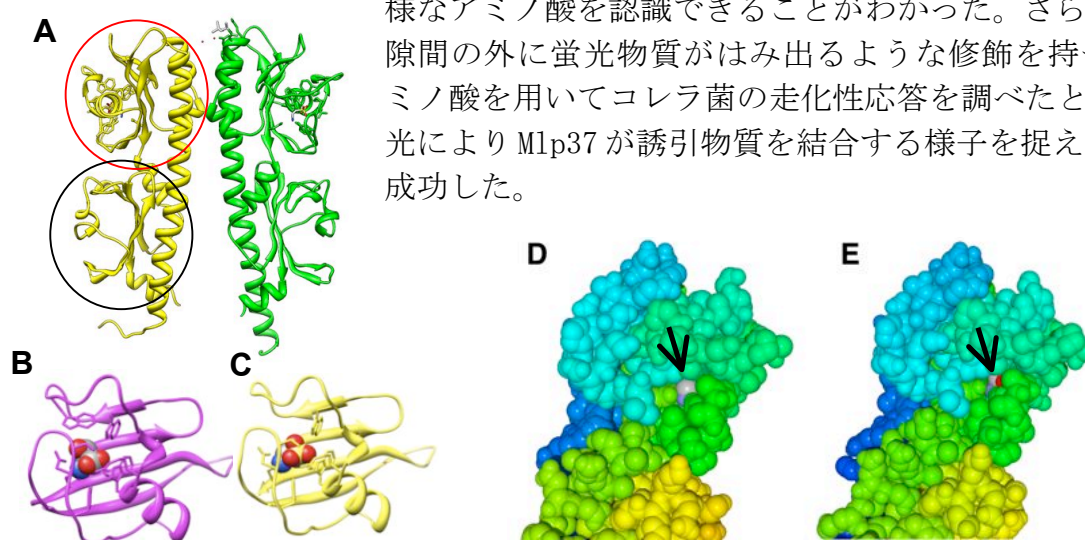
- |              |           |           |
|--------------|-----------|-----------|
| (1) 生体高分子複合体 | (2) 超分子機械 | (3) 細菌べん毛 |
| (4) 分泌輸送装置   | (5) 構造解析  | (6) 包接化合物 |

<平成27年度の主な研究活動概要>

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

### (1) コレラ菌がタウリンを認識するしくみを解明<sup>1</sup>

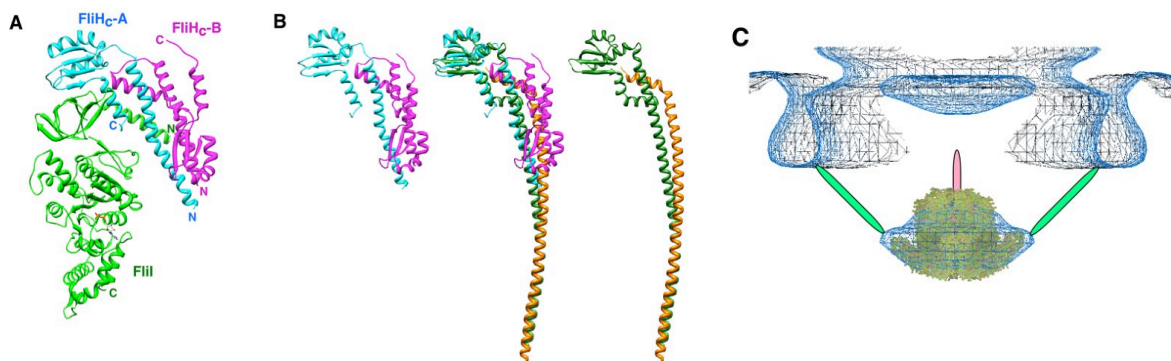
コレラ菌は、小腸内のような栄養豊富な環境に来るとコロニーを形成し、毒素を作り始める。コレラ菌は胆汁に向かって泳ぐ性質があり、胆汁が豊富に存在する小腸内に留まって増殖して病気を引き起こす。我々は、コレラ菌が胆汁に大量に含まれるタウリンに誘引されること、タウリンがアミノ酸走性を担う受容体蛋白質 Mlp37 で認識されることを見出した。そして Mlp37 の誘引物質結合ドメインの構造をタウリンやセリンと結合した状態で解析し、タウリンとセリンが同じ場所に結合し、タウリンのアミノ基とスルホ基がセリンのアミノ基とカルボキシ基と同じ残基で認識されることを明らかにした。また、アミノ酸側鎖方向に隙間があり、この隙間により Mlp37 が多様なアミノ酸を認識できることがわかった。さらに、この隙間の外に蛍光物質がはみ出るような修飾を持つ蛍光アミノ酸を用いてコレラ菌の走化性応答を調べたところ、蛍光により Mlp37 が誘引物質を結合する様子を捉えることに成功した。



**Fig.1 Mlp37 の分子構造** (A) Mlp37 の構造。Mlp37 は 2 量体を形成する (黄色と緑色)。赤で囲った領域と黒で囲った領域は似ているが、赤で囲った領域にのみ誘引物質が結合。(B) セリンを結合した Mlp37 の赤で囲った領域の拡大図。Mlp37 をピンク色で表示。セリンはボールで表示。(C) タウリンを結合した Mlp37 の赤で囲った領域の拡大図。Mlp37 を黄色で表示。タウリンはボールモデルで表示。タウリンはセリンと同じ場所に結合。(D) セリンを結合した Mlp37 を分子モデルで表示。灰色のボールがセリン。Mlp37 に隙間があるため (黒矢印)、外からセリンが見える。

## (2) III 型輸送 ATPase と調節因子複合体の構造解明

病原性細菌は感染の際に「III 型分泌装置」と呼ばれる器官を使って病原因子蛋白質を宿主細胞に直接送り込む。我々は III 型分泌の分子機構の解明を目指し、べん毛 III 型輸送装置の研究を進めている。べん毛 III 型輸送装置は、細胞膜中の輸送ゲート複合体と細胞質に突き出た輸送 ATP アーゼ複合体で構成される。今回、我々は輸送 ATP アーゼ複合体を構成する FliH-FliI 複合体の結晶構造を原子レベルで解明した。その結果、2 個の FliH がゴルフクラブ状の構造を形成して FliI に結合することが明らかになった。2 個の FliH は互いに全く異なる立体構造をとって組み合わせることで、2 量体を形成していた (図 3B)。この構造は 2 種類の蛋白質でできている V 型 ATP アーゼの外周固定子とよく似ており、V 型 ATP アーゼの外周固定子は FliH のように同じ蛋白質 2 個が異なる 2 つの蛋白質に分化したと考えられる。続いて、これまでに解析した構造から輸送 ATP アーゼ複合体の構造モデルを作成した。このモデルは、べん毛輸送装置全体の低分解能電子顕微鏡トモグラフィー像とよく一致し、輸送装置における ATP アーゼ複合体の各構成成分の位置や結合の仕方が明らかになった。



**Fig. 2 FliH-FliI 複合体の構造** (A) FliH-FliI 複合体の全体構造。2 個の FliH 分子を青色と桃色、FliI を緑色で表示。(B) FliH の 2 量体と V 型 ATP アーゼ固定子の構造比較。左は FliH の 2 量体、右端は V 型 ATP アーゼ固定子 (緑色: E サブユニット、オレンジ色: G サブユニット)、両者の重ね合わせを中央に表示。(C) 輸送 ATPase 複合体モデルを低分解能電子顕微鏡トモグラフィー像に重ね合わせた。今回の構造解析には含まれていない FliH の N 末側を緑色、FliJ 蛋白質を桃色で表示。

## (3) 赤外吸収と中性子線回折同時測定による高分子共結晶構造の温度変化

ミュンヘン工科大学研究用原子炉に設置された中性子小角散乱(SANS)装置 KWS-2 を利用してシンジオタクチックポリスチレン (sPS) と結晶領域とポリエチレングリコールメチルエーテル (PEGDME) が形成する高分子共結晶の昇温過程に関する研究を行った。この実験では、赤外線と中性子線を同時に試料へ照射することを可能にする光学系の開発を行い、赤外透過測定と SANS の同時測定に成功した。この同時測定の SANS および FTIR データの解析結果、PEGDME の分子鎖は sPS が形成するラメラ結晶の表面に対して垂直に伸びた異方性の大きな配向状態にあること、そしてコンフォーメーション的にも trans 配座の割合が高まっていることが明らかになった。

<参考文献>

1. Nishiyama, et al., *Sci. Rep.* **2016**, *in press*.
2. Imada et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2016**, *in press*.

# 高分子集合体科学研究室

<スタッフ> 佐藤尚弘（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ミセル （２）ベシクル （３）両親媒性交互共重合体 （４）高分子ミセル （５）共役高分子 （６）らせん高分子

<平成27年度の主な研究活動概要>

本年度は、（１）カチオン性-中性ブロック共重合体とアニオン性-中性ブロック共重合体の混合物が水溶液中で形成するポリイオンコンプレックスミセルのモルフォロジー転移、（２）両親媒性交互共重合体が生体溶液中で形成する花型ミセルおよびフラワーネックレスの局所構造、（３）共役高分子の分子形態などの研究を行った。

## (1) 高分子電解質コンプレックスミセルのモルフォロジー転移<sup>1</sup>

カチオン性-中性ブロック共重合体とアニオン性-中性ブロック共重合体を水溶液中で混合すると、カチオン性ブロック鎖とアニオン性ブロック鎖がポリイオンコンプレックスを形成し、そのコンプレックスが疎水性コアを形成してポリイオンコンプレックスミセルができる（図1参照）。このポリイオンコンプレックスミセルは、イオン性ブロック鎖と中性ブロック鎖の鎖長比を変化させることにより、球状ミセル、円筒状ミセル、二分子膜ベシクルなど様々なモルフォロジーの高分子ミセルが形成されると報告されている。

我々は、図2左に示す二種類のブロック共重合体の混合物水溶液（カチオン基の全イオン基に対するモル分率を0.6に固定）の添加塩（NaCl）濃度を変化させることによるポリイオンコンプレックスの集合状態について研究を行った。

添加塩濃度を変化させると、カチオン性ブロック鎖とアニオン性ブロック鎖間の静電引力相互作用の強さが変化する。特に、本研究で用いたカチオン性ブロック鎖とアニオン性ブロック鎖の場合、十分塩濃度が高く静電相互作用が十分弱いときには、イオンコンプレックスは形成されずに、各共重合体は分子分散する。塩濃度を下げていくとイオンコンプレックスが形成されるが、その両親媒性が弱く、貧溶媒中のホモポリマーに類似した液-液相分離を引き起こす（図2右の黒丸で示した領域が相分離領域）。さらに塩濃度を下げると、系は再び透明な溶液となるが、小角X線散乱（SAXS）の低角での散乱光強度は著しく強く、ミセルが形成されていることが分かる。加えて、SAXSの散乱関数の解析より、ミセル領域

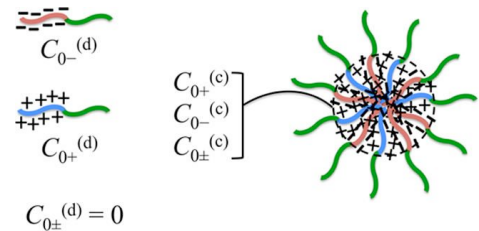


図1. ポリイオンコンプレックスミセルの模式図

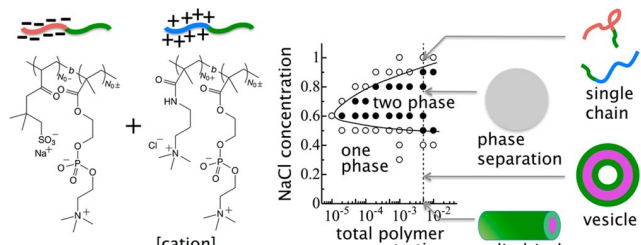


図2. 研究したカチオン性-中性ブロック共重合体とアニオン性-中性ブロック共重合体の混合物水溶液の相図

内で塩濃度を下げていくと、二分子膜ベシクルから円筒状ミセルへのモルフォロジー転移が認められた。このモルフォロジー転移は、イオン性ブロック鎖間の静電引力が強くなることにより、疎水性部の体積が収縮し、両親媒性分子のパッキングパラメータが小さくなったことにより説明される。

また、図2左に示した二種類のブロック共重合体の混合比(カチオン基のモル分率)を0.6からずらすと、二分子膜ベシクルと球状ミセル間の可逆的なモルフォロジー転移が観察された。これは、過剰に存在するブロック共重合体成分がポリイオンコンプレックスミセルに吸着して帯電し、その静電エネルギーを減少させるためにモルフォロジー転移を起こしたと考えられる。

## (2) ジアルキルポリシランのサーモクロミズムと分子形態、分子間相互作用との関係<sup>2</sup>

溶液中で低温領域にサーモクロミズムをもつ2種のポリシランとサーモクロミズムを持たないポリシランについて、溶液中での分子形態と分子間相互作用を広い温度範囲にわたって詳細に調べた。サーモクロミズムを持つもののみ高分子間の相互作用が顕著に変化し、低温側で引力的となった。

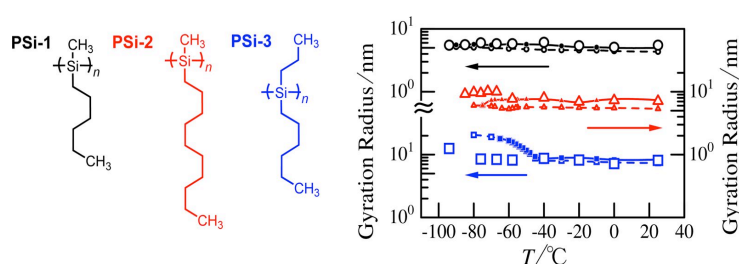


図3. 試料の化学構造と回転半径の温度依存性。実線は常温領域のUV吸収と分子形態からの予測値。

これに対して、図3に示すように主鎖を反映する紫外吸収に顕著な変化があった温度領域でも、分子形態にはほとんど変化は見られず、低温領域の分子形態をUVスペクトルから予測することはできないことが明らかとなった。

## (3) 主鎖に共役性を持たせぬ高分子の局所らせん構造と剛直性<sup>3</sup>

近年その独特のらせん性より様々な機能が研究されているポリキノキサリン類の内、最も基本的な化学構造を持つポリ[5,8-ジメチル-6,7-ビス(プロポキシメチル)キノキサリン-2,3-ジイル]の溶液中での分子形態を決定した。図4中に示すような内部回転角約120°のらせん構造を取ること、そして水素結合などを分子中に持たないものとしてはかなり高い剛直性(Kuhnの統計セグメント長で43 nm)を示すことを明らかにした。

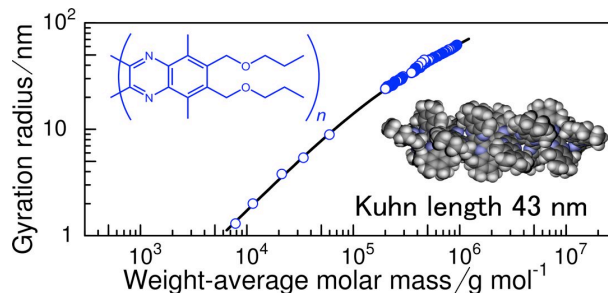


図4. 回転半径の分子量依存性と局所らせん構造

<参考文献>

1. Takahashi, R.; Sato, T.; Terao, K.; Yusa, S. *Macromolecules* **2015**, *48*, 7222-7229, *ibid.* **2016**, *49*, in press (DOI: 10.1021/acs.macromol.6b00308).
2. Jiang, X. Y.; Terao, K.; Chung, W.; Naito, M. *Polymer* **2015**, *68*, 221-226.
3. Nagata, Y.; Hasegawa, H.; Terao, K.; Sugimoto, M. *Macromolecules* **2015**, *48*, 7983-7989.



論文リスト  
(2015 年分)



---

## Original Papers

---

- O-1** In Situ and Readily Prepared Metal Catalysts and Initiator for Living Cationic Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether: Dual-Purpose Salphen as a Ligand Framework for ZrCl<sub>4</sub> and an Initiating Proton Source Title  
Kigoshi, S.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.  
*Polym. Chem.* **2015**, *6*, 30-34.
- O-2** New initiating systems for cationic polymerization of plant-derived monomers: GaCl<sub>3</sub>/alkylbenzene-induced controlled cationic polymerization of β-pinene  
Karasawa, Y.; Kimura, M.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.  
*Polym. J.* **2015**, *47*, 152-157.
- O-3** Ring assembly of silica nanospheres mediated by amphiphilic block copolymers with oxyethylene moieties  
Zhou S.; Oda, Y.; Shimojima, A.; Okubo, T.; Aoshima, S.; Sugawara-Narutaki A.  
*Polym. J.* **2015**, *47*, 128-135.
- O-4** Evaluation of thermo-triggered drug release in intramuscular-transplanted tumors using thermosensitive polymer-modified liposomes and MRI  
Kokuryo, D.; Nakashima, S.; Ozaki, F.; Yuba, E.; Chuang, K.; Aoshima, S.; Ishizaka, Y.; Saga, T.; Kono, K.; Aoki, I.  
*Nanomedicine* **2015**, *11*, 229-238.
- O-5** Density Profiles of Well-defined Poly(methyl 2-propenyl ether) (PMPE) near Water Interface  
Oda, Y.; Kawaguchi, D.; Hirata, T.; Yamada, N. L.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.; Tanaka, K.  
*Macromol. Symp.* **2015**, *350*, 99-104.
- O-6** Dynamic-driven Surface Segregation of a Hydrophilic Component in Diblock Copolymer Films  
Zhang, C.; Oda, Y.; Kawaguchi, D.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.; Tanaka, K.  
*Chem. Lett.* **2015**, *44*, 166-168.

- O-7** Frequency control of crossover reactions in concurrent cationic vinyl-addition and ring-opening copolymerization of vinyl ethers and oxiranes: Specific roles of weak Lewis bases and solvent polarity  
Kanazawa, A.; Aoshima, S.  
*Polym. Chem.* **2015**, *6*, 5675-5682.
- O-8** Sequence-Controlled Degradable Polymers by Controlled Cationic Copolymerization of Vinyl Ethers and Aldehydes: Precise Placement of Cleavable Units at Predetermined Positions  
Kawamura, M; Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.  
*Polym. Chem.* **2015**, *6*, 4102-4108.
- O-9** Controlled radical polymerization of styrene with magnetic iron oxides prepared through hydrothermal, bioinspired, and bacterial processes  
Kanazawa, A.; Satoh, K.; Kanaoka, S.; Kakihana, M.; Kobayashi, M.; Sato, J.; Imai, H.; Oaki, Y.; Arakaki, A.; Katagiri, K.; Kamigaito, M.; Aoshima, S.  
*RSC Adv.* **2015**, *5*, 51122-51129.
- O-10** 含フッ素セグメントをもつブロックコポリマーの精密合成および水/有機層間を往復可能な高分子ミセルの創製  
山中 悠司; 金澤 有紘; 金岡 鐘局; 青島 貞人  
*高分子論文集* **2015**, *72*, 480-485.
- O-11** ビニルエーテルとスチレン類を有する新規ブロックポリマーの精密合成および高感度温度応答性フィルムの創製  
吉崎 友哉; 金澤 有紘; 金岡 鐘局; 青島 貞人  
*高分子論文集* **2015**, *72*, 486-490.
- O-12** Exclusive One-Way Cycle Sequence Control in Cationic Terpolymerization of General-Purpose Monomers via Concurrent Vinyl-Addition, Ring-Opening, and Carbonyl-Addition Mechanisms  
Kanazawa, A.; Aoshima, S.  
*ACS Macro Lett.* **2015**, *4*, 783-787.
- O-13** Multifunctional Liposomes Having Target Specificity, Temperature-Triggered

Release, and Near Infrared Fluorescence Imaging for Tumor-Specific Chemotherapy  
Kono, K.; Takashima, M.; Yuba, E.; Harada, A.; Hiramatsu, Y.; Kitagawa, H.;  
Otani, T.; Maruyama, K.; Aoshima, S.  
*J. Control. Release* **2015**, *216*, 69-77.

**O-14** Thermoactivatable Polymer-grafted Liposomes for Low-invasive Image-guided  
Chemotherapy

Aoki, I.; Yoneyama, M.; Hirose, J.; Minemoto, Y.; Koyama, T.; Kokuryo, D.;  
Bakalova, R.; Murayama, S.; Saga, T.; Aoshima, S.; Ishizaka, Y.; Kono, K.  
*Transl. Res.* **2015**, *166*, 660-673.

**O-15** Switchable Dispersivity and Molecular-Trapping Performance of Mesostructured  
CaCO<sub>3</sub>/Thermosensitive Polymer Composite Microspheres

Inoue, A.; Tamagawa, H.; Oaki, Y.; Aoshima, S.; Imai, H.  
*J. Mater. Chem. B* **2015**, *3*, 3604-3608.

**O-16** Synthesis of Block or Graft Copolymers Containing Poly(Styrene Derivatives)  
Segments by Living Cationic Polymerization Using Acetal Moieties as Latent  
Initiating Sites

Yokoyama, N.; Yoshida, H.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.  
*Polym. Chem.* **2015**, *6*, 6316-6324.

**O-17** Efficient Uptake of Dimethyl Sulfoxide by the Desoxomolybdenum(IV) Dithiolate  
Complex Containing Bulky Hydrophobic Groups

Hasenaka, Y.; Okamura, T.; Onitsuka, K.  
*Dalton Trans.* **2015**, *44*, 6260-6267.

**O-18** Synthesis and Structures of Soluble Magnesium and Zinc Carboxylates Containing  
Intramolecular NH···O Hydrogen Bonds in Nonpolar Solvents

Okamura, T.; Furuya, R.; Onitsuka, K.  
*Dalton Trans.* **2015**, *44*, 7512-7523.

**O-19** Enantio- and Diastereoselective Asymmetric Allylic Alkylation Catalyzed by a  
Planar-Chiral Cyclopentadienyl Ruthenium Complex

Kanbayashi, N.; Hosoda, K.; Kato, M.; Takii, K.; Okamura, T.; Onitsuka, K.

*Chem. Commun.* **2015**, *51*, 10895-10898.

- O-20** Modeling of the Hydrophobic Microenvironment of Water-Soluble Molybdoenzymes in an Aqueous Micellar Solution  
Hasenaka, Y.; Okamura, T.; Onitsuka, K.  
*Dalton Trans.* **2015**, *44*, 12618-12622.
- O-21** Significant Differences of Monooxotungsten(IV) and Dioxotungsten(VI) Benzenedithiolates Containing Two Intramolecular NH $\cdots$ S Hydrogen Bonds from Molybdenum Analogues  
Okamura, T.; Omi, Y.; Fujii, M.; Tatsumi, M.; Onitsuka, K.  
*Dalton Trans.* **2015**, *44*, 18090-18100.
- O-22** New Synthetic Approach for Optically Active Polymer Bearing Chiral Cyclic Architecture: Combination of Asymmetric Allylic Amidation and Ring-Closing Metathesis Reaction  
Kanbayashi, N.; Okamura, T.; Onitsuka, K.  
*Macromolecules* **2015**, *48*, 8437-8444.
- O-23** Revisit the Stress-Optical Rule for Entangled Flexible Chains: Overshoot of Stress, Segmental Orientation, and Chain Stretch on Start-up of Flow  
Watanabe, H.; Matsumiya, Y.; Inoue, T.  
*Nihon Reoroji Gakkaishi* **2015**, *43*, 105-112.
- O-24** Viscoelastic Relaxation of Rouse Chains undergoing Head-to-Head Association and Dissociation: Motional Coupling through Chemical Equilibrium  
Watanabe, H.; Matsumiya, Y.; Masubuchi, Y.; Urakawa, O.; Inoue, T.  
*Macromolecules* **2015**, *48*, 3014-3030.
- O-25** BCC Grain Formation Triggered by Miscibility Jump on Temperature Drop  
Matsushita, A.; Okamoto, S.; Tamura, E.; Inoue, T.  
*Macromolecules* **2015**, *48*, 1813-1823.
- O-26** Selective determination of glass transition temperature and vibrational properties at the chain end of polystyrene by Fourier transform infrared measurement in

combination with deuterium-labeling

Miwa, Y.; Urakawa, O.; Nobukawa, S.; Kutsumizu, S.  
*Polymer* **2015**, *59*, 194-199.

**O-27** Supercoiling transformation of chemical gels

Asai, M.; Katashima, T.; Sakai, T.; Shibayama, M.  
*Soft Matter* **2015**, *11*, 7101-7108.

**O-28** Water-Induced Formation of Reverse Micelles from Diblock Copolymer of Styrene and *N*-Isopropylacrylamide in 1,2-Dichloroethane

Arai, T.; Hashidzume, A.; Sato, T.  
*Macromolecules* **2015**, *48*, 4055-4062.

**O-29** Quarternization of 3-Azido-1-Propyne Oligomers Obtained by Copper(I)-Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition Polymerization

Nakano, S.; Hashidzume, A.; Sato, T.  
*Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 1037-1042.

**O-30** A Light-Controlled Release System Based on Molecular Recognition of Cyclodextrins

Lee, I. E. T.; Hashidzume, A.; Harada, A.  
*Macromol. Rapid Commun.* **2015**, *36*, 2055-2059.

**O-31** Manual control of catalytic reactions: Reactions by an apoenzyme gel and a cofactor gel

Kobayashi, Y.; Takashima, Y.; Hashidzume, A.; Yamaguchi, H.; Harada, A.  
*Scientific Reports*, **2015**, *5*, 16254.

**O-32** Self-healing, Expansion-Contraction, and Shape-Memory Properties of Preorganized Supramolecular Hydrogel through Host-Guest Interactions

Miyamae, K.; Nakahata, M.; Takashima, Y.; Harada, A.  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8984-8987.

**O-33** Direct Covalent Bond Formation between Materials Using Copper(I)-Catalyzed Azide Alkyne Cycloaddition Reactions

Sekine, T.; Takashima, Y.; Harada, A.  
*RSC Advances* **2015**, *5*, 56130-56135.

**O-34** Macroscopic Self-assembly Based on Complementary Interaction between Nucleobase Pairs

Nakahata, M.; Takashima, Y.; Hashidzume, A.; Harada, A.  
*Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 2770-2774.

**O-35** Adhesion between Semihard Polymer Materials Containing Cyclodextrin and Adamantane Based on Host–Guest Interactions

Kakuta, T.; Takashima, Y.; Sano, T.; Nakamura, T.; Kobayashi, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A.  
*Macromolecules* **2015**, *48*, 732–738.

**O-36** Recombinant expression, molecular characterization and crystal structure of antitumor enzyme, l-lysine  $\alpha$ -oxidase from *Trichoderma viride*

Amano M, Mizuguchi H, Sano T, Kondo H, Shinyashiki K, Inagaki J, Tamura T, Kawaguchi T, Kusakabe H, Imada K, Inagaki K.  
*J. Biochem.* **2015**, *157*, 549-559.

**O-37** Molecular and structural analysis of *Legionella* DotI gives insights into an inner membrane complex essential for type IV secretion

Kuroda T, Kubori T, Thanh Bui X, Hyakutake A, Uchida Y, Imada K, Nagai H.  
*Sci Rep.* **2015**, *5*, 10912.

**O-38** Epistasis effects of multiple ancestral-consensus amino acid substitutions on the thermal stability of glycerol kinase from *Cellulomonas* sp. NT3060

Fukuda Y, Abe A, Tamura T, Kishimoto T, Sogabe A, Akanuma S, Yokobori SI, Yamagishi A, Imada K, Inagaki K.  
*J Biosci Bioeng.* **2015**, *121*, 497-502.

**O-39** Development of a Simultaneous SANS/FTIR Measuring System

Kaneko F, Seto N, Sato S, Radulescu A, Schiavone M. M, Allgaier J, Ute K.  
*Chem. Lett.* **2015**, *47*, 6-13.

- O-40** 4°Cの水の性質を示す実験  
小川直久、福原朗子、金子文俊、長澤修一  
*物理教育学会誌* **2015**, 63, 7-11.
- O-41** Chirality Amplification in Helical Block Copolymers. Synthesis and Chiroptical Properties of Block Copolymers of Chiral/Achiral Acetylene Monomers  
Kumazawa, S.; Castanon, J. R.; Shiotsuki, M.; Sato, T.; Sanda, F.  
*Polym. Chem.* **2015**, 6, 5931-5939.
- O-42** Conformation of Carboxylated Schizophyllan in Aqueous Solution  
Yoshihara, K.; Sato, T.; Osumi, T.; Ulseth, A.-S. T.; Christensen, B. E.  
*Carbohydr. Polym.* **2015**, 134, 1-5.
- O-43** Intermolecular Interactions and Self-Assembly in Aqueous Solution of a Mixture of Anionic-Neutral and Cationic-Neutral Block Copolymers  
Takahashi, R.; Sato, T.; Terao, K.; Yusa, S.  
*Macromolecules* **2015**, 48, 7222-7229.
- O-44** Main-Chain Stiffness and Helical Conformation of a Poly(quinoxaline-2,3-diyl) in Solution  
Nagata, Y.; Hasegawa, H.; Terao, K.; Sugimoto, M.  
*Macromolecules* **2015**, 48, 7983-7989.
- O-45** Chain Dimensions and Intermolecular Interactions of Polysilanes Bearing Alkyl Side Groups over the UV Thermo-chromic Temperature  
Jiang, X. Y.; Terao, K.; Chung, W.; Naito, M.  
*Polymer* **2015**, 68, 221-226.
- O-46** Temperature Induced Complex Formation-Deformation Behavior of Collagen Model Peptides and Polyelectrolytes in Aqueous Solution  
Terao, K.; Kanenaga, R.; Yoshida, T.; Mizuno, K.; Bächinger, H. P.  
*Polymer* **2015**, 64, 8-13.
- O-47** Conformational Change from Rigid Rod to Star: A Triple Helical Peptide with a Linker Domain at the C-terminal End

Terao, K.; Mizuno, K.; Bächinger, H. P.  
*J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 3714-3719

---

## Review Articles

---

- R-1** 高分子側鎖におけるホスト-ゲスト相互作用を利用した酸化還元応答性超分子材料の創製  
中畑雅樹, 高島義徳, 橋爪章仁, 山口浩靖, 原田明  
*高分子論文集* **2015**, *72*, 573-581.
- R-2** ソフトマテリアル界面における共有結合形成を利用した接着  
関根智子, 高島義徳, 橋爪章仁, 山口浩靖, 原田明  
*高分子論文集* **2015**, *72*, 590-596.
- R-3** 超分子構造に基づく自己修復  
中畑雅樹, 高島義徳, 原田明  
*日本画像学会誌* **2015**, 213-220.
- R-4** 刺激応答性超分子材料の機能とその動向  
高島義徳, 中畑雅樹, 関根智子, 原田明  
*塗装工学*, **2015**, *50*, 120 (20).
- R-5** The bacterial flagellar motor and its structural diversity  
Minamino T, Imada K.  
*Trends Microbiol.* **2015**, *23*, 267-274.
- R-6** 細菌べん毛モーター固定子の組込みと活性化機構  
今田勝巳, 小嶋誠司.  
*日本結晶学会誌*, **2015**, *57*, 291-296.
- R-7** Fuctionalization of commodity polymers by introducing guest molecules into the crystalline region  
Kaneko F.  
*Kobunshi.* **2015**, *64*, 260-260.



**R-8** 溶液中における直鎖および環状アミロース誘導体の分子形態と分子間相互作用

寺尾 憲

熱測定 **2015**, 42, 69-75.

---

## Books

---

**B-1** Polyethylene (PE; Low Density and High Density)

Okamura, T.

Kobayashi, S., Müllen, K., *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pp. 1826–1829 (2015).

**B-2** Polyetherimide

Urakawa, O.

Kobayashi, S.; Müllen, K., Eds., In *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*, Springer, pp. 1810-1818 (2015).

**B-3** Polyaryletherketone

Urakawa, O.

Kobayashi, S.; Müllen, K., Eds., In *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*, Springer, pp. 1782-1785 (2015).

**B-4** Cyclodextrin-based Chemo- and pH-Responsive Polymer Systems for Pharmaceutical and Biomedical Applications

Harada, A.; Hashidzume, A.

Schneider, H.-J., *Chemoresponsive Materials: Stimulation by Chemical and Biological Signals*, Royal Society of Chemistry, pp. 167-207 (2015).

**B-5** Macromolecular Recognition: Recognition of Polymer Side Chains by Cyclodextrin

Hashidzume, A.; Harada, A.

Simos, T. E., Kalogiratou, Z., Monovasilis, T., *International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering 2015 (ICCMSE 2015)*, AIP Publishing, p. 090016 (2015).

**B-6** 元素ブロック導入ソフトマテリアルの自己組織化

山口浩靖

中條善樹監修, 元素ブロック高分子ー有機 - 無機ハイブリッド材料の新概念ー, シーエムシー出版, pp. 246-261 (2015).

**B-7** Poly(acrylic acid) (PAA)

Terao, K.

Kobayashi, S.; Müllen, K., Eds., In *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*, Springer, pp. 1654–1658 (2015).

---

**Miscellaneous Publications**

---

**M-1** “じゃんけん”共重合：配列制御ポリマー合成に向けた戦略

金澤 有紘, 青島 貞人

*化学と工業 (Division Topics)* **2015**, 68, 1110.

**M-2** In-situ FTIR spectroscopy at the SANS diffractometer KWS-2

F. Kaneko, M. Schiavone, T. E. Schrader and A. Radulescu,

*MLZ News*, **2015**, 14, 12.

**M-3** 棒状から星型への分子形態変化：C 末端に結合ドメインをもつ三重らせんペプチドを例として

寺尾 憲

*Photon Factory Activity Report 2014*, **2015**, Part B, 121.

博士・修士論文題目と  
修了者の進路

修士論文題目（平成 27 年度修了者）

学生氏名	指導教員	論文題目
清田 大輝	栗栖 源嗣	緑藻型ヒドロゲナーゼの成熟化機構と電子伝達の構造基盤解明
赤沢 翔	井上 正志	シンジオタクチックポリスチレン共結晶中に包接されたゲスト分子の配向制御とダイナミクス
浅井 直希	佐藤 尚弘	疎水性ポリペプチドとポリアクリル酸からなる両親媒性ブロック共重合体が水溶液中で形成する自己集合体
安達 琢真	山口 浩靖	ビナフチル誘導体に対するモノクローナル抗体の不斉認識能
今井 徹	佐藤 尚弘	ボロン酸およびマイクロ波照射によるホルモース反応の制御
大谷 泰歩	佐藤 尚弘	花形ミセルを形成する両親媒性交互共重合体の濃厚水溶液中での構造とダイナミクス
岡田 祐樹	井上 正志	高分子の固有複屈折における温度依存性について
亀山 侑季	佐藤 尚弘	両親媒性アミロース誘導体の合成と塩水溶液中における自己組織化挙動
笹原 貴志	青島 貞人	カルボキシ基およびアミノ基を末端に有する星型ポリマーの精密合成と集合体形成挙動
城内 智香	青島 貞人	ビニルモノマーと環状アセタールのビニル付加・開環同時カチオン共重合：リビング共重合に向けた検討
佐藤 充眞	今田 勝巳	シンジオタクチックポリスチレン（sPS）と鎖状分子および高分子化合物との共晶化
佐野 孝明	山口 浩靖	分子認識を介した準乾燥高分子材料の接着と自己修復
関 有希子	青島 貞人	ポリ乳酸と温度応答性ポリビニルエーテルからなる種々のブロックコポリマーの設計および精密合成
高橋 洋平	今田 勝巳	コレラ菌走化性受容体のリガンド認識機構

高橋 龍平	井上 正志	二軸伸張試験による熱可塑性高分子の粘弾塑性への現象論的アプローチ
高光 航平	山口 浩靖	高効率光誘起電子移動を目指した超分子錯体の合成とその特性
堤 研太	中川 敦史	クライオ電子顕微鏡を用いたイネ萎縮ウイルスの外殻形成機構の解明
平野 美貴	後藤 祐児	$\alpha$ シヌクレインのアミロイド線維形成に対する添加物の影響
藤原 滉太	青島 貞人	長鎖アルキル基を有する第四級アンモニウム塩存在下でのビニルエーテルのリビングカチオン重合に関する研究
村田 佳祐	山口 浩靖	パラジウム錯体を取り込むモノクローナル抗体の作製と機能化
森 祥子	山口 浩靖	ボロン酸と分子認識を利用した超分子材料の作製とその機能
安江 彩	井上 正志	ポリビニルピリジン/ポリビニルフェノール混合系の熱的・力学的特性
山下 聡史	鬼塚 清孝	ニトロゲナーゼの特異なクラスター構造に関するモデル研究
山根 収	井上 正志	ポリウレタンのレオロジー特性に及ぼす分子間水素結合の影響
領木 研之	佐藤 尚弘	直鎖および環状多糖カルバメート誘導体の溶液中における分子形態

以上 25 名

博士論文題目（平成 27 年度修了者）

学生氏名	指導教員	論文題目
寺川 まゆ	後藤 祐児	Studies of the mechanisms of amyloid fibril formation with lipid membranes (脂質膜存在下におけるアミロイド線維形成メカニズムの解明)
池之上 達哉	後藤 祐児	Study on Thermodynamics of Protein Aggregation (蛋白質凝集の熱力学に関する研究)
岩曾 一恭	山口 浩靖	Formation of Stimuli Responsive Supramolecular Materials Using Molecular Recognition and its Functionalization (分子認識を用いた刺激応答性超分子材料の作製と機能化)
瀧井 浩一郎	青島 貞人	Design of Ruthenium Catalyst Systems for Controlled Polymerization and Asymmetric Synthesis (制御重合及び不斉合成のためのルテニウム触媒系の設計)
吉崎 友哉	青島 貞人	Design, Precision Synthesis, and Properties of Star-Shaped Polymers and Block Copolymers for Stimuli-Responsive Surface (刺激応答性表面創製に向けた星型ポリマーおよびブロックコポリマーの設計, 精密合成および機能)

以上 5 名

## 平成 27 年度博士前期過程・後期過程修了者進路

### <博士前期課程>

進学

大阪大学大学院理学研究科高分子科学専攻 博士後期課程

就職

旭硝子 (株)	(株) アシックス
(株) クラレ	サカタインクス (株)
JSR (株)	住友ゴム工業 (株)
住友商事 (株)	ダイキン工業 (株)
(株) ダイセル	東京ガス (株)
東京都 (地方公務員)	東ソー (株)
東洋合成工業 (株)	東レ (株)
東和薬品 (株)	凸版印刷 (株)
日本写真印刷 (株)	マイクロンメモリジャパン
三菱化学 (株)	

### <博士後期課程>

大阪大学大学院理学研究科附属基礎理学プロジェクト研究センター (博士研究員)

University of Cambridge (英国) (博士研究員 (学振海外特別研究員))

(株) JSR

東レ (株)

Weill Cornell Medical College (米国) (博士研究員)

三菱レイヨン (株)

大阪大学大学院理学研究科高分子科学専攻

アニュアルレポート 2015

---

平成 28 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

---