

# アニュアルレポート 2014

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	4
研究活動概要	5
高分子合成化学研究室	6
高分子反応化学研究室	8
高分子物理化学研究室	10
高分子機能化学研究室	12
超分子科学研究室	14
高分子構造科学(高分子固体構造論)研究室	16
高分子集合体科学研究室	18
論文リスト	21
Original Papers	22
Review Articles	28
Books	28
Miscellaneous Publications	30
修士・博士論文題目と修了者の進路	33
修士論文題目	34
博士論文題目	36
平成26年度博士前期・後期課程修了者進路	37



## 巻頭言

「理学研究科に高分子科学あり」

大阪大学豊中キャンパスの春、キャンパス内の多くの桜は競って咲き乱れ、このキャンパスに慣れ親しんだ多くの卒業生・修了生を華々しく送り出し、新たな希望を胸に秘めて入学してくる学生を元気に迎えてくれます。大阪大学は今や日本一の学生数で、その学部1年生が皆、この豊中キャンパスで勉学をスタートさせるため、とても活気があります。この賑わいよりも1ヶ月早く、梅の花が咲く頃に、このキャンパス内では1本の桜の大木が春の訪れを知らせてくれます。キャンパス内の郵便局近く、サイバーメディアセンターデータステーションの屋外階段と建物のコンクリートの間のとても狭いところにあり、その樹の生命力たるやコンクリートや階段の手摺を变形させる程です。この大木からすれば周りを人工物で覆われ、さぞストレスになっていたはずですが、その桜が他の木よりも早く花を咲かせるのは、苦境を跳ね返そうとする生命力が成せる技かもしれません。この大木、安全上の観点からと思われませんが、昨年伐採され、今はその早咲き桜を見ることはできなくなりました。人々を元気にする源になれるよう、これからはこの樹に代わって私たちが頑張らねばと決意する次第です。

今、文部科学省が推進している国立大学改革実行プランに基づき、本学でも様々な改革が求められています。大阪大学創立100周年を迎える2031年には世界トップ10の研究総合大学になることを目指し、グローバル化、財政基盤強化、入試改革などの取り組みが行われています。平成26年度、グローバルな舞台に積極的に挑戦し活躍できる人材の育成を図るための「スーパーグローバル大学創成支援事業」に本学が採択されました。理学研究科では、当専攻の佐藤尚弘教授が中心となって大学院教育改革が進められ、新しい教育プログラム（高度博士人材養成プログラム）がスタートしました。一方で、昨今、運営費交付金は削減され、平成25年度から教員ポストの削減が始まっています。組織として小さな高分子科学専攻においては個々人が抱える仕事が増すばかりです。電気料金の値上げ等もあり、ストレスのかかる運営を強いられています。そんな時こそ、先の桜ではないですが、力強くその存在を示し、理学研究科高分子科学発の研究成果を花開かせようじゃありませんか。

大学を取り巻く情勢が厳しい中、高分子科学専攻では嬉しいニュースがいくつかあります。平成26年5月原田明教授が高分子科学功績賞を受賞されました。若手教員では高島義徳助教が科学技術分野の文部科学大臣表彰若手研究者賞を受賞されました。また、当専攻より3名の教員が大阪大学総長奨励賞を受賞しています。学生も様々な学会・シンポジウムにおいて優秀講演賞やポスター賞を多数受賞しています。本年度博士後期課程を修了し、博士号を取得した中畑雅樹君は日本学術振興会育志賞を受賞いたしました。また、当専攻での研究成果が多く、新聞や広報媒体でとり上げられるなど、活発な研究活動が展開されております。し

ばらく病気休職されておられました高分子反応化学研究室の鬼塚清孝教授が復職され、全研究室のスタッフが久しぶりに勢揃いしました。

平成 27 年 3 月 31 日、超分子科学研究室の原田明教授が定年退官されました。本学において研究をスタートした当初から高分子による分子認識（高分子認識）の重要性に注目し、世界に先駆けた研究を推進してこられました。その結果、高分子科学と超分子科学とを融合し、「超分子ポリマー」や「ポリロタキサン」などの新しい科学を創出されました。既に本冊子をご覧になる多くの方々が原田先生の研究をよくご存知のことと思いますが、原田先生はグルコースの環状オリゴマーであるシクロデキストリン（CD）が様々なポリマーの構造を厳密に認識して包接化合物を形成することを世界で初めて発見されました。その CD とポリマーとの包接錯体におけるポリマー末端をかさ高い置換基で閉じることにより、ポリロタキサンを合成しました。さらに、ポリロタキサンからチューブ状のポリマーを合成することに成功しています。ホスト・ゲスト相互作用を介して多数の分子を連結した超分子ポリマーの合成、無溶媒下で CD とモノマーを混合・加熱して高分子を合成する新規触媒システムの構築など、ユニークな研究を展開されました。最近では、分子が分子を見分けて結合する「分子認識」を高分子材料の接着現象として巨視的に可視化し、さらにこのコンセプトをもとに自己修復材料や光、媒体、酸化還元などの刺激に応答して伸縮・形状変化する超分子材料を創製することにも成功しておられます。これからも原田先生は革新的研究開発推進プログラム (ImPACT) 等の研究プロジェクトにおいて精力的に研究展開をされることと思いますので、その後の展開もたいへん楽しみです。



平成 26 年度に当専攻の博士前期課程を修了した学生（写真）の中には、宇宙開発事業団に就職した人もおります。本学・当専攻を卒業・修了した学生が世界に羽ばたき、宇宙を旅する壮大な夢と希望をもってますます活躍してくれることを祈念して、私共も日々研究に精進したいと思います。

本冊子は平成 26 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 26 年度高分子科学専攻長 山口浩靖）

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>

や各研究室のホームページをご覧ください。

[アクセス](#) | [リンク](#) | [ENGLISH](#) →

# 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

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



### WHAT'S NEW 一覧 >>

**2015/04/15**  
平成28年度高分子科学専攻大学院入試説明会が第1回 6月6日(土) 吹田キャンパス 第2回 6月20日(土) 豊中キャンパスで開催されます。  
[入試情報の詳細はこちら。](#)  
[入試説明会の詳細はこちら。](#)

**2015/03/03**  
3月9日(月) 原田明教授最終講義が行われます。  
時間: 15:00-16:30  
会場: 理学部D棟5階501大講義室  
演題: 「超分子ポリマー: 物質と生命の間」  
[詳細はこちら。](#)

**2015/03/03**  
5月1日(金) - 5月2日(土) いちよう祭が開催されます。  
いちよう祭にて 5月2日(土) に理学部化学科主催の「研究室体験ツアー」が 開催されます。  
是非、お越しください。  
[詳細はこちら。](#)

**2015/03/03**  
3月16日(月) 平成26年度のコロキウム講演会卒業記念講演会が開催されます。  
講演: 隅田 泰生 先生  
(鹿児島大学、株スディックスバイオテック)  
「糖鎖を用いたナノバイオテクノロジー: ウイルス感染症の早期診断法の開発」  
[詳細はこちら。](#)

**2015/02/17**  
3月16日(月) 高分子研究所主催の講演会が開催されます。  
[詳細はこちら。](#)

### 関連リンク

- [大阪大学](#)
- [大阪大学理学研究科](#)
- [大阪大学理学研究科化学系](#)
- [大阪大学理学研究科総合理学特別コース](#)
- [永契会\(同窓会\)](#)
- [国際高分子交流基金](#)



グローバルCOEプログラム  
生命環境化学  
グローバル教育研究拠点



**大阪大学大学院理学研究科**  
インテグレート大学院理学教育



21世紀COEプログラム拠点  
「自然共生化学の創成」

魅力ある大学院教育イニシアティブ  
「インタラクティブ大学院教育」



永契會

設立日 1954年 現行地 豊中キャンパス

大阪大学 博士課程教育リーディングプログラム  
インタラクティブ物質科学・  
カデットプログラム

このホームページに関するご意見・ご質問等はWEB広報委員会HP部会まで

理学研究科事務室連絡先 〒560-0043 大阪府豊中市待兼山町1-1 電話: 06-6850-6111 (代表)  
Copyright © 2010 OSAKA UNIVERSITY. All Rights Reserved.

## 高分子科学専攻の構成（平成 26 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                      講師 Lee Young-Ho

蛋白質結晶学研究室

教授 栗栖源嗣                      准教授 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 (2014 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) ブロック・星型ポリマー

<平成26年度の主な研究活動概要>

我々はこれまで、リビングカチオン重合の新規開発およびそれらを用いた様々な刺激応答性ポリマーの合成を検討してきた。26年度は、(1) 新規カチオン重合開始剤系の検討、(2) 末端官能性ポリマー前駆体からのブロック・星型ポリマー合成法の開拓、(3) ポリマーの切断やセグメントの分解が組み込まれたリビングポリマーの設計・合成などを行った。

### (1) 新規カチオン重合開始剤系の検討

新しいカチオン重合開始剤系の検討として、ビニルエーテル (VE) とオキシランの共重合系の開発、モノマー選択的重合法探索、種々の配位子による重合開始剤系の検討、Ru 化合物によるカチオン重合、環境への負荷の小さなイオン液体中のリビング重合などを行った。例えば、最近見いだされた 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では、種々の置換基のオキシランを用いて共重合の可能性を検討した。その結果、開環によって生成する炭素カチオン種がより安定となる側鎖置換基を有するオキシランを用いると、VE との交差生長反応が高頻度に起こって共重合体が生成することが初めて見いだされた。また、環状ホルマールとして 1,3-ジオキセパンを用い、VE との制御カチオン共重合の可能性を明らかにした。

ブロックコポリマーの新規合成法として、ドミノ法によるモノマー選択反応に続き、含フッ素溶媒を用いた二層系での選択重合の可能性を明らかにした。有機及び含フッ素溶媒の各層にそれぞれ別のモノマーを添加し、まず上層の有機層で第一段の重合を開始した。次に、反応終了時点で攪拌により系を均一にし、二段目の重合を開始した。その結果、最適条件ではブロックコポリマーが選択的に得られることがわかった。

### (2) 末端官能性ポリマー前駆体からのブロック・星型ポリマー合成法の開拓

安定な末端官能性ポリマー前駆体を用いたブロック・星型ポリマーの合成法の開拓及び生分解性を有するブロックコポリマーの精密合成が検討された。まずアセタール、エーテル、ヒドロキシ基をポリ (VE) やポリ (St 類) の末端に有するポリマー前駆体からの重合開始の検討を行った。この手法は多段階になるため通常のワンポット法に比

べー見非効率に見えるが、重合条件が異なりすぎてブロック・グラフトや星型ポリマーが合成できない系への適用や精密シーケンス制御などが期待できる。開始反応用の触媒系として酸素親和性が高い金属ルイス酸と、重合進行用にハロゲン親和性が高いルイス酸を組み合わせることにより、ブロックポリマーが得られた。さらに、数種の方法で合成した末端ヒドロキシ刺激応答性ポリ VE を前駆体にしてラクチドの開環重合を行い、生分解性を有するポリ乳酸セグメントを刺激応答性 VE ポリマーと組み合わせたブロックコポリマー（図 1）も合成された。ポリ乳酸セグメントの鎖長に応じて、可逆型や不可逆型の温度応答性が見られることがわかった。

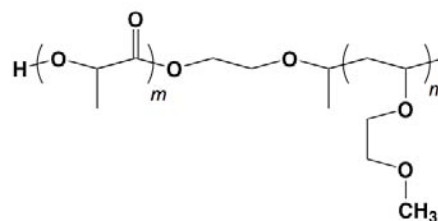


図 1. ポリ乳酸と刺激応答性 VE セグメントからなるブロックコポリマー

### (3) ポリマーの切断やセグメントの分解が組み込まれたリビングポリマーの設計

我々はこれまで、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。今年度はこの系を応用し、予め選択的にポリマーの切断点やセグメントの分解点が組み込まれたリビングポリマーの設計・合成を検討した。ホモポリマー主鎖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ホモポリマーを 1/2 や 1/4 に切断する系、ブロックコポリマーや星型ポリマーの片方のセグメントやコア部分への分解性ユニット導入により選択的にホモポリマーに分解される系が見いだされた。

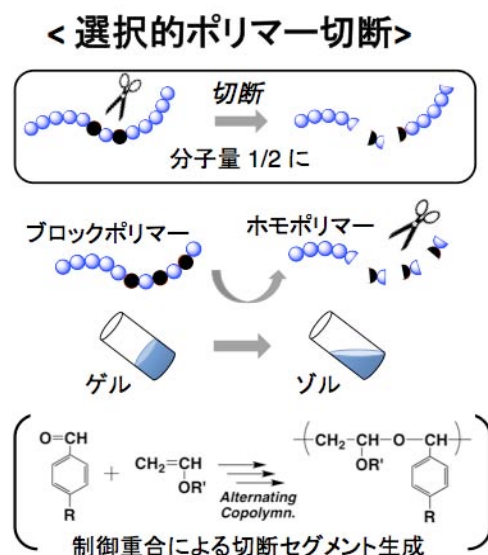


図 2. ポリマーの切断やセグメントの分解が設計されたリビングポリマーの合成

#### <参考文献>

1. Kanazawa, A; Kanaoka, S.; Aoshima, S. *Macromolecules* **2014**, *47*, 6635–6644.
2. Kanazawa, A; Kanda, S.; Kanaoka, S.; Aoshima, S. *Macromolecules* **2014**, *47*, 8531–8540.
3. Kigoshi, S.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S. *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 30–34.
4. Kawamura, M.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S. *Polym. Chem.* **2015**, *6*, in press.
5. Kanazawa, A.; Aoshima, S. *Polym. Chem.* **2015**, *6*, in press.
6. Zhou, S.; Oda, Y.; Shimojima, A.; Okubo, T.; Aoshima, S.; S.-Narutaki, A. *Polym. J.* **2015**, *47*, 128–135.
7. Karasawa, Y.; Kimura, M.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S. *Polym. J.* **2015**, *47*, 152–157.
8. 山中悠司, 金澤有紘, 金岡鐘局, 青島貞人 *高分子論文集* **2015**, *72*, in press.
9. 吉崎友哉, 金澤有紘, 金岡鐘局, 青島貞人 *高分子論文集* **2015**, *72*, 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>

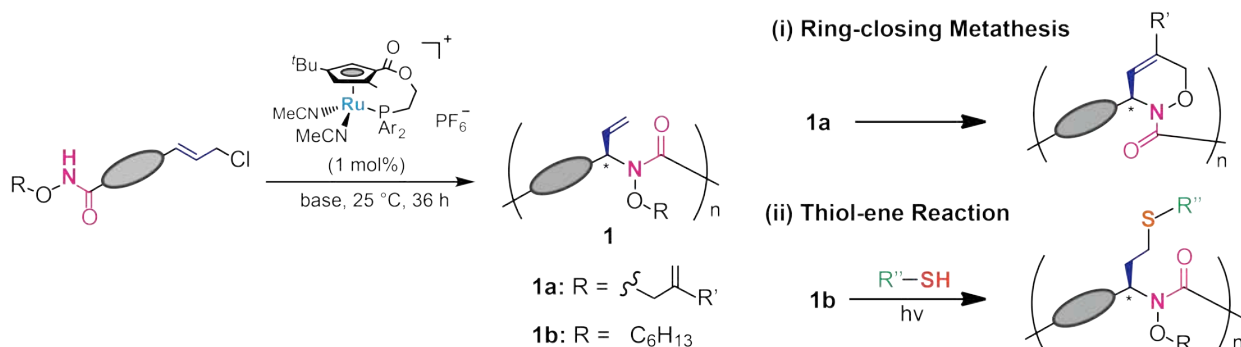
- (1) 高分子錯体 (2) 錯体触媒 (3) 不斉合成 (4) アセチリド錯体  
(5) 金属蛋白質 (6) 酵素モデル (7) 水素結合

<平成26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) 光学活性高分子の側鎖置換基の修飾及び主鎖の変換法の開発

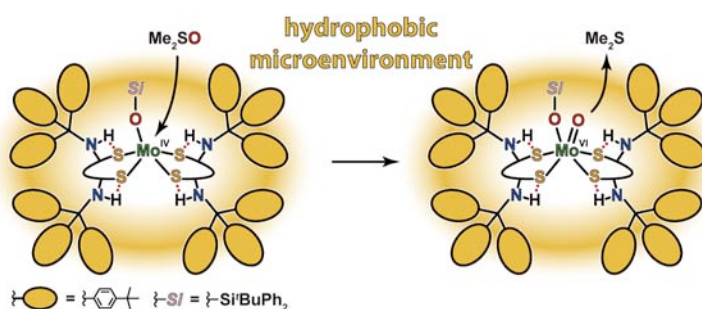
私たちは、これまでに面不斉シクロペンタジエニルルテニウム錯体を合成し、これを触媒とした不斉アリル位置換反応を開発し、この反応を不斉重合に应用することで、主鎖の不斉炭素を精密に制御した光学活性高分子(**1**)の合成に成功している<sup>1</sup>。**1**は構成単位に化学修飾可能な末端二重結合を有しており、光学活性高分子**1**の容易な分子変換さらには機能化が期待される。本年度は、(i)閉環メタセシス反応と(ii)チオールエン反応を行うことで**1**の分子変換及び置換基修飾を行った。(i)では、構成単位にジエン構造を有する**1a**を合成し、閉環メタセシス反応を行うことで、主鎖にキラルな環状構造を有する光学活性高分子を得た。また、(ii)では**1b**に対してチオールとオレフィンの結合形成反応であるチオールエン反応を行うことで**1**への様々な置換基の導入に成功した。



### (2) DMSO還元酵素活性部位の疎水空間のモデル化とDMSOの酸素原子移動反応による還元

モリブデン酵素の1種であるジメチルスルホキシド(DMSO)還元酵素は、水溶性であるが、活性中心は疎水的環境にあり、水素結合や基質との弱い相互作用などが安定化されている。私たちは嵩高く疎水的な置換基を持つモノオキシモリブデン(IV)酵素モデル錯体を合成し、トルエンのような非極性溶媒への可溶化を達成した<sup>2</sup>。オキシ配位子を、酵素のセリン残基側鎖のアルコキシ配位を模したシロキシ配位子に変換したところ、トルエン中でDMSOをジメチルスルフィドに還元することに成功した<sup>3</sup>。

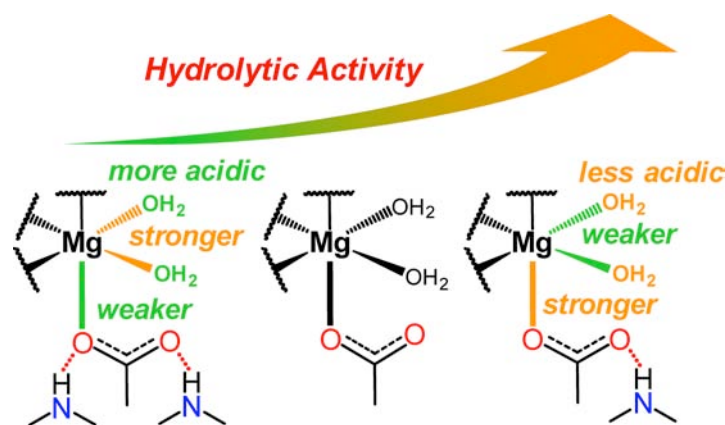
アセトニトリルを同体積加え、極性を高めても同等の反応性を示した。一方、酵素の基質でもあり、極性の高い  $\text{Me}_3\text{NO}$  では、溶媒の極性を低くすると明らかに反応の加速が見られた。つまり、極性の高い基質は活性中心への接近が溶媒の極性に依存するのに対し、



、 $\text{DMSO}$  の場合は活性中心の極近傍に構築された疎水空間が基質の取り込みに重要である事を示している。類似の錯体で本研究のように温和な条件下で  $\text{DMSO}$  を還元した報告例は無く、疎水空間のモデル化の重要性が示された。

### (3) 分子内 $\text{NH}\cdots\text{O}$ 水素結合によるマグネシウム依存性ホスファターゼモデル錯体の反応性制御

$\text{Mg}^{2+}$  イオン依存性のホスファターゼは、殆どの生物に存在し、リン酸エステルやポリリン酸の加水分解などを行い、遺伝情報、エネルギー、重大な疾病などに関わる極めて重要な酵素であるにも拘わらず溶液構造を議論した報告は極めて少ない。これは、活性中心のマグネシウム-カルボキシレート結合が不安定で、極性溶媒中で容易に解離する事に因る。私たちは、トルエンのような非極性溶媒に可溶性錯体  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{L})_2]$  ( $\text{L}$ : カルボキシレート配位子) を合成し、結合長、溶液構造、配位水の酸性度、反応性を詳細に調べた。反応性を調節する因子として分子内  $\text{NH}\cdots\text{O}$  水素結合を導入したところ、水素結合の様式により、結合長、配位水の酸性度、反応性が真逆の傾向を示す事を見出した(下図)。一方、亜鉛誘導体では、その差は小さくなった<sup>4</sup>。即ち、酵素中では水素結合を切り替えるだけで反応性を大きく変化させる事ができ、その変化量が大きい  $\text{Mg}^{2+}$  イオンを酵素が利用している事が示された。また、錯体は非極性溶媒中で速いシストランス異性化による平衡混合物として存在し、配位子の添加により、安定なアニオン性の  $\text{mer-}[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{L})_3]^-$  を生じる事も明らかとなった<sup>5</sup>。



#### <参考文献>

1. Kanbayashi, N.; Okamura, T.; Onitsuka, K. *Macromolecules* **2014**, *47*, 4178-4185.
2. Hasenaka, Y.; Okamura, T.; Tatsumi, M.; Inazumi, N.; Onitsuka, K. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 15491-15502.
3. Hasenaka, Y.; Okamura, T.; Onitsuka, K. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 6260-6267.
4. Okamura, T.; Furuya, R.; Onitsuka, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14639-14641.
5. Okamura, T.; Furuya, R.; Onitsuka, K. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 7512-7523.



# 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26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。これまでに、ポリマクロモノマーを用いて、高分子のセグメントサイズより小さいスケールで架橋が導入された場合について、分岐が高分子ダイナミクスに及ぼす影響を調べてきた。今年度は、三次元高度架橋系の高分子の粘弾性セグメントに関して研究を行った。モデル高分子系として、フェノール樹脂並びにそのプレポリマーであるノボラックを用いて、高分子ダイナミクスに対する分岐の効果について研究を行った。

## (1) ノボラック樹脂<sup>1</sup>

フェノール樹脂は1907年にベークランドによって発明された最古のプラスチックであり、今なお電子材料や自動車材料として幅広く使用されている。フェノール樹脂硬化物のプレポリマーであるノボラックは、Fig. 1 に示すようにその合成方法によりさまざまな形態をとることが知られている。ノボラックはフェノール骨格に対しメチレン基が *o*-, *o*- で結合する場合、*o*-, *p*- で結合する場合、*p*-, *p*- で結合する場合の3種類があり、それぞれの連結構造により物性が異なることが考えられるが、その詳細について十分にわかってはいない。そこで本研究では、分岐構造および分子量分布の異なるノボラック樹脂の粘弾性挙動を測定し、物性と構造の関係について検討した。

連結構造については NMR で、分子量分布、分岐の程度については、固有粘度測定装置付き GPC を用いて調べた。複素弾性率  $G^*$  の測定結果の一例として、ハイオルソノボラックの結果を Figure 2 に示す。基準温度は  $85^\circ\text{C}$  である。分子量が低いいため、通常ガラス形成物質の  $G^*$  とあまり大きく変わらない。低周波数域で、高分子性由来の弱い緩和が認められる。より詳細に検討するために、動的複屈折測定を行い、鎖の配向緩和モードとガラスモードに分離した。この結果を Fig.2 に合わせ

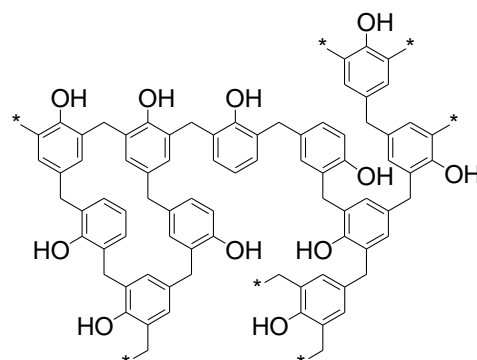


Figure 1. Structure of novolac resins.

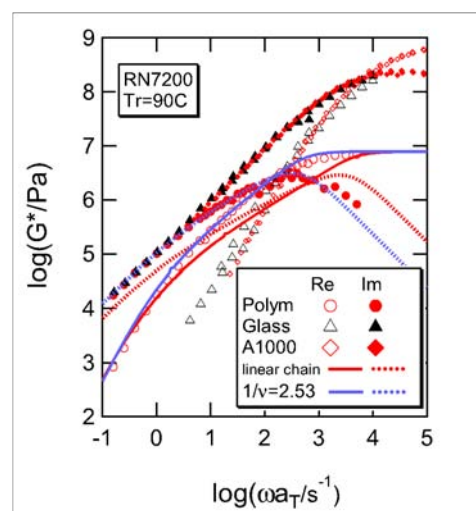


Figure 2. Viscoelastic spectra for a novolac resin.

て示す。直鎖に比べて、配向緩和モードの緩和時間分布が狭くなっていることがわかる。これは分岐構造による運動モードの縮退に対応している。分岐構造の違いにより配向緩和モードの緩和時間分布が変わることがわかった。一方、 $o$ -、 $o$ -等の連結構造の違いによる運動モードの有意の差は観測できなかった。低分子量の分岐高分子の配向緩和モードを詳細に検討するためには、ガラス成分の寄与を除く必要があり、今回の研究が初めてである。

## (2) フェノール樹脂<sup>2</sup>

フェノール樹脂は、耐熱性や力学特性の向上のために、高度の架橋が導入されることが一般的である。直鎖状高分子のダイナミクスは、鎖を粗視化したモデル(例えば Rouse モデルなど)を利用して理論化される。粗視化可能な最小の運動単位を、粘弾性セグメントと呼ぶ。しかしながら、高度に架橋・分岐が導入された場合、粘弾性セグメントサイズより小さいスケールで分岐が存在するようになり、このような系では粗視化の方法が使えなくなる。このように高度に架橋が導入された系では、その粘弾性やダイナミクスの記述は未解決の問題であり、また理論化の指針となる実験的研究がない。高分子性ダイナミクスの起源となるセグメントの振る舞いを調べるためには、動的複屈折の測定が有効である。

架橋度を変えたフェノール樹脂を合成し、複素ヤング率  $E^*$  と複素ひずみ光学係数  $O^*$  を測定した。その結果を Fig. 3 に示す。いずれの試料においても、 $E^*$  に緩和が認められ、ガラス転移領域に対応している。低周波数域の平坦部は、いわゆるゴム状平坦部に相当するが、その平坦弾性率から求められる架橋点間分子量はセグメントサイズより小さく、ゴム弾性論は破綻している。二つのグラフの比較から、密に架橋を導入した場合、粘弾性スペクトルにはほとんど差異が認められず、粘弾性が架橋に関して鈍感であることがわかる。一方、 $O^*$  には明確な差異が認められ、分岐の導入とともに配向緩和が顕著に抑制されていることがわかる。ゴム状平坦部から求められる応力光学係数は架橋度に依存し、セグメントの概念が破綻していることを裏付けている。

フェノール樹脂のプレポリマーでは、中心部に高度の架橋を持つ場合があり、簡単には極中心部に数%程度の非緩和性のガラスを持つ微粒子と見なせる。フェノール樹脂はこれをさらに架橋したものであり、ゴム状平坦部の高い弾性率はこの非緩和性のガラス由来であると考えれば、上述の実験的特徴を説明することができる。

<参考文献>

1. Maji, S.; Urakawa, O.; Inoue, T. *Polym. J.* **2014**, 46, 584.
2. Maji, S.; Urakawa, O.; Inoue, T. *Polym. J.* **2014**, 46, 272.

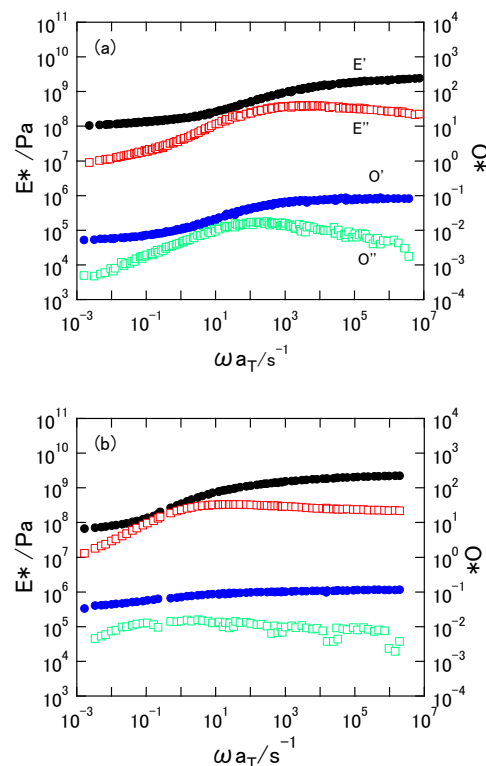


Fig. 3. Viscoelastic properties and Birefringence of Phenolic resins. The amount of cure agent is (a)1.6 and (b) 6.0wt %.

# 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) センシング |
| (4) 特異性   | (5) 触媒        | (6) 非共有結合 |

<平成26年度の主な研究活動概要>

タンパク質と補因子分子をそれぞれ別の合成高分子に固定し、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/オフスイッチングできる触媒システムを開発した。また、ストレスの指標となる副腎皮質ホルモン的一种、コルチゾールに結合するモノクローナル抗体を作製し、ストレスセンシングの定量化のための素子開発を行なった。

## (1) アポタンパク質導入ゲルと補因子固定ゲルとの接着現象と触媒活性制御

ヘム酵素の一つである西洋わさびペルオキシダーゼ(HRP)から補因子(FePor)<sup>1</sup>を抜き出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(PAAm ゲル)に導入した。apoHRP ゲルと FePor ゲル<sup>2</sup>を 4 °C で接触させたところ、ゲルが接着した。種々の比較実験より、これらのゲルの接着が apoHRP と FePor の錯体形成に基づいていることが示唆された。apoHRP ゲルと FePor ゲル存在下、HRP の基質となる 2,2'-azino-bis(3-ethyl benzothiazoline-6-sulphonic acid) (ABTS)の酸化反応を観察した。apoHRP ゲルと FePor ゲルを接着させると ABTS の酸化反応速度が加速された(図 1)。これに対し、apoHRP ゲルと PAAm ゲル、PAAm ゲルと FePor ゲルの組み合わせではこのような酸化反応は起こらなかった。ABTS の酸化反応速度は apoHRP 及び FePor のゲルの導入量および2種ゲルの接触面積に

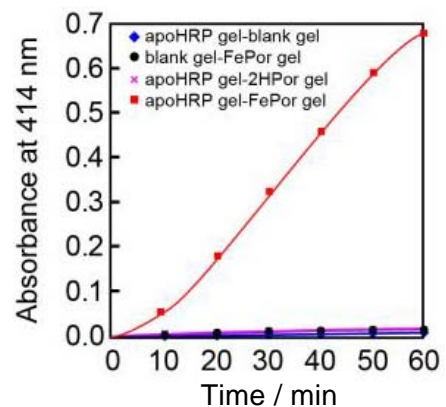


図 1. 過酸化水素存在下で apoHRP ゲルと FePor ゲルを接触させたとき(■)、および比較サンプル(◆、●、×)における基質 ABTS の酸化反応

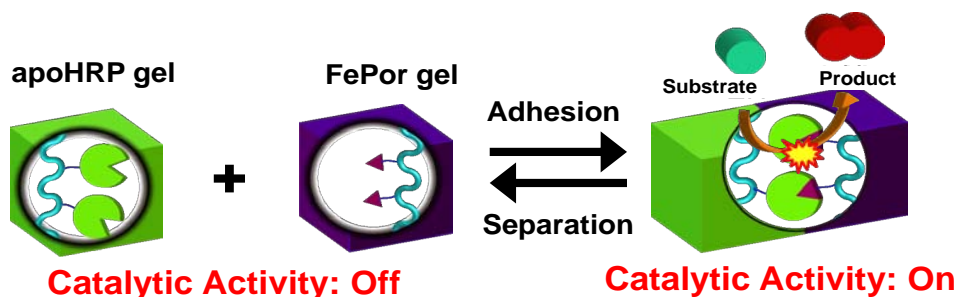


図 2. apoHRP と FePor をそれぞれ固定したポリアクリルアミドゲルを接触させると触媒反応が開始し、これらのゲルを離すと触媒反応が停止するシステム



比例することがわかった。apoHRP ゲルと FePor ゲルを接着させると ABTS の酸化反応が加速され、2 種ゲルを離すと反応が進行しなくなった。2 種類のゲルの接着—解離によって触媒反応を制御できることがわかった<sup>3</sup>。

## (2) ストレス物質を特異的にセンシングするための素子開発

生体系の免疫システムを利用した機能性高分子の創製を目的に、人体がストレスを感じたときに存在量が多くなる物質を高感度で特異的に捕捉し、その存在を可視化・定量化するためのセンシング素子開発を行なった。ストレスの度合を測るための指標としてコルチゾール (図 3) を選択した。コルチゾール (副腎皮質ホルモン的一种) は糖やタンパク質の代謝や免疫機構に関与する生命維持に不可欠なホルモンである。過度なストレスを受けると、コルチゾールの量が、血液のほか唾液や尿中でも増加し、その反応はとても敏感であるため、このコルチゾールを定量化できるシステムを構築することにより、簡便なストレス計測が可能になると考えた。このコルチゾールを特異的に結合する素子としてモノクローナル抗体を作製した。

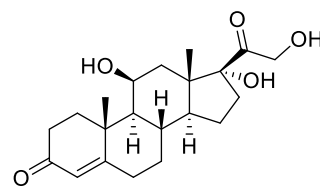


図 3. コルチゾール

コルチゾール誘導体 **1** および **2** (図 4(a), (b)中の各化合物) をそれぞれキャリアタンパク質に導入して抗原を調製し、それぞれをマウスに免疫した。2 週間間隔で 4 回あるいは 5 回免疫した後のマウスの血中にコルチゾールに結合する抗体があるか否かを酵素標識抗体測定法により観測した。その結果、**1** と **2** の両者において、マウス体内で目的の抗体が十分に産生されていることがわかった (図 4)。それぞれの免疫マウスから脾臓細胞 (抗体を作る細胞) を摘出し、これを骨髄腫細胞と融合することで、半永久的に増殖する抗体産生細胞を得た。これらの細胞の中から、コルチゾールに特異的に結合する抗体を作る細胞を選別し、それぞれの免疫系からモノクローナル抗体を複数種得ることができた。

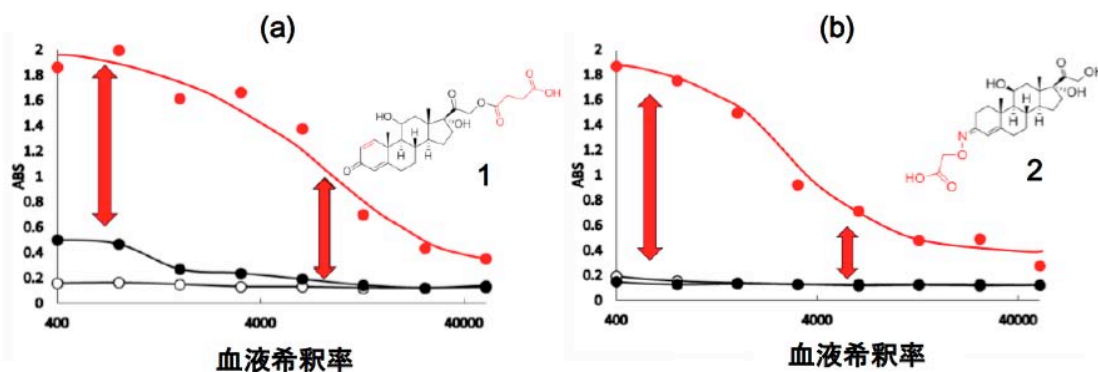


図 4. コルチゾール誘導体 (**1** あるいは **2**) を免疫したマウスの血液を用いた酵素標識抗体測定の結果. 横軸はマウス血液の希釈倍率で、縦軸はコルチゾールに結合する抗体の量あるいは結合力に比例する数値である. 各グラフの●が免疫マウス、○が非免疫マウスの血液。●はコルチゾール以外にも非特異的に吸着する抗体の量を示す比較サンプルデータ。

### <参考文献>

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

# 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26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、様々な超分子を合成してきた。非共有結合を形成する代表的なホスト分子としてシクロデキストリン (CD) を選択し、ホスト-ゲスト相互作用を利用した超分子ポリマーの作成や超分子ゲルを作製し、その機能解明を行ってきた。平成26年度は超分子ゲルの接触界面での錯形成を利用した接着や超分子ゲルの自己修復性、異種材料間での接着などを検討した<sup>1</sup>。

## (1) 金属イオンにตอบสนองして、分子認識に基づく選択的接着能を発現するゲル

CD を含有する材料が示す化学選択的な接着特性を別の独立した化学刺激により制御することで、特定の条件下でのみ接着するスマート材料の開発を目指した。

本研究では、接着を制御する化学刺激として金属イオンに着目した。具体的には、接着に関与する CD の分子認識能を制御するため、CD の内孔に取り込まれて機能を阻害するピリジル (bpy) を材料内に共に導入した高分子ヒドロゲル (CD-bpy gel) を作製し、金属イオンと bpy の反応を利用して接着を制御することに成功した (図1)<sup>2</sup>。

## (2) ホスト-ゲスト相互作用とイオン性相互作用を利用した酸化還元応答性ゲル集積システム

ホスト-ゲスト相互作用・イオン性相互作用を利用し、各相互作用部位を修飾したヒドロゲルを用いて配列の制御された巨視的集合体の形成を試みた。 $\beta$ -シクロデキストリン ( $\beta$ CD)、フェロセン (Fc)、スチレンスルホン酸ナトリウム (SSNa) 部位を有するゲルを作製した。Fc が還元状態では、Fc ゲルは  $\beta$ CD ゲルとのみホスト-ゲスト相互作用を通して選択的に接着した。一方で、フェロセンを酸化すると、 $Fc^+$  ゲルは SSNa ゲルとのみイオン性相互作用を通して選択的に接着した<sup>3</sup> (図2)。これらの三種類のゲルと二種類の相互作用を用いて、A-B-C タイプの配列制御された自己組織化体の作製に成功した。

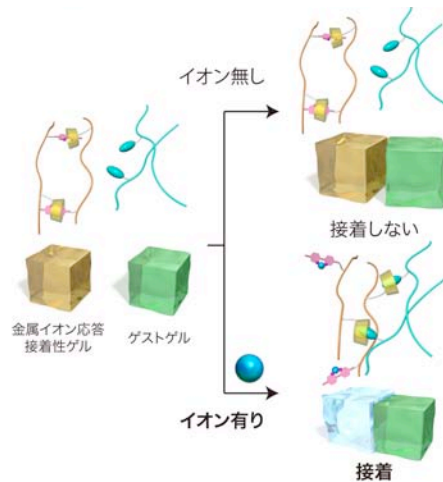


図1. 金属イオンにตอบสนองして接着が制御される選択的接着システム.

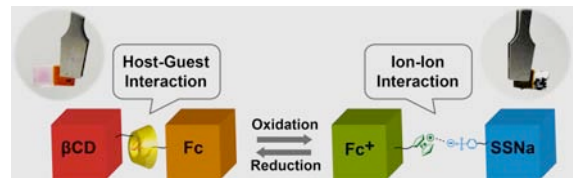


図2. ホスト-ゲスト相互作用とイオン性相互作用を用いた酸化還元応答性ゲル集積システムの概要図.

### (3) ボロン酸-カテコール相互作用を利用した pH・糖応答性ゲル集積システム

ボロン酸-カテコールの可逆的な相互作用を利用し、各相互作用部位を修飾したヒドロゲルを用いて、pH や単糖に依存したゲル接着のスイッチングを行った (図 3)。ポリアクリルアミドゲルの側鎖にフェニルボロン酸 (PB) とカテコール (CAT) 部位を修飾したゲルは pH 10 でのみ接着したが、pH 4 では解離した。さらに、競争分子であるフルクトースを添加すると解離し、pH・糖といった外部刺激に応答する接着システムの構築に成功した<sup>4</sup>。

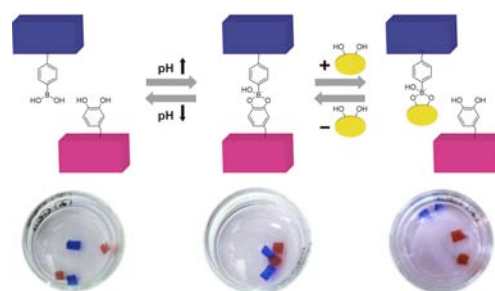


図 3. pH と糖に応答するボロン酸修飾ゲルとカテコール修飾ゲルの集積体形成の概念図。

### (4) 分子認識を用いたゲスト分子修飾ガラス基板と超分子ヒドロゲルの接着

ゲル-ゲルソフト界面での分子認識による接着から、硬質材料-ゲル間での接着及び、接着のスイッチングについて検討した。

アゾベンゼン (Azo) またはフェロセン (Fc) を修飾したガラス基板は CD の種類に応じてゲルと接着した。さらに光刺激や酸化還元刺激に応じて接着性が制御できることが明らかとなった<sup>5</sup> (図 4)。

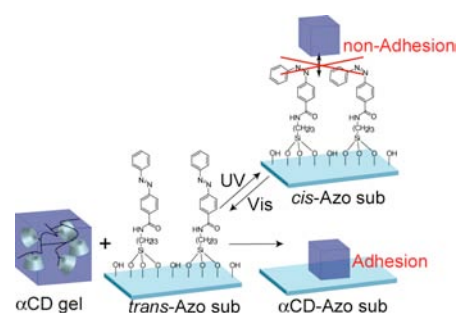


図 4. アゾベンゼン修飾基板と  $\alpha$ CD gel との接着における光照射応答性。

### (5) カップリング反応による材料の直接的な接合

これまでの非共有結合による接着から、より強固にかつ安定に接着が期待される共有結合による材料同士の直接接着を目指した<sup>6</sup> (図 5)。特に異種材料間の接着として、カップリング反応に対応する官能基をガラス基板とヒドロゲルに導入することで、接着に成功した。このような材料間の直接接着は従来の接着剤を用いた接着とは全く異なる機構であり、安定性や接着力のつよさが注目されている。

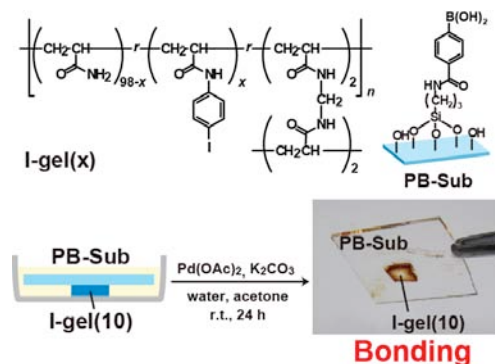


図 5. ボロン酸を有するガラス基板 (PB-Sub) とヨウ素を有するヒドロゲル (I-gel) のカップリング反応を利用した接着。

### <参考文献>

1. Harada, A.; Takashima, Y.; Nakahata, M. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2128–2140.
2. Nakamura, T.; Takashima, Y.; Hashidzume, A.; Yamaguchi, H.; Harada, A. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4622. (DOI: 10.1038/ncomms5622)
3. Nakahata, M.; Takashima, Y.; Harada, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3617–3621.
4. Nakahata, M.; Mori, S.; Takashima, Y.; Hashidzume, A.; Yamaguchi, H.; Harada, A. *ACS Macro Lett.* **2014**, *3*, 337–340.
5. Takashima, Y.; Sahara, T.; Sekine, T.; Kakuta, T.; Nakahata, M.; Otsubo, M.; Kobayashi, Y.; Harada, A. *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 1646–1652.
6. Sekine, T.; Kakuta, T.; Nakamura, T.; Kobayashi, Y.; Takashima, Y.; Harada, A. *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 6438.

## 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26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線および中性子回折と赤外分光法により研究している。

### (1) 細菌べん毛モーターが固定子蛋白質の構造変化により活性化するしくみを解明

べん毛モーターの固定子ユニットは、回転中のモーターに組込まれたり外れたりして交換されるが、モーターに組込まれたときにだけペプチドグリカン層に結合してイオンを流し、トルクを発生する。我々は、海洋性ビブリオ菌のナトリウム駆動型べん毛モーターの固定子蛋白質 PomB のペプチドグリカン結合ドメイン (PomBc) の構造解析と細胞内でジスルフィド架橋実験から、PomBc の N 末側で固定子の一部が伸び上がるような構造変化が起きて細胞壁に結合すること、この構造変化は可逆的であること（すなわち伸び縮みすること）を示した。また、架橋が固定子のモーターへの組込みとイオン透過に影響しないことから、細胞壁へ結合する構造変化は固定子のモーターへの組込みとイオン透過が起きた後に起こることがわかり、べん毛モーターの活性化の順序を明らかにした<sup>1</sup>。

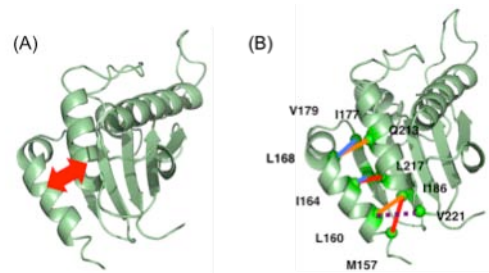


Fig. 1 PomBc の分子構造 (A) 赤矢印で示した部分の間を架橋でつなぎ、構造変化を妨げた。(B)架橋したアミノ酸のペア。青線間の残基を架橋してもモーターは機能するが、赤線間の残基を架橋するとモーターは機能しなくなる。オレンジ線間の残基どうしは一部に架橋がかかり、一部のモーター機能が失われた。点線の残基どうしは架橋がかからず、モーターは機能した。

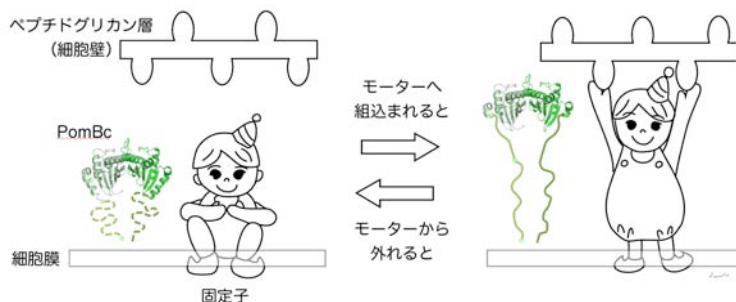


Fig. 2 モーターへの組込みに伴う固定子の構造変化のイラスト図。固定子がモーターに組込まれると、PomBc 部分が立ち上がるような構造変化を起こし、細胞壁に結合する。モーターから外れているときはしゃがんだような構造になり、細胞壁に届かないため、細胞壁に結合せずに細胞膜上を自由に移動する。



## (2) 高基質特異性アミノ酸化酵素 LysOX の基質認識機構

通常のアミノ酸化酵素と異なり、リシン酸化酵素は基質特異性が非常に高い。その理由を解明するため、リシン酸化酵素をゲル中で結晶化することにより強化した結晶を基質を含む溶液に浸漬することで複合体結晶を作成し、基質を結合状態の構造を 1.7Å 分解能で解析した。その結果、Asp212 側鎖、水分子を介した Asp315、Ala440 のカルボニル酸素が L-リシンの側鎖の認識を行っていることが分かった。また、基質を結合していないときの構造<sup>2</sup>との比較から、Trp371 は L-Lys の側鎖を活性部位に固定する役割を持つと推察された。

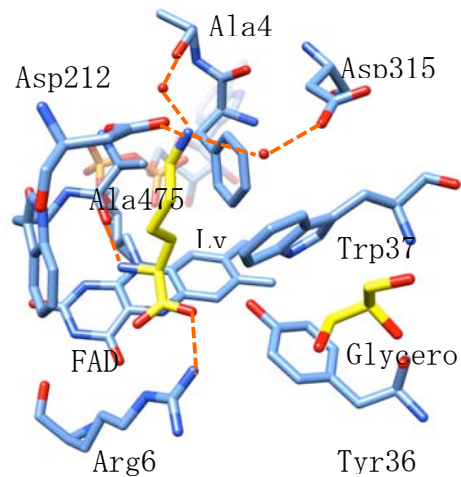


Fig.3 LysOX の基質結合部位の構造

## (3) 20 種類の 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が、黄色の蛍光を発する YFP の N144 の後に 1 残基挿入すると、蛍光特性が著しく変化する。そこで、挿入による蛍光特性変化の機構を解明するため、20 種類のアミノ酸の挿入変異体を作成し、全ての結晶構造と結晶状態での蛍光スペクトルを測定した。その結果、発色団近傍の空隙の大きさが蛍光のスペクトルシフトと密接な関係があることがわかった。

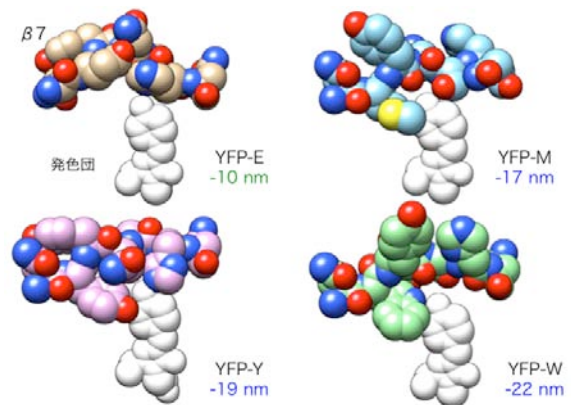


Fig.4 発色団と  $\beta 7$  の原子の球モデル表示。スペクトルシフトの大きかった変異体と、標準的なブルーシフトを示す YFP-E の  $\beta 7$  を示す。各原子はファンデルワールス半径に基づいて表示している。変異体名の下にシフトの大きさを示す。

### <参考文献>

1. Zhu, et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2014**, *111*, 13523-13528.
2. Amano, et al., *J. Biochem.* **2015**, *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）アイオノマー （２）コロイド安定性 （３）感熱応答性高分子 （４）相挙動 （５）コラーゲンモデルペプチド （６）高分子電解質コンプレックス

<平成26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、さらには集合体の溶液物性や機能について研究している。平成26年度は、以下の研究を行った：（１）親水化ポリ（ジメチルシロキサン）の溶解状態；（２）フマルアミド/*N*-イソプロピルアクリルアミド共重合体の水溶液の相挙動；（３）三重らせんペプチドの分子形態の温度変化と高分子電解質との複合体形成。

### （１）親水化ポリ（ジメチルシロキサン）の溶解状態

疎水性高分子に少量のイオン性置換基を導入したランダム共重合体は、アイオノマーと呼ばれ、古くから研究が行われ、近年燃料電池膜として注目されているフッ素ポリマーに電解質基を導入したナフィオンなど応用上重要であるが、その強い両親媒性のために溶液中で形成される高分子集合体については、いまだ十分な理解が得られていなかった。我々は、一部の側鎖に4級アンモニウム基を導入した親水化ポリ（ジメチルシロキサン）の水-メタノール混合物中での集合状態を、光散乱および小角X線散乱により調べ、高分子集合体の構造やその形成機構について考察した。

この親水化ポリ（ジメチルシロキサン）試料を0.1 M 酢酸ナトリウム含有水-メタノール混合物と混ぜて1%未満の濃度の溶液を調製すると、溶液はほぼ透明であったが、水-メタノール混合物中の水の重量分率が0.5以上では、相分離していた。この3成分系の相図は、図1に示すように、高分子+溶媒（メタノール）+非溶媒（水）の系に期待される相図であった。2相領域にある溶液中で、濃厚相は回転半径が100~300 nm程度のコロイド粒子として存在するが、時間が経つとゆっくりと凝集が起り、溶液調製後数日が経過すると溶液は濁ってきた。2相領域にある高分子溶液系が、溶液調製直後にはコロイド分散状態にあるのは、この親水化ポリ（ジメチルシロキサン）の乾燥試料が、水-メタノール混合物と混ぜる前に、電解質基が凝集したマルチプレット構造をとり、溶解時にはそのマルチプレットが膨潤してコロイドが形成されたと考えられる。

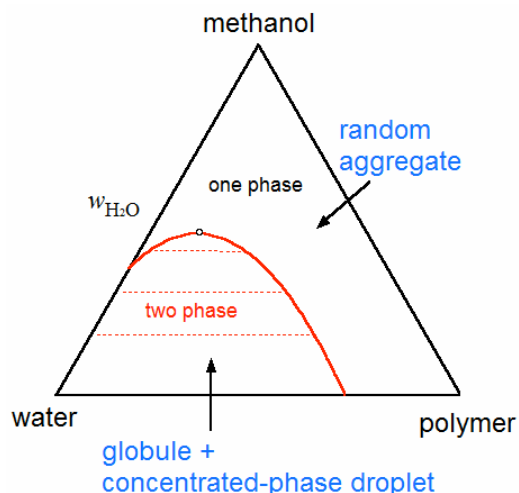


図1. 高分子+溶媒+非溶媒系の相図

## (2) フマルアミド/*N*-イソプロピルアクリルアミド共重合体の水溶液の相挙動

先にわれわれは、感熱応答性高分子における側鎖密度の効果を明らかにするため、*N,N*-ジイソプロピルフマルアミド (DIPFAM) をモノマーとする *N*-イソプロピルアクリルアミド (NIPAM) 共重合体を調製し、その水溶液の相挙動を調査した。その結果、DIPFAM 含量、すなわち *N*-イソプロピルアミド側鎖の密度の増加とともに、相転移温度は低下し、高分子鎖への水和がより不安定になることを明らかにした。

本研究では、NIPAM 共重合体中の FAM 誘導体の置換基効果を調べるために、フマルアミド (FAM) をモノマーとした NIPAM 共重合体の水溶液の相挙動を、透過率測定、IR 測定、および DSC によって調査した。FAM 含量 ( $x_F$ ) の増加とともに、曇点温度 ( $T_{cloud}$ ) と澄明点温度 ( $T_{clear}$ ) は上昇し、FAM ユニットの置換基効果は FAM/NIPAM 共重合体の親水性を向上させた。この結果は、DIPAM/NIPAM 共重合体の結果と対照的であった。IR 測定と DSC 測定の結果から、FAM/NIPAM 共重合体は、PNIPAM の場合と同様に、 $T_{cloud}$  付近で協同的な脱水和、 $T_{clear}$  付近で協同的な再水和が起こっていることがわかった。また、 $x_F$  の増加に伴って相分離の協同性が低下することも明らかとなった。これは、FAM/NIPAM 共重合体の組成分布が原因であると考えられる。

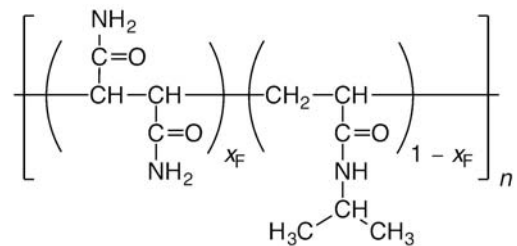


図 2. FAM/NIPAM コポリマーの構造

## (3) 三重らせんペプチドの分子形態の温度変化と高分子電解質との複合体形成

片末端を高い熱安定性を持つ結合ドメインで固定化したコラーゲンペプチドが、水溶液中、三重らせんの融解温度近傍で温度の上昇と共に棒状鎖から星形鎖に形態を変化することを、放射光小角 X 線散乱法で明らかにした。星形鎖の広がり、変性ペプチドの広がりから予測されるものよりも有意に大きく、結合ドメインとの相互作用によって鎖が広がっていることがわかった。

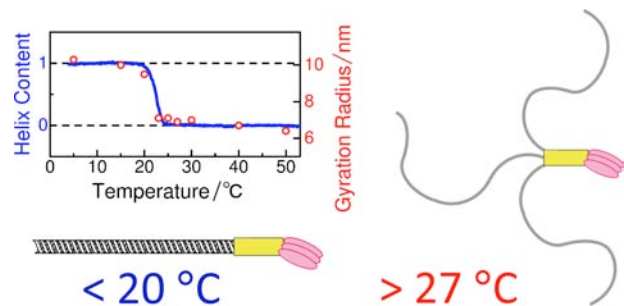


図 3. 水溶液中におけるペプチドの転移挙動

他方、三重らせんペプチドと高分子電解質の一種であるカルボキシメチルアミロースが、静電相互作用により複合体を形成することを明らかにした。さらに、その複合体のモル質量が三重らせんの融解温度付近で急激に減少し、完全に一本鎖となる高温領域では分子分散すること、すなわち三重らせん構造が複合体形成に重要な役割を果たすことを示した。

### <参考文献>

1. Okuhara, T.; Hashidzume, A.; Terao, K.; Sato, T. *Polym. J.* **2014**, *46*, 264–271.
2. 石井直子, 松元亜紀子, 橋爪章仁, 佐藤尚弘, *高分子論文集* **2014**, *71*, 361–366.
3. Terao, K.; Mizuno, K.; Bächinger, H. P. *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 3714–3719.
4. Terao, K.; Kanenaga, R.; Yoshida, T.; Mizuno, K.; *et al. Polymer* **2015**, *64*, 8–13.





# 論文リスト (2014 年分)

---

## Original Papers

---

- O-1** Efficient Design for Stimuli-Responsive Polymers with Quantitative Acid-Degradability: Specifically Designed Alternating Controlled Cationic Copolymerization and Facile Complete Degradation  
Aoshima, S.; Oda, Y.; Matsumoto, S.; Shinke, Y.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S.  
*ACS Macro Lett.* **2014**, *3*, 80-85.
- O-2** Chemically Recyclable Alternating Copolymers with Low Polydispersity from Conjugated/Aromatic Aldehydes with Vinyl Ethers: Selective Degradation to Another Monomer at Ambient Temperature  
Ishido, Y.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.  
*Polym. Chem.* **2014**, *5*, 43-47.
- O-3** Design of Benign Initiator for Living Cationic Polymerization of Vinyl Ethers: Facile in Situ Generation of Vinyl Ether-Hydrogen Halide Adducts and Subsequent Controlled Polymerization without a Lewis Acid Catalyst  
Kanazawa, A.; Hashizume, R.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.  
*Macromolecules* **2014**, *47*, 1578-1585.
- O-4** Rational Design of Oxirane Monomers for Efficient Crossover Reactions in Concurrent Cationic Vinyl-Addition and Ring-Opening Copolymerization with Vinyl Ethers  
Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.  
*Macromolecules* **2014**, *47*, 6635-6644.
- O-5** Alkoxyoxirane, a Unique Cyclic Monomer: Controlled Cationic Homopolymerization Mediated by Long-Lived Species and Copolymerization with Vinyl Ether via Alkoxy Group Transfer  
Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.  
*Macromolecules* **2014**, *47*, 8531-8540.
- O-6** An Effect of Side-Chain Carbonyl Groups on the Interface of Vinyl Polymers with Water  
Oda, Y.; Horinouchi, A.; Kawaguchi, D.; Matsuno, H.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.; Tanaka, K.  
*Langmuir* **2014**, *30*, 1215-1219.

- O-7** Size-Controlled Preparation of Gold Nanoclusters Stabilized by High Viscosity Hydrophilic Polymers Using a Microflow Reactor  
Haesuwannakij, K.; Karuehanon, W.; Mishra, V. L.; Kitahara, H.; Sakurai, H.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.  
*Monatshefte fur Chemie - Chemical Monthly* **2014**, *145*, 23-28.
- O-8** Controlled Cationic Alternating Copolymerization of Various Enol Ethers and Benzaldehyde Derivatives: Effects of Enol Ether Structures  
Ishido, Y.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.  
*J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2014**, *52*, 1334-1343.
- O-9** Structural Modulation of Silver Complexes and Their Distinctive Catalytic Properties  
Zhao, Y.; Chen, K.; Fan, J.; Okamura, T.; Lu, Y.; Luo, L.; Sun, W.-Y.  
*Dalton Trans.* **2014**, *43*, 2252-2258.
- O-10** A Series of Divalent Metal Complexes with Mixed 5-(Imidazol-1-ylmethyl)isophthalic Acid and N-Donor Ligands: Synthesis, Characterization and Property  
Kuai, H.-W.; Okamura, T.; Sun, W.-Y.  
*Polyhedron* **2014**, *72*, 8-18.
- O-11** Zinc(II) and Cadmium(II) Metal-Organic Frameworks with 4-Imidazole Containing Tripodal Ligand: Sorption and Anion Exchange Properties  
Chen, S.-S.; Wang, P.; Takamizawa, S.; Okamura, T.; Chen, M.; Sun, W.-Y.  
*Dalton Trans.* **2014**, *43*, 6012-6020.
- O-12** New Method for Asymmetric Polymerization: Asymmetric Allylic Substitution Catalyzed by a Planar-Chiral Ruthenium Complex  
Kanbayashi, N.; Okamura, T.; Onitsuka, K.  
*Macromolecules* **2014**, *47*, 4178-4185.
- O-13** Regulation of the Hydrolytic Activity of Mg<sup>2+</sup>-Dependent Phosphatase Models by Intramolecular NH•••O Hydrogen Bonds  
Okamura, T.; Furuya, R.; Onitsuka, K.

*J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14639-14641.

- O-14** Behavior of Anionic Molybdenum(IV, VI) and Tungsten(IV, VI) Complexes Containing Bulky Hydrophobic Dithiolate Ligands and Intramolecular NH•••S Hydrogen Bonds in Nonpolar Solvents  
Hasenaka, Y.; Okamura, T.; Tatsumi, M.; Inazumi, N.; Onitsuka, K.  
*Dalton Trans.* **2014**, *43*, 15491-15502.
- O-15** Detailed Analysis of Sub-Rouse Mode Observed in Polymerized Ionic Liquid with Dynamic Birefringence Measurements  
Matsumoto, A.; Inoue, T.  
*Nihon Reoroji Gakkaishi* **2014**, *42*, 227-233.
- O-16** Dielectric and Viscoelastic Behavior of Star-branched Polyisoprene: Two Coarse-Grained Length Scales in Dynamic Tube Dilation  
Matsumiya, Y.; Masubuchi, Y.; Inoue, T.; Urakawa, O.; Liu, C.-Y.; Ruymbeke, E.; Watanabe, H.  
*Macromolecules* **2014**, *47*, 7637-7652.
- O-17** Viscoelastic Properties and Birefringence of Phenolic Resins  
Maji, S.; Urakawa, O.; Inoue, T.  
*Polym. J.* **2014**, *46*, 272-276.
- O-18** Structure and Viscoelasticity of Novolac Resins  
Maji, S.; Urakawa, O.; Inoue, T.  
*Polym. J.* **2014**, *46*, 584-591.
- O-19** Dynamical Rigidity of Cellulose Derivatives in Melts  
Maeda, A.; Inoue, T.; Yamaguchi, M.  
*Polym. J.* **2014**, *46*, 149-154.
- O-20** Dynamics of Polar Low Mass Molecules Encapsulated in the Delta-Cocrystal of Syndiotactic Polystyrene  
Kobayashi, H.; Urakawa, O.; Kaneko, F.; Inoue, T.  
*Nihon Reoroji Gakkaishi* **2014**, *42*, 19-23.

- O-21** Reliability of Intrinsic Viscosity Estimated by Single Point Procedure at High Concentrations  
Inoue, T.; Oba, N.; Urakawa, O.  
*Nihon Reoroji Gakkaishi* **2014**, *42*, 261-264.
- O-22** Rapid Stretching Vibration at the Polymer Chain End  
Miwa, Y.; Udagawa, T.; Urakawa, O.; Nobukawa, S.; Kutsumizu, S.  
*ACS Macro Lett.* **2014**, *3*, 126-129.
- O-23** pH- and Sugar-Responsive Gel Assemblies Based on Boronate-Catechol Interactions  
Nakahata, M.; Mori, S.; Takashima, Y.; Hashidzume, A.; Yamaguchi, H.; Harada, A.  
*ACS Macro Lett.* **2014**, *3*, 337-340.
- O-24** Cyclodextrin-Based Molecular Machines  
Hashidzume, A.; Yamaguchi, H.; Harada, A.  
*Top. Curr. Chem.* **2014**, *354*, 71-110.
- O-25** A Metal-Ion-Responsive Adhesive Material via Switching of Molecular Recognition Properties  
Nakamura, T.; Takashima, Y.; Hashidzume, A.; Yamaguchi, H.; Harada, A.  
*Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4622.
- O-26** Redox-Responsive Macroscopic Gel Assembly Based on Discrete Dual Interactions  
Nakahata, M.; Takashima, Y.; Harada, A.  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3617-3621.
- O-27** Supramolecular Polymeric Materials via Cyclodextrin-Guest Interactions  
Harada, A.; Takashima, Y.; Nakahata, M.  
*Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2128-2140.
- O-28** Supramolecular Adhesives to Hard Surfaces: Adhesion between Host Hydrogels and Guest Glass Substrates through Molecular Recognition  
Takashima, Y.; Sahara, T.; Sekine, T.; Kakuta, T.; Nakahata, M.; Otsubo, M.; Kobayashi, Y.; Harada, A.

*Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 1646-1652.

- O-29** A Macroscopic Reaction: Direct Covalent Bond Formation between Materials Using a Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reaction  
Sekine, T.; Kakuta, T.; Nakamura, T.; Kobayashi, Y.; Takashima, Y.; Harada, A.  
*Sci. Rep.* **2014**, *4*, 6438.
- O-30** Crystallization and Preliminary X-ray Analysis of the Periplasmic Domain of FliP, an Integral Membrane Component of the Bacterial Flagellar type III Protein-Export Apparatus.  
Fukumura T.; Furukawa Y.; Kawaguchi T.; Saijo-Hamano Y.; Namba K.; Imada K.; Minamino T.  
*Acta Crystallogr F Struct Biol Commun.* **2014**, *70*, 1215-1218.
- O-31** Conformational Change in the Periplasmic Region of the Flagellar Stator Coupled with the Assembly around the Rotor.  
Zhu S.; Takao M.; Li N.; Sakuma M.; Nishino Y.; Homma M.; Kojima S.; Imada K.  
*Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **2014**, *111*, 13523-13528.
- O-32** Moisture Permeability of Cocoon Shells: Application of Thermogravimetric method to Small Biological Samples  
Kaneko F.; Kawashita K.; Matsumura H.; Katagiri C.; Ogawa N.; Shirai K.; Banno Y.  
*J. Insect Biotechnol. Sericology* **2014**, *83*, 41-46.
- O-33** Time-Resolved Small-Angle Neutron Scattering Study on Guest-Exchange Processes in Co-crystals of Syndiotactic Polystyrene  
Kaneko F.; Radulescu A.; Ute K.  
*J. Appl. Cryst.* **2014**, *47*, 6-13.
- O-34** Multiple Site Occupation of Flexible Polymeric Compounds in Crystals of Syndiotactic Polystyrene  
Kaneko F.; Seto N.; Sasaki K.; Sakurai S.  
*Chem. Lett.* **2014**, *43*, 904-906.

- O-35** ゲスト交換現象を利用したシンジオタクチックポリスチレンの共結晶化：高分子複合材料の可能性と機構の検討  
金子文俊  
*高分子論文集* **2014**, *71*, 540-553.
- O-36** Light Scattering from Hydrophobe-Uptake Spherical Micelles near the Critical Micelle Concentration  
Morishima, K.; Sato, T.  
*Langmuir* **2014**, *30*, 11513-11519.
- O-37** Self-Association of the Thermosensitive Block Copolymer Poly(2-isopropyl-2-oxazoline)-b-poly(N-isopropylacrylamide) in Water–Methanol Mixtures  
Takahashi, R.; Qiu, X.-P.; Xue, N.; Sato, T.; Terao, K.; Winnik, F. M.  
*Macromolecules* **2014**, *47*, 6900-6910.
- O-38** Aggregation Behavior of Polystyrene-Based Amphiphilic Diblock Copolymers in Organic Media  
Arai, T.; Masaoka, M.; Michitaka, T.; Watanabe, Y.; Hashidzume, A.; Sato, T.  
*Polym. J.* **2014**, *46*, 189-194.
- O-39** Aggregation and Phase Separation of Hydrophilically Modified Poly(dimethylsiloxane) in Methanol–Water Mixtures  
Okuhara, T.; Hashidzume, A.; Terao, K.; Sato, T.  
*Polym. J.* **2014**, *46*, 264-271.
- O-40** フマルアミド/*N*-イソプロピルアクリルアミド共重合体の水溶液の相挙動  
石井直子, 松元亜紀子, 橋爪章仁, 佐藤尚弘  
*高分子論文集* **2014**, *71*, 361-366.
- O-41** Solution SAXS Measurements over a Wide Temperature Range. Unperturbed Chain Dimensions of Polystyrene and a Cyclic Amylose Derivative  
Terao, K.; Morihana, N.; Ichikawa, H.  
*Polym. J.* **2014**, *46*, 155-159.

---

## Review Articles

---

- R-1** 生体分子と人工化合物の融合による超分子錯体の機能化  
山口浩靖  
高分子 **2014**, 63, 43-44.
- R-2** 非共有結合を利用した超分子材料の作製 — 自己修復性材料及びアクチュエータ材料への展開  
高島義徳  
化学と工業 **2014**, 67 (3), 248-249.
- R-3** シクロデキストリンを触媒とする高分子合成  
原田明; 高島義徳  
高分子 **2014**, 63, 174-175.
- R-4** 刺激に応じて形態の変化する超分子ゲルアクチュエータ  
原田明; 高島義徳; 中畑雅樹; 岩曾一恭; 畠中省伍  
精密工学会誌 **2014**, 80 (8), 722.
- R-5** べん毛モーターの超高速回転を支える超分子リング構造形成のしくみ  
寺島浩行; 本間道夫; 今田勝巳  
生物物理 **2014**, 54, 19-21.

---

## Books

---

- B-1** リビングカチオン重合 (分担執筆)  
青島貞人, 金岡鐘局  
高分子ナノテクノロジーハンドブック, pp. 272-279, NTS (2014).
- B-2** 複屈折制御  
井上正志  
谷尾宣久編, 透明ポリマーの材料開発と高性能化, シーエムシー出版, 120-012 (2014).
- B-3** 高分子固体のレオロジー  
井上正志



日本レオロジー学会編, 新講座・レオロジー, 日本レオロジー学会, 91-123 (2014).

**B-4** Polycatenanes

Yamaguchi, H.; Harada, A.

Kobayashi, S.; Müllen, K., *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*, Springer, 10.1007/SpringerReference\_363663 (2014).

**B-5** Polyrotaxanes: Synthesis, Structure, and Chemical Properties

Yamaguchi, H.; Harada, A.

Kobayashi, S.; Müllen, K., *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*, Springer, 10.1007/SpringerReference\_363664 (2014).

**B-6** 自己組織化・自己集合性

山口浩靖

原田明監修, 超分子材料の設計と応用展開, シーエムシー出版, pp. 10-20 (2014).

**B-7** 人工金属酵素の超分子的機能化

山口浩靖

原田明監修, 超分子材料の設計と応用展開, シーエムシー出版, pp. 238-248 (2014).

**B-8** 非共有結合型ポリマー

高島義徳; 原田明

日本化学会編, 化学便覧 応用化学編 第7版, 5.3.5, 丸善出版株式会社 (2014).

**B-9** トポロジカル超分子

高島義徳; 原田明

高分子ナノテクノロジーハンドブック ~最新ポリマーABC 第2編第3章第1節, NTS 出版 (2014).

**B-10** シクロデキストリンの分子認識による自己修復ゲル

高島義徳; 原田明

秋吉一成 (京都大学) 監修, 糖鎖の新機能開発応用ハンドブック ~創

薬・医療からヘルスケアまで～, 第2章第10節, NTS 出版 (2014).

- B-11** 分子認識ゲル  
原田明; 高島義徳; 中畑雅樹  
中野義夫 (東京工業大学) 監修, ゲルテクノロジーハンドブック第7章  
第2節, NTS 出版 (2014).
- B-12** 光散乱事始  
佐藤尚弘  
柴山充弘, 佐藤尚弘, 岩井俊昭, 木村康之編, 光散乱法の基礎と応用, 講  
談社, pp. 1-13 (2014).
- B-13** 静的光散乱法  
佐藤尚弘  
柴山充弘, 佐藤尚弘, 岩井俊昭, 木村康之編, 光散乱法の基礎と応用, 講  
談社, pp. 20-70 (2014).
- B-14** アミロース誘導体の希薄溶液物性と構造  
寺尾憲  
柴山充弘, 佐藤尚弘, 岩井俊昭, 木村康之編, 光散乱法の基礎と応用, 講  
談社, pp. 161-174 (2014).
- B-15** 高分子集合体の構造解析  
佐藤尚弘  
柴山充弘, 佐藤尚弘, 岩井俊昭, 木村康之編, 光散乱法の基礎と応用, 講  
談社, pp. 192-208 (2014).
- B-16** エネルギー変換超分子材料  
橋爪章仁  
原田 明監修, 超分子材料の設計と応用展開, シーエムシー出版, pp.  
197-206 (2014).

---

### Miscellaneous Publications

---

- M-1** 生体適合性コポリマー、これを利用する抗血栓コーティング剤及び医療用具  
田中敬二; 松野寿生; 織田ゆかり; 張翠; 青島貞人; 竹森利郁; 明石

哲

特願 2014-176809 (出願日 : 2014 年 9 月 1 日)

- 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  
特許公開 2014-181298
- 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  
特許公開 2014-181299
- M-4** ソフトマターのレオロジー : 流動光学による精密解析  
井上正志  
*生産と技術* **2014**, 66, 68-70.
- M-5** 細菌の鞭毛モーターが活性化する仕組み解明  
今田勝巳  
*科学新聞* **2014**, Sep 26.
- M-6** 続・高分子の分子量  
佐藤尚弘  
*高分子* **2014**, 63, 185-188.
- M-7** 剛直性高分子のリオトロピック液晶  
寺尾 憲; 佐藤尚弘  
*液晶* **2014**, 18, 108-117.
- M-8** シクロデキストリンによる高分子側鎖の認識とその機能化  
橋爪章仁  
*超分子研究会アニュアルレビュー* **2014**, 34, 2-3.
- M-9** 塩水溶液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  
寺尾 憲; 金永亮子; 吉田祐  
*Photon Factory Activity Report 2013, Part B* **2014** 160.



# 博士・修士論文題目と 修了者の進路

修士論文題目(平成26年度修了者)

学生氏名	指導教員	論文題目
井上 隆太	栗栖 源嗣	深所型緑藻 <i>Codium intricatum</i> が持つ新規な集光性クロロフィル蛋白質複合体の結晶構造解析
大場 矢登	井上 正志	偏光イメージング法によるひも状ミセル水溶液の流動挙動解析
岡田 奈津紀	青島 貞人	スチレン誘導体ポリマーの停止末端基からの再開始反応を用いたブロックコポリマーの精密合成
小川 雄也	今田 勝巳	べん毛 III 型輸送装置蛋白質 FlhA の細胞質領域の構造変化
奥菌 美澄	井上 正志	ポリエーテルとポリビニルアルコール共重合体の水和と溶媒和挙動
貝賀 緒臣	井上 正志	ポリスチレンのセグメント緩和における双極子配向相関に関する誘電的研究
川村 茉莉絵	青島 貞人	特定位置に切断・分解性ユニットをもつ特殊構造ポリマーの設計および精密合成
後藤 亜希	原田 明	ルテニウム塩添加により誘起されるポリアクリルアミドゲルの接着挙動
近藤 裕輝	今田 勝巳	高基質特異性 L-リシン酸化酵素の基質認識機構の解明
近藤 優壮	佐藤 尚弘	感熱応答性ブロック共重合体水溶液中における相分離とミセル化
鈴木 達矢	青島 貞人	反応性マイクロゲルをコア前駆体とした星型ポリマー精密合成法の検討
住田 一真	中川 敦史	緑膿菌由来異物排出蛋白質の X 線結晶構造解析
田坂 駿	井上 正志	モノマー連鎖分布の異なる水素結合性高分子の会合構造と物性
田中 るみか	今田 勝巳	黄色蛍光タンパク質挿入変異体の系統的な構造解析
土方 舞	青島 貞人	ルイス酸/芳香族化合物開始剤系による $\beta$ -ピネンとスチレン類の制御カチオン共重合
東後 行倫	青島 貞人	1-メトキシ-1,3-ブタジエンのカチオン重合：生長反応およびマイクロ構造制御
戸出 吉樹	青島 貞人	水/有機溶媒間で層間移動が可能な温度応答性高分子ミセルおよび星型ポリマーの設計と合成

日比野 晃裕	佐藤 尚弘	球状タンパク質の希薄水溶液中での酸変性と再性
藤井 愛美	鬼塚 清孝	構造制御を目指したモリブデン・タングステン酵素モデル錯体の合成
古田 桃子	井上 正志	流動光学的手法によるレシチンひも状逆ミセル系の粘弾性解析
松島 和司	今田 勝巳	べん毛 C-ring を構成する FliM-FliN 複合体のストイキオメトリとべん毛輸送
道堯 智裕	佐藤 尚弘	スルホ基を有する界面活性剤および高分子を用いたホルモース反応の制御
宮前 宏平	原田 明	ホスト-ゲスト相互作用に基づく可逆的な架橋を有するヒドロゲルの物性評価とその機能
宮本 蒼	鬼塚 清孝	チオールエン反応を用いた光学活性高分子側鎖の修飾
牟田 寛弥	後藤 祐児	過飽和に支配されたインスリンアミロイド線維形成の超音波による促進
森 麻美	佐藤 尚弘	3-アジド-1-プロピンの銅触媒アジド-アルキン環化付加重合を利用したブロック共重合体の合成と特性化
山田 高義	鬼塚 清孝	モリブデン酵素活性部位の疎水空間における近傍プロトンの役割に関するモデル研究
LEE ISAAC ENG TING	原田 明	新たなドラッグデリバリーシステムの構築を目指した高分子認識に基づくナノ粒子の創製
王 碧娟	佐藤 尚弘	アニオン性の両親媒性交互共重合体とポリカチオンの複合体形成

以上 29 名

博士論文題目(平成26年度修了者)

学生氏名	指導教員	論文題目
関根 智子	原田 明	Adhesion of Materials using Covalent Bond Formation Reaction (共有結合形成反応を利用した材料の接着)
中畑 雅樹	原田 明	Formation of Functional Supramolecular Materials based on Stimuli-Responsive Molecular Recognition (マクロスケールでの自己組織化と外部刺激制御を融合した新規機能性超分子材料の創製)
西河 洋祐	栗栖 源嗣	Structural Studies on the Stalk Region of the Dynein Motor Domain (ダイニンモータードメインにあるストーク領域の構造研究)
長谷中 祐輝	鬼塚 清孝	Role of Hydrophobic Microenvironment at the Active Site of Molybdenum Oxidoreductases (モリブデン酸化還元酵素活性部位における疎水性微小環境の役割に関する研究)
守島 健	佐藤 尚弘	Structure and Dynamics of Various Micellar Systems Composed of Low Molar Mass and Polymer Surfactants (低分子および高分子界面活性剤が形成する種々のミセルの構造とダイナミクス)
山田 麻友香	青島 貞人	Design of Monomer-Selective Cationic Copolymerization: Precision Domino Synthesis of Star-Shaped Polymers and Block Copolymers (モノマー選択的カチオン共重合の設計ー星型ポリマーおよびブロック共重合体の精密ドミノ合成ー)
吉満 隼人	青島 貞人	New Advances in Thermosensitive Polymers and Controlled Cationic Polymerization System Using Ionic Liquids (イオン液体を用いた温度応答性ポリマーおよび制御カチオン重合の新しい展開)

以上7名



## 平成26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

アース製薬(株)	宇部興産(株)	(株)クラレ
三洋化成工業(株)	住友化学(株)	積水化学工業(株)
(株)ダイセル	(株)東洋新薬	東洋紡
東レ(株)	(株)日本触媒	日本ペイント(株)
日本ロレアル(株)	浜松ホトニクス(株)	阪和興業(株)
(株)ブリヂストン	三井・デュポンフロロケミカル(株)	
(株)ミルボン	宇宙航空研究開発機構	化学物質評価研究機構
国家公務員(警察庁)		

### <博士後期課程>

大阪大学理学部(技術補佐員)	(株)クラレ
東京大学物性研究所(博士研究員)	日本学術振興会特別研究員
北海道大学触媒化学研究センター	三菱化学(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 2014

---

平成 27 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

---