

2005
アニュアルレポート
Vol.2

研究・教育成果報告

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
各研究室の研究活動概要	3
高分子合成化学研究室	4
高分子反応化学研究室	6
高分子溶液学研究室	8
高分子物理化学研究室	10
超分子科学研究室	12
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	30
Books	30
Miscellaneous Publications	32

巻頭言

国立大学法人としての再スタートも本アニュアルレポートも、2年目を迎えました。昨年度のアニュアルレポートは、初めての作成ということもあり不慣れな点が多く、ご迷惑をおかけいたしました。これからもできる限り長く続けていくつもりでございますので、今後とも是非ご覧いただき、ご指導ご鞭撻いただければ幸いです。

国立大学法人としての2年目は、相変わらず安全管理、会計処理、知的財産関係などに若干の検討課題が残るものの、学内はすっかり落ち着き、本来の研究・教育中心の姿に戻りつつあります。最近の動きとしては、新任の奥山健二教授が5月に高分子固体構造論研究室に、寺尾憲助手が4月に高分子溶液学研究室にそれぞれ着任されました。建物関係では、新棟F、G、Hの完成に引き続き本館の改修が進んでおり、本年から次年度にかけてはB棟の改修およびc棟の耐震用外壁工事が行われます。また、阪急石橋駅からの通路になっている阪大下交差点から石橋門の道路が改修され、遊歩道が整備されました。

教育・研究活動では、本年度高分子科学専攻が提案した「インタラクティブ大学院教育」が、日本学術振興会の「魅力ある大学院教育」イニシアティブに採択されました。これは全国の大学のすべての専攻に公募されたプログラムであり、当専攻がこれまで行ってきた大学院教育や新しく提案したプログラムが認められたものと、とても誇らしく感じております。本教育プログラムの目的は、専門分野での深い知識と研究能力の獲得を維持しつつ、他分野への視野を広げ、かつ大学院修了後に必要となる企業等での応用研究や国際性にも対応できる能力の開拓をめざすことです。ともすれば非常に狭い分野のみの学習・研究のみに汲々としがちな現代の大学院教育に、少しでも波紋を投げかけることができればと考えております。今後は、学部での教育プログラム、特色GP「進化する理学教育プログラム」と合わせて、体系的な教育システムを構築していく予定です。一方、同じく日本学術振興会の「研究」部門で採択されている21世紀COEプログラム「自然共生化学の創成」ですが、瞬く間に4年が過ぎ、あと1年を残すのみとなりました。本年度は、従来の活動に加えて、21世紀COE化学系ネットワークBINDECによる六大学共催での国際学会（阪大で開催）や、ホノルルでの学生中心の国際学会を開催しました。とてもうれしいことに、他研究科・他専攻と協力して行うこのような新しい研究分野に、教員だけでなく学生達の間にもますます輝きを増しております。

* * * *

この巻頭言を書いている途中に（4月28日）に、当専攻原田明教授の紫綬褒章の受章が決定した、とのうれしい知らせが入ってまいりました。同時受章には、日本人なら誰でも知っている俳優の吉永小百合さんやオリンピック金メダルの荒川静香さんがおられるとかで、いかに原田教授の研究が日本中から注目されているかがわかりました。我々も、このような誰にも真似のできないスケールの大きな研究を目指して、日々研鑽を重ねていきたいと思っております。

（平成17年度 高分子科学専攻長 青島貞人）

高分子科学専攻の構成（平成 17 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

助教授 金岡鍾局

高分子反応化学研究室

助教授 山本 仁

講師 岡村高明

高分子構造・物性・機能論大講座

高分子溶液学研究室

教授 則末尚志

助手 寺尾 憲

高分子物理化学研究室

助教授 四方俊幸

助手 浦川 理

超分子科学研究室

教授 原田 明

助手 山口浩靖

助手 高島義徳

高分子凝集系科学大講座

高分子固体構造論研究室

教授 奥山健二

助教授 金子文俊

助手 川口辰也

高分子集合体科学研究室

教授 佐藤尚弘

助手 橋爪章仁

情報高分子科学大講座（蛋白質研究所）

蛋白質構造形成研究室

教授 後藤祐児

助教授 高橋 聡

助手 櫻井一正

蛋白質結晶学研究室

教授 月原富武

助教授 松浦良樹

助教授 楠木正巳

助手 田中秀明

プロテオミクス総合研究センター超分子構造解析学研究系

教授 中川敦史

助教授 鈴木 守

助手 山下栄樹

各研究室の研究活動概要
(2005年度)

高分子合成化学研究室

<スタッフ> 青島貞人（教授） 金岡鍾局（助教授）

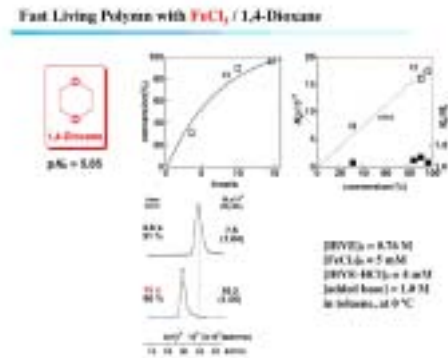
<研究のキーワード>

- (1) 高分子合成 (2) リビングカチオン重合 (3) 刺激応答性高分子
- (4) ブロックコポリマー (5) 超高速リビング重合 (6) 高感度な刺激応答性

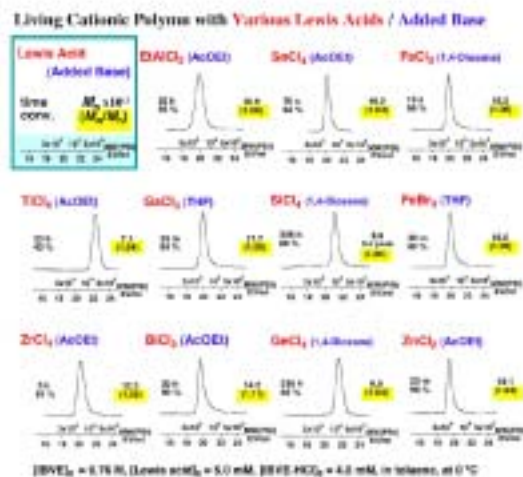
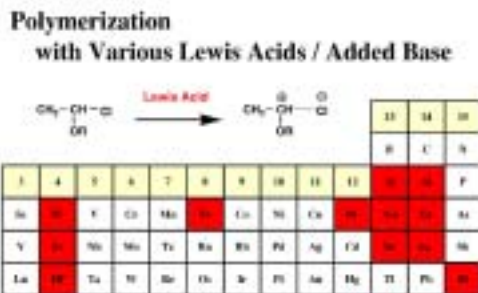
<平成 17 年度の主な研究活動概要>

我々は、新しい機能や高い性能を有する高分子材料を創り出すために、精密に高分子を設計・合成できる新規リビング重合法の探索、および重合機構の検討を行ってきた。本報告では、(1) 種々のルイス酸を用いたリビングカチオン重合の新展開、(2) 刺激応答性を有する星型ポリマーの選択的合成に関して検討結果をまとめる。

(1) まず、従来系の EtAlCl_2 や SnCl_4 などに比べて、取り扱いが容易で、経済性に優れ、環境への負荷も小さい、 FeCl_3 を用いたリビングカチオン重合の可能性を検討した。開始種として IBVE-HCl 付加体を用い、1,4-ジオキサン存在下、 0°C で、アルキルビニルエーテルのカチオン重合を行った。重合完了まで 15 秒と、反応はかなり速い上に、極めて狭い分子量分布 ($M_w/M_n \sim 1.05$) のポリマーが得られた。添加塩基として塩基性のやや小さな 1,3-ジオキサランと組合せて重合を検討したところ、さらに重合速度は速くなり、1 ~ 3 秒で終了するようになった。しかも、生成ポリマーの分子量分布は非常に狭く、 FeCl_3 の系において、超高速リビング重合が進行することがわかった。



さらに、下記の周期律表中赤で示す種々の中心金属を有するハロゲン化金属 (Ti, Ga, In, Zn, Zr, Hf, Bi, Si, Ge の塩化物) を用いて、新しいリビングカチオン重合の可能性を検討した。極めて興味深いことに、右下図に示すように、全てのハロゲン化金属を用いた重合系において、

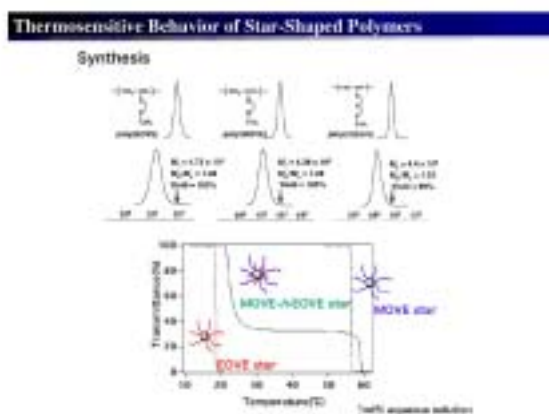


添加塩基存在下でリビングカチオン重合することがわかった。また、ルイス酸の種類により、重合挙動や速度、適応するモノマーの種類が異なることも明らかになった。

(2) 星型ポリマーなどの多分岐ポリマーが、近年、学術的な興味と種々の分野での機能性素材として注目を集めており、選択的な合成法の確立と特異的な性質・機能を付与するための分子設計が検討されるようになってきた。本研究では、大きさの揃った星型ポリマーを選択的に合成する方法、星型ポリマーの超高速合成、低分子化合物の選択的な捕捉・放出、金ナノ微粒子の合成などを試みた。

我々は、ビニルエーテルのリビングカチオン重合系に、二官能性モノマーを添加する合成法を用いて検討した。最適条件下では、未反応枝ポリマーは残らず出発ポリマーは定量的に反応し、星型ポリマーの分子量分布も $M_w/M_n=1.1$ 程度と極めて狭くなった。(1)で示した種々のルイス酸を用いた高速合成も検討したところ、十数秒で得られた星型ポリマーは、コアがコンパクトな構造であることがわかった。

さらに、星型ポリマーは、対応する直鎖状ポリマーとは異なる性質や機能を示し、例えば、刺激応答性セグメントを枝ポリマーとして導入すると、極めて高感度な相分離挙動を示し(右図参照)、系の昇温、降温のみで、アゾベンゼンなどの有機化合物を捕捉・放出した(星型ポリマー 1分子あたり 50~200分子)。また、星型ポリマーを用いた直径 1nm 程度の金ナノ微粒子の合成を行い、水中、室温での酸化反応の触媒として検討を行った。



< 参考文献 >

- 1) Yoshida, T. *et al.* Instant Living Cationic Polymerization using $\text{SnCl}_4/\text{EtAlCl}_2$ with a Weak Lewis Base: Ultrafast Polymerization in Seconds. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, 43, 4288-4291.
- 2) Yoshida, T. *et al.* Living Cationic Polymerization of Azobenzene-Containing Vinyl Ether and Its Photoresponsive Behavior. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, 43, 5138-5146.
- 3) Okabe, S. *et al.* Microscopic Behavior of Block and Gradient Copolymer Aqueous Solutions: 1. Dynamic Light Scattering Study. *Macromolecules* **2006**, 39, 1592-1597.
- 4) Yoshida, T. *et al.* Polymer Surface Modification Using Diblock Copolymers Containing Azobenzene. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2005**, 43, 5704-5709.
- 5) Kono, K. *et al.* Temperature-Sensitization of Liposomes by Use of Thermosensitive Block Copolymers Synthesized by Living Cationic Polymerization. *Bioconjugate Chem.* **2005**, 16, 1367-1374.
- 6) 青島貞人ら、リビング重合による刺激応答性ポリマーの合成、*高分子論文集*, **2006**, 63, 71-85.
- 7) Shibata, T. *et al.* Quantitative Synthesis of Star-Shaped Poly(Vinyl Ether)s with a Narrow Molecular Weight Distribution by Living Cationic Polymerization. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, in press.

高分子反応化学研究室

<スタッフ> 山本 仁(助教授) 岡村高明(講師)

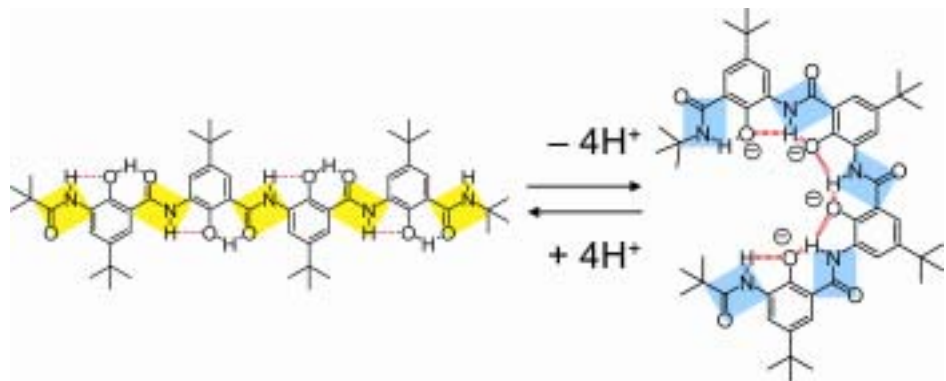
<研究のキーワード>

(1) 高分子錯体 (2) 金属蛋白質 (3) 水素結合 (4) 非天然型アミノ酸
(5) 光スイッチング (6) アミノ酸配列決定 (7) イオン伝導性高分子

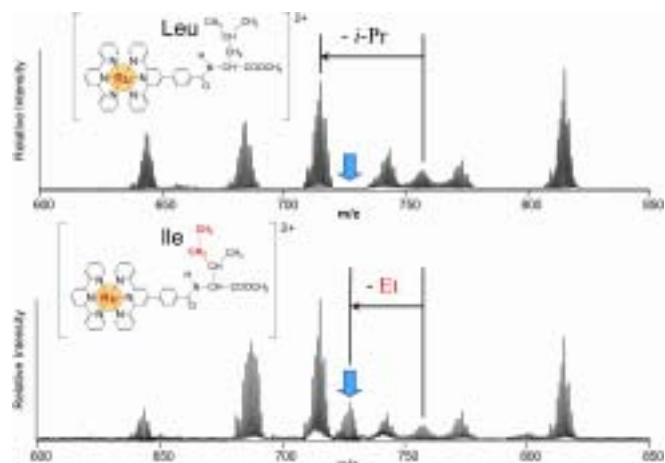
<平成17年度の主な研究活動概要>

当研究室では、金属蛋白質・酵素などの生体高分子に於ける構造・反応性の制御機構を、モデル化合物や蛋白質そのものを用いて解明すると共に機能性物質開発への展開を目指した研究を行っている。

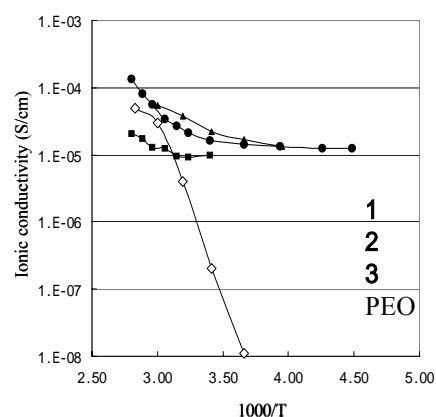
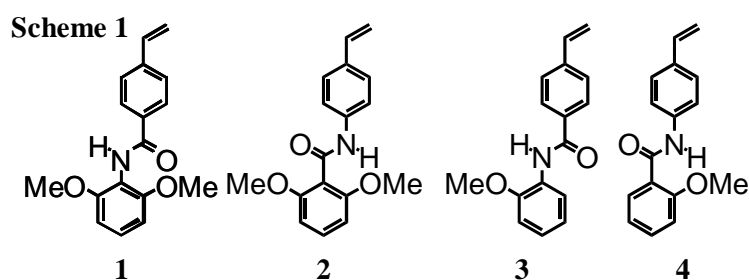
脱プロトン化による二次構造の制御が可能な非天然型オリゴペプチドの合成 フェノール骨格を有する非天然型オリゴペプチドを設計・合成し、フェノール状態と脱プロトン化したフェノラート状態のそれぞれについて、X線結晶構造解析により固体構造を、NMRにより溶液構造を決定した。このオリゴペプチドは下図に示すようにプロトン化した状態では直線構造をとっているが、脱プロトン化によりターン構造となる。この構造変化は脱プロトン化により分子内 $\text{OH}\cdots\text{O}=\text{C}$ と $\text{NH}\cdots\text{O}$ 水素結合が $\text{NH}\cdots\text{O}$ 水素結合へと組み換わることによっておこる。



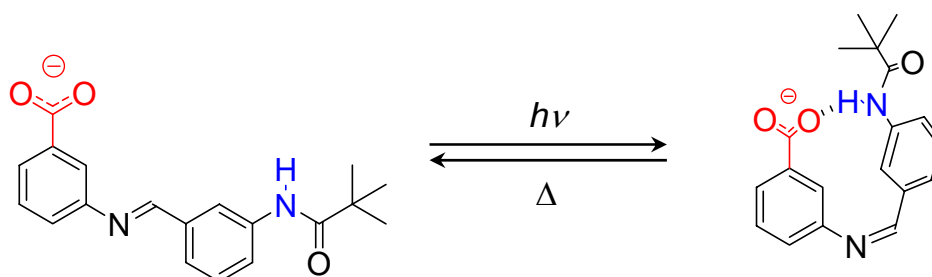
ルテニウム錯体型試薬を用いたロイシン、イソロイシンのMALDI-LIFT-TOF/TOF-MSによる識別 昨年度に報告したビス(ターピリジン)ルテニウム錯体型標識試薬を用いることで分子量が全く等しいロイシン(Leu)とイソロイシン(Ile)を質量分析により識別できることを明らかにした。右図には、それぞれのアミノ酸のメチルエステルをルテニウム錯体で標識したもののLIFT(MS/MS)スペクトルを示す。青色の矢印で示したようにエチルの開裂によるピークがイソロイシンでは検出されるが、エチル基のないロイシンでは検出されず、容易に2つのアミノ酸の識別が可能である。



低い活性化エネルギーの分子運動を利用した新規イオン導電性高分子の開発 固体高分子電解質の問題点である低温特性の向上を目的として、側鎖回転によるリチウムイオン伝導性高分子を合成した。従来の代表的な高分子電解質である PEO が室温付近から急激に伝導度が低下するのに対し、本系は低温領域での伝導度低下が抑制され、 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ においてもイオン伝導を示すことが明らかとなった。低温領域におけるイオン伝導度の活性化エネルギーは数 kJ と見積もられ、分子軌道法により得られた側鎖の回転障壁エネルギーと良い一致を示し、側鎖の回転がイオン伝導のドライビングフォースとなっていることを見いだした。



光による水素結合のスイッチング 光刺激による化学的性質の制御を目指し、アゾメチン骨格の光異性化による水素結合スイッチング分子を合成した。この分子は 313nm の紫外光により trans-cis 異性化反応を起こし、cis 体においてカルボキシル基とアミド NH が近接することにより異性化し、cis 体は熱的にもとの trans 体へと変換されることを見出した。光異性化反応を NMR を用いて直接観測した結果、カルボキシレートアニオン状態において cis 体で水素結合を形成し、trans 体への熱異性化反応が抑制されることを明らかにした。



< 参考文献 >

1. D. Kanamori, T. Okamura, H. Yamamoto, and N. Ueyama, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 969-972 (2005).
2. A. Ito, T. Okamura, H. Yamamoto, N. Ueyama, K. Ake, R. Masui, S. Kuramitsu, and S. Tsunasawa, *Anal. Chem.*, **77**, 6618-6624 (2005).
3. A. Sato, T. Okumura, S. Nishimura, H. Yamamoto, and N. Ueyama, *J. Power Sources*, **146**, 423-426 (2005).
4. T. Matsuhira, H. Yamamoto, A. Onoda, T. Okamura, and N. Ueyama, *Org. Biomol. Chem.*, **4**, 1338-1342 (2006).

高分子溶液学研究室

<スタッフ> 則末尚志(教授) 寺尾 憲(助手)

<研究のキーワード>

(1) 分岐高分子 (2) 高分子電解質 (3) 多糖類 (4) 分子形態と分子物性
(5) 分子内及び分子間相互作用

<平成17年度の主な研究活動概要>

当研究室では、一本の高分子鎖の特性(構造・形態、鎖長、屈曲性等)を決め、その情報に基づいて分子内・分子間相互作用、鎖の定常運動、形態転移、相平衡など多様な高分子の溶液挙動を統一的に解明することを目指して研究を行っている。

シート点における線状および星型高分子溶液の第2ビリアル係数への末端効果
ポリスチレンの開始末端を *sec*-ブチル基およびベンジル基としたスチレンのリビングアニオン重合を行い、分子量分布の狭い線状および4本腕星型のポリスチレンを調製した。シート溶媒であるシクロヘキサン中 34.5 の条件下での静的光散乱測定より決定した第2ビリアル係数 A_2 の分子量依存性を図1に示す。図中赤丸で表されるブチル末端の線状ポリスチレンの A_2 (文献値) が分子量の減少とともに0から増加するのに対し、ポリスチレンの中間部分の化学構造に類似した末端基を持つベンジル末端ポリスチレンの A_2 (青丸) は分子量の低下とともに減少することがわかる。1分子あたり4つの開始末端を持つ4本腕星型高分子(四角)でも同様の傾向が見られるがその度合いは線状高分子よりも顕著になる。これらの結果は A_2 に対する末端効果の重要性を示すものである。さらに3セグメント相互作用を考慮した排除体積理論を用いた考察より、ベンジル末端とポリスチレンの中間部分の相互作用は中間部分同士の相互作用に近いのに対しブチル末端と中間部分との間の相互作用がより斥力的であることが明らかにされた。

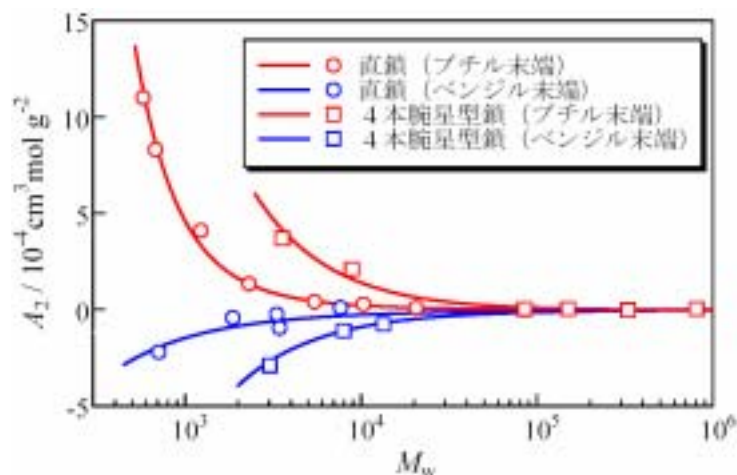


図1. 直鎖ポリスチレンと4本腕星型ポリスチレンのシクロヘキサン溶液(34.5)に対する A_2 対重量平均分子量 M_w のプロット。ただし赤丸は文献値 Y. Einaga, F. Abe, and H. Yamakawa, *Macromolecules*, **26**, 6243 (1993).

高分子電解質鎖の固さと排除体積効果 高分子電解質鎖は、溶媒のイオン強度を低下させると、鎖上の隣接電荷間の静電反発の増大によって固くなると同時に、鎖上で隔たった荷電グループ間の静電的排除体積効果によって膨張する。これらの両効果を明らかにすることを目的としてこれまでに行ってきたヒアルロン酸及びポリスチレンスルホン酸のナトリウム塩についての研究を、昨年度にポリ-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム (Na PAMPS) の NaCl 水溶液 (NaCl 濃度 0.05 と 0.5 M、25) へ拡張した。今年度は、引き続きこの高分子電解質の静電的持続長 q_{el} (みみず鎖をモデルとしたときの固さへの静電的寄与) と排除体積強度 B (あるいは二体クラスター積分) を固有粘度のデータ解析によって NaCl 濃度 C_s の関数 (0.005 から 1 M の範囲) として求めた。

図 2 に q_{el} データを Le Bret の理論 (完全 Poisson-Boltzmann 式に基づく) 及び Odijk-Skolnick-Fixman (OSF) 理論 (線形化 Poisson-Boltzmann 式とイオン凝縮仮説に基づく) と比較する。Na PAMPS の q_{el} はいずれの理論とも合わない。図中の三角は Na PSS に対する以前のデータで、Na PAMPS の q_{el} 値とほとんど変わらない。理論線も両高分子でほぼ同じである (OSF 理論値は両者で厳密に一致)。Le Bret 理論は二重らせん DNA に対する q_{el} の C_s 依存性を比較的よく説明することが知られているが、もともと (高イオン強度で) 高い屈曲性を有する Na PAMPS や Na PSS の q_{el} には適合しないことがわかる。

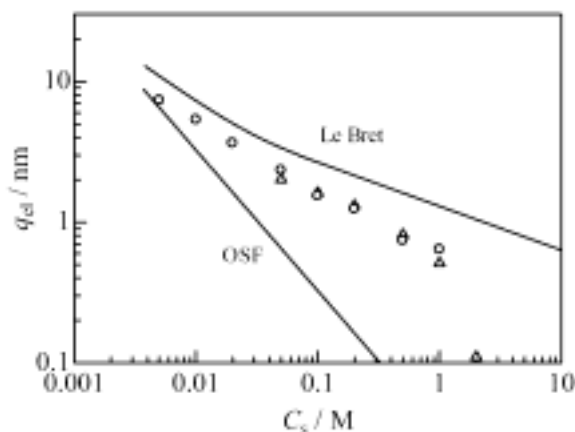


図 2. NaCl 水溶液中 (25) における Na PAMPS の静電的持続長 (丸) と理論線の比較。三角は同溶媒中の Na PSS に対するデータ。

Na PAMPS に対する B の C_s 依存性も既存の理論は説明しない。Na PAMPS と Na PSS の構造上の特性 (鎖の直径、屈曲性、線電荷密度) は殆ど同じであるが、両者の B は低 C_s でかなり違う。現在の理論は、この実験的 B の差異を定性的にも説明できないことを見いだした。

< 参考文献 >

1. T. Mizuno, K. Terao, Y. Nakamura, and T. Norisuye, *Macromolecules*, **38**, 4432 (2005).
2. J. Yashiro, R. Hagino, S. Sato, and T. Norisuye, *Polym. J.*, **38**, 57 (2006).

高分子物理化学研究室

<スタッフ> 四方俊幸(助教授) 浦川 理(助手)

<研究のキーワード>

(1) 超分子ポリマー (2) 高分子ブレンド (3) 水溶性高分子
(4) 動的不均一 (5) 粘弾性 (6) 誘電緩和

<平成17年度の主な研究活動概要>

当研究室では、() 溶液中で形成される種々の超分子ポリマーが有する構造とその物性を解明すること、() 性質が異なる異種高分子のブレンドが示す相挙動と物性の相関を明らかにすること、さらに、() 水溶性高分子の水和をはじめ、高分子の溶液中での溶媒和の本質を解明することを目的に、粘弾性緩和、核磁気共鳴(NMR)、誘電緩和、さらに小角中性子散乱(SANS)などを併用して研究を進めている。以下に具体的な成果の抜粋を述べる。

界面活性剤である cetyltrimethylammonium bromide(CTAB)が高分子電解質の styrene と sodium styrenesulfonate のランダム共重合体(NaPSS)と共に水溶液中で形成する非常に長い超分子ポリマー、ハイブリッド紐状ミセルは溶液中でからみ合いを生じ、顕著な粘弾性を与える。このハイブリッド紐状ミセルの構造を、SANS 測定を用いて検討した。NaPSS とその重水素化物である NadPSS の混合組成を変化させて重水中で調製した CTAB とのハイブリッド紐状ミセルを用いることで、ミセル中の高分子鎖一本の粒子散乱関数を決定することができた。その結果、ハイブリッド紐状ミセルの形態は半径が 2.3nm 程度の非常に長い円筒形で、その中の高分子は経路長の 1/3 程度に引き伸ばされた形態を有することが明らかになった (Fig. 1)。¹

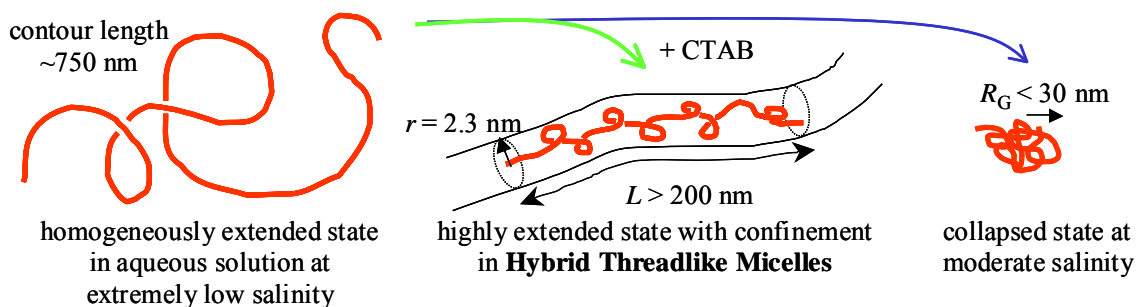


Fig. 1 Hybrid Threadlike Micelle Formation.

cyclohexane の 1,3,5 位にアミド基を介して 3,7-dimethyloctyl 基を付加した、 DO_3CH は *n*-decane 中で長い超分子ポリマーを形成し、それらがからみ合うことで溶液は顕著な粘弾性を呈する。この超分子ポリマーはアミド基による三編み状の水素結合を形成することが推測され、超分子の主軸に平行な電気双極子の存在が期待された。誘電緩和測定を粘弾性緩和が生じる低周波数域まで行った結果、粘弾性緩和時間の約 3 倍の誘電緩和時間を有する単一 Debye 型の緩和を呈することが分かり、この超分子ポリマーは予想通り、主軸に平行な双極子を有する A 型高分子の様に振舞うことが明らかになった (Fig. 2)。²

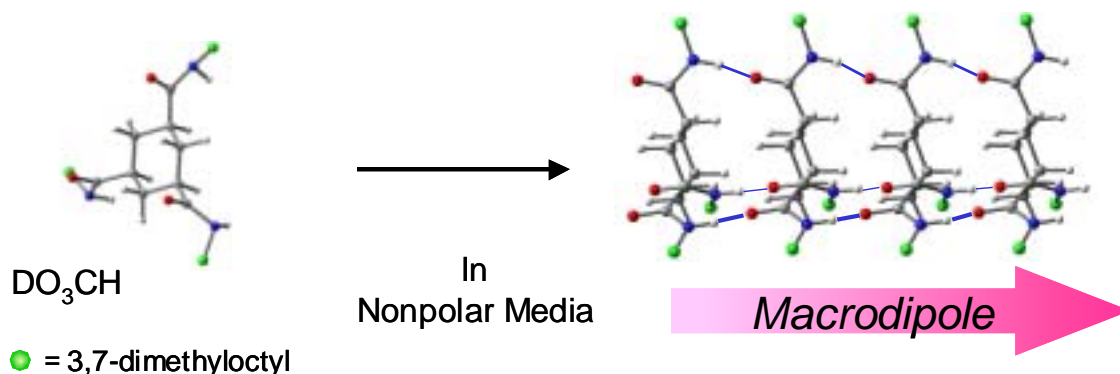
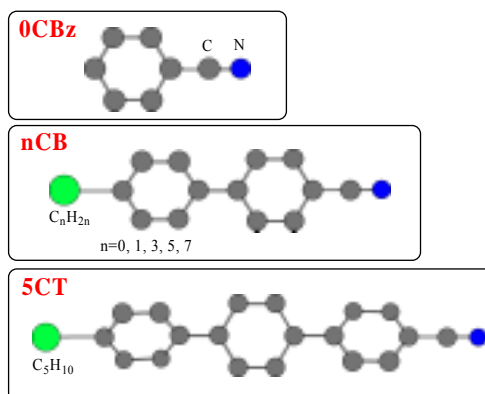


Fig. 2 Supramolecular Polymer Formation of DO₃CH in Nonpolar Media.

ガラス転移温度の大きく異なる2種類の高分子が相溶状態で混合している場合、各成分高分子のセグメント運動が完全に協動的とはならず、異なる温度依存性を示すことが、多くのブレンド系で明らかとなっている。この挙動は動的不均一性と呼ばれる。高分子と低分子(LMC)の混合系、いわゆる高分子濃厚溶液においてもそれは例外でなく、高分子のセグメント運動と LMC の回転運動が非協動的となる場合がある。この非協同性は、LMC 成分の分子サイズに依存し、サイズの大きい LMC は高分子セグメントと協動的に運動する可能性がある。我々は、分子サイズを系統的に変化させた LMC (Fig. 3) をポリスチレン(PS)中に均一混合させた系について、その分子運動特性を誘電緩和測定により調べ、PS との協同運動性に及ぼす分子サイズ効果について検討した。³ その結果、Fig. 3 に示した中で 0CBz は PS のセグメント運動と異なる温度および周波数領域にその回転緩和が現れるのに対し、nCB および 5CT では PS と協動的な運動をすることがわかった。これは、0CBz と 0CB(n=0)分子の間に、PS との協同運動が可能になる、或る臨界サイズが存在することを示している。

相溶性高分子ブレンドとして既に知られている、ポリ酢酸ビニル(PVAc) / ポリエチレンオキシド(PEO)系について、動的粘弾性測定を行い両成分の末端域での緩和を観察した。また、誘電緩和測定も同時に行い、PVAc 成分のセグメント運動も観察した。そして、それらの温度依存性データの詳しい解析から、それぞれの成分がブレンド中で持つ実効ガラス転移温度 $T_{g,eff}$ を決定することができた。また、この $T_{g,eff}$ の組成依存性データが、動的不均一性の度合いを評価するのに有効であることもわかった。⁴



< 参考文献 >

1. Nakamura, K.; Shikata, T.; Takahashi, N.; Kanaya, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4570-4571.
2. Sakamoto, A.; Ogata, D.; Shikata, T.; Hanabusa, K. *Macromolecules*, **2005**, *38*, 8989-8986.
3. Urakawa, O.; Ohta, E.; Hori, H.; Adachi, K. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2006**, *44*, 967-974.
4. Urakawa, O.; Ujii, T.; Adachi, K. *J. Non-Cryst. Solids* in press.

超分子科学研究室

<スタッフ> 原田 明(教授) 山口浩靖(助手) 高島義徳(助手)

<研究のキーワード>

- (1) 超分子ポリマー (2) ポリロタキサン (3) 分子素子
(4) 生体高分子 (5) 機能化抗体 (6) 超分子ゲル

<平成17年度の主な研究活動概要>

複数の分子を水素結合などの分子間相互作用によって集合させ、一定の構造の超分子ポリマーを構築し、新たな機能の発現を目指してきた。これまで特にシクロデキストリンとゲスト分子や抗体分子(Immunoglobulin)と抗原とのホスト-ゲスト系での超分子ポリマーを設計し、構築してきた。ここではこのようなホスト-ゲスト系での超分子ポリマーのダイナミクスを利用して新たな機能を追求した。

(1) シクロデキストリンによる高分子の側鎖の包接を利用したゾル-ゲル変換

1. シクロデキストリンによる疎水化ポリアクリル酸ゲルのゾル化

ドデシル基などの疎水基を有するポリアクリル酸は水中でゲルを形成する。この中にシクロデキストリンを加えると、シクロデキストリンにより疎水基同士の相互作用がなくなり、ゾルに変化することを見いだした(図1)。

2. シクロデキストリンとアゾベンゼンとの包接を利用した疎水化ポリアクリル酸ゲルのゾル-ゲル変換の制御

上記の系に水溶性のアゾベンゼンを加えると、シクロデキストリンはトランスアゾベンゼンを取り込み、ゲルになる。ところが、この系に光を照射すると、アゾベンゼンはシス体に異性化し、シクロデキストリンの空洞から押し出される。そのためにシクロデキストリンは疎水基を取り込み、ゾルになる。この変化は可逆的である(図2)。

3. アゾベンゼンを側鎖に有するポリマーとシクロデキストリンポリマーとの相互作用の光による制御

アゾベンゼンを側鎖にもつポリアクリル酸とシクロデキストリンを側鎖

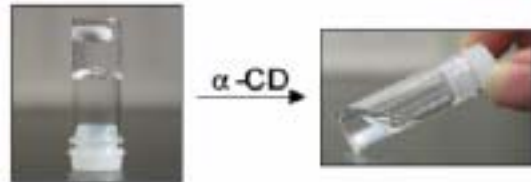


図1 側鎖にドデシル基を有するポリアクリル酸に α -シクロデキストリンを添加したことによるゲルからゾルへの転移

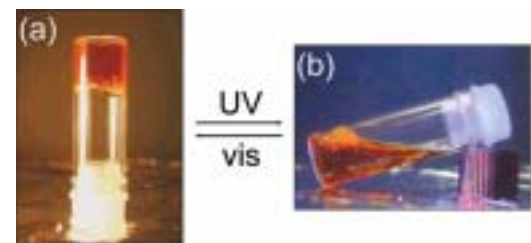
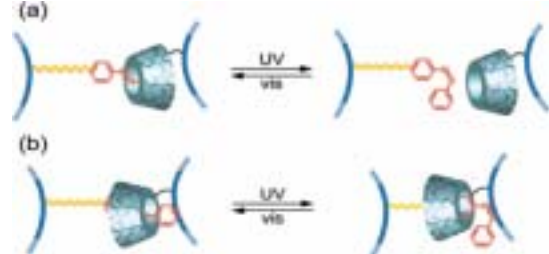


図2 ドデシル基含有ポリマー、 α -シクロデキストリン、および水溶性アゾベンゼン誘導体の混合物に光を照射したときの可逆的形態変化。(a)可視光 (b)紫外線照射下



スキーム1 側鎖にアゾベンゼンユニットを導入したポリマーと α -シクロデキストリンを3位(a)あるいは6位(b)で導入したポリマーとの包接錯体形成と光照射による会合・解離挙動の相違

にもつポリマーとを水中で光を照射すると、シクロデキストリンの6位にポリマー鎖が結合した場合にはゲル化が促進され、シクロデキストリンの3位にポリマー鎖が結合した場合にはゾル化が進行した。このようにシクロデキストリンの置換位置により、光照射による物性の変化が異なることを見いだした。これはシクロデキストリンの向きにより、光によりアゾベンゼンが異性化する時に、疎水部がシクロデキストリンに取り込まれるか、外れるかの選択が起こり、逆の物性変化が生じたものと考えられる(スキーム1)。

(2) 抗体 - ロジウム錯体を用いた不斉水素化反応制御

生体内には存在しない遷移金属錯体(アキラルなロジウム錯体)に対して特異的に結合するモノクローナル抗体を作製し、得られた抗体とロジウム錯体との複合体の機能を検討した。抗体とロジウム錯体との複合体を含む水溶液にアラニン前駆体である2-アセトアミドアクリル酸を基質として添加した。

この溶液に水素をバブリングし、37℃で12時間反応させた後、光学活性カラムを用いたHPLCおよびGCにおいて反応生成物を分析した。抗体非存在下では*N*-アセチルアラニンD-体/L-体のラセミ体得られるのに対して、抗体存在下ではL-体が生成していることがわかった(図3)。抗体の結合によりロジウム錯体の触媒能は向上した。本抗体はロジウム錯体と水溶液中で安定な錯体を形成し、基質特異性を有する極めて厳密な不斉水素化触媒となることが明らかになった。

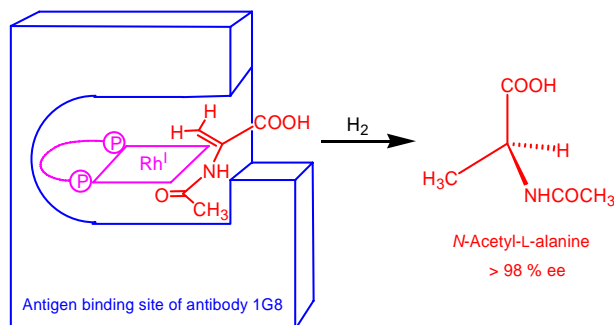


図3 モノクローナル抗体とロジウム錯体との複合体によるアミノ酸前駆体の高選択的不斉水素化触媒反応

代表的論文：

- 1) Tomatsu, I. et al. Gel-to-Sol and Sol-to-Gel Transitions Utilizing the Interaction of α -Cyclodextrin with Dodecyl Chain Attached to Poly(acrylic acid) Backbone. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, 26, 825-829.
- 2) Tomatsu, I. et al. Photoresponsive Hydrogel System Utilizing Molecular Recognition of α -Cyclodextrin. *Macromolecules* **2005**, 38, 5223-5227.
- 3) Tomatsu, I. et al. Contrast Viscosity Changes upon Photoirradiation for Mixtures of Poly(acrylic acid)-Based α -Cyclodextrin and Azobenzene Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 2226-2227.
- 4) Oshikiri, T. et al. Kinetic Control of Threading of Cyclodextrins onto Axle Molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 12186-12187.

高分子固体構造論研究室

<スタッフ> 奥山健二(教授) 金子文俊(助教授) 川口辰也(助手)
本郷千鶴(特任研究員)

<研究のキーワード>

(1) コラーゲン (2) モデルペプチド (3) 単結晶構造解析
(4) 繊維構造解析 (5) シンジオタクチックポリスチレン (6) 包接化合物

<平成17年度の主な研究活動概要>

本研究室では、コラーゲンを中心にした生体高分子や、合成高分子と低分子との複合体の構造、物性について主としてX線回折、赤外分光の手法を用いて研究を進めている。

(1) コラーゲンモデルペプチドの Helical twists の統計解析

天然コラーゲンからのX線回折像は情報量が少なく、これまで教科書に掲載されてきたRich & Crickモデル

(10/3-helix)と我々の提案しているモデル(7/2-helix)の優劣は判定できない[1]。これらのモデルの違いは、繰り返し単位(アミノ酸3残基)当たりのらせん軸周りの回転角 θ (helical twist)に顕著に表れ、10/3-helixで $\theta = 36^\circ$ 、7/2-helixで $\theta = 51.4^\circ$ である。一方、この10年間でコラーゲンモデルペプチド単結晶の高分解能構造解析は、我々の未発表データも含めれば20

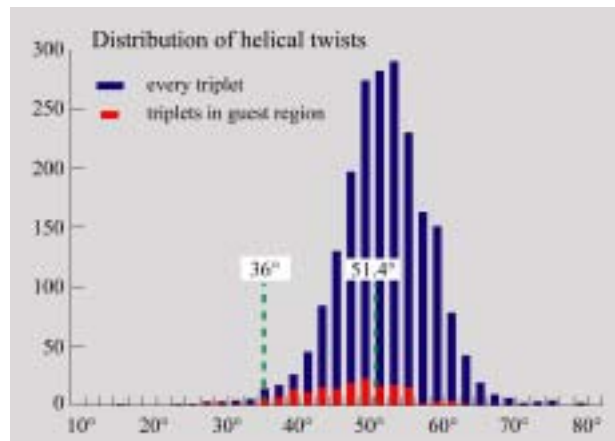


図1 Helical twist のヒストグラム

例程度になった。そこで、主鎖骨格の原子座標値を使って、菅田と宮沢の方法で非対称単位中の全ての繰り返し単位についてhelical twistを計算した[2]。これらのモデルペプチドではProやHypを大量に含んでいるにもかかわらず、helical twistは30°から75°まで広い範囲に分布しており、その中心は理想的な7/2-helixのhelical twistに極めて近いことが分かった(図1)。また、10/3-helixに対応する $\theta = 36^\circ$ 付近にはそのようなモデルが存在する兆候すら見られなかった。Rich & Crick モデルがPro-Hyp-Gly配列に基づいてつくられたモデルであることを考えれば、この結果は彼らのモデルが全くナンセンスなモデルであることを示している。

(2) Pro-Pro-Gly 配列で挟まれたHyp-Pro-Gly, Pro-alloHyp-Gly における予期しなかったHypのパッキング

コラーゲンtriple helix中ではX-Y-Glyの配列においてX位のイミノ酸はdown、Y位のイミノ酸はup-puckeringの時に安定であるが(positional preference)、Hyp (4R-Hyp)、alloHyp (4S-Hyp)は単独ではそれぞれ、up-、down-puckerinが安定である(residue preference)ことが知られていた。我々は上記triple helixを組み込んだペプチド(Pro-Pro-Gly)₄-Hyp-Pro-Gly-(Pro-Pro-Gly)₄と(Pro-Pro-Gly)₄-Pro-alloHyp-Gly-(Pro-Pro-Gly)₄の単結晶高分解能解

析を行い、これらの結晶中ではpositional preferenceがresidue preferenceに優先することを示し、また、triple helix中でのalloHypの構造を初めて明らかにした[3,4]。

(3) シンジオタクチックポリスチレン(sPS)と機能性分子の包接錯体結晶相形成

16年度までの研究により、sPSの包接錯体結晶相が示すゲスト交換現象を利用することでsPS結晶領域内に種々の低分子を導入できること、とくに可塑剤を添加して非晶領域における低分子の拡散性を向上させることが嵩高い分子の取込を著しく向上させることが明らかになっている。これを利用して本年度は、機能性を示す分子の導入を試みた。

sPSの一軸延伸試料に対して、アズレンをゲスト交換により導入した。図3に示すように、偏光赤外スペクトルではsPSの結晶領域の赤外バンドのみならず、導入されたアズレンのバンド(*印)も明瞭な二色比を示し、この赤外バンドの解析により、結晶領域を通じてゲストであるアズレンの分子平面が高分子フィルムの延伸方向に対して垂直な方向に優先的に配向していることが分かった。このゲスト分子の制御された配向状態はフィルムが示す物性に反映され、偏光をフィルムに透過した場合には吸収の異方性を示した。電場ベクトルの向きが延伸方向に対して垂直の場合には平行の場合に比べて明瞭に呈色していた。このようにsPSの結晶領域と複合化することによって、導入する分子の異方的な特性を高分子材料に反映させることが可能になることが明らかになった[5]。

<参考文献>

1. K. Okuyama, X. Xu, M. Iguchi and K. Noguchi, *Biopolymers*, **84**, 181-191, 2006.
2. K. Okuyama, G. Wu, N. Jiravanichanun, C. Hongo and K. Noguchi, *Biopolymers*, in press.
3. N. Jiravanichanun, C. Hongo, G. Wu, K. Noguchi, K. Okuyama, N. Nishino and T. Silva, *ChemBioChem*, **6**, 1184-1187, 2005.
4. N. Jiravanichanun, N. Nishino and K. Okuyama, *Biopolymers*, **81**, 225-233, 2006
5. Y. Uda, F. Kaneko, N. Tanigaki and T. Kawaguchi, *Adv. Mater.*, **18**, 1846-1850 (2005).

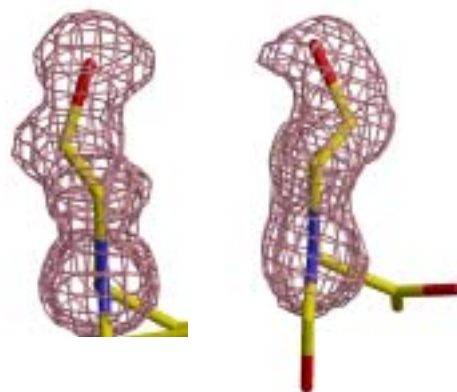


図2 allHyp(Y)のup-puckering(左)とHyp(X)のdown-puckering(右)

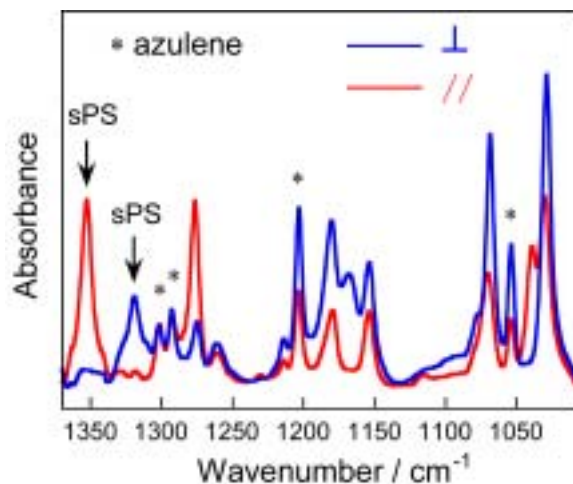


図3 結晶領域にアズレンを導入したsPSフィルムの偏光赤外スペクトル

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(助手)

<研究のキーワード>

- (1) 高分子会合体 (2) 両親媒性高分子 (3) らせん多糖
(4) π 共役性高分子 (5) 酸-塩基複合体 (6) らせん高分子

<平成17年度の主な研究活動概要>

両親媒性高分子¹⁾、熱変性させたらせん多糖、 π 共役性高分子などが溶液中で形成する会合体の構造を、複数の実験手法を組み合わせることで調べた。また、高分子酸と低分子アミンとの複合体形成にともなう高分子鎖の形態変化²⁾、およびセルロース誘導体³⁾とポリアセチレン誘導体⁴⁾の溶液中でのらせん構造に関する研究もあわせて行った。

両親媒性高分子が水溶液中で形成するミセル構造

疎水基としてヘキシル基あるいはドデシル基、親水性基としてスルホン基やアミノ酸を側鎖に有するさまざまな両親媒性ランダム共重合体が水溶液中で形成するミセル構造を、静的・動的な光散乱法と蛍光寿命測定を組み合わせることで調べた。形成されたミセルは、疎水性基の種類、共重合体組成、重合度に応じて、2~7本の高分子鎖からなり、また1~5個の疎水性コアを持つ単核あるいは複核ミセルであることが判明した。ドデシル基を有する共重合体は親水性基の種類には依らず多くの場合、コンパクトな単核ミセルを形成し、図1に示す流体力学的半径 R_H の重合度 N_{0w} 依存性から、花形ミセル構造をとっていると推定された。他方、ヘキシル基を有する共重合体は、疎水性相互作用がそれほど強くないために、より広がった星型あるいは分岐鎖状のミセル構造をとっていると結論した。

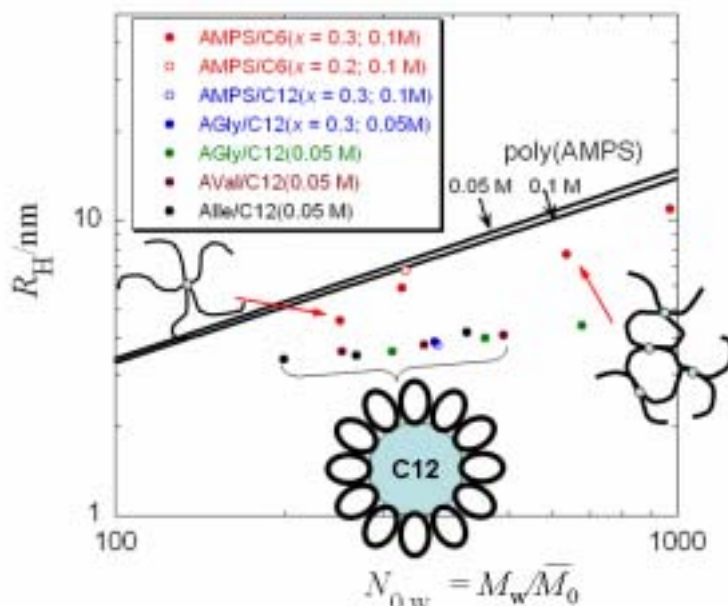


図1 両親媒性高分子電解質が水溶液中で形成するミセルの流体力学的半径の重合度依存性

図1に示す流体力学的半径 R_H の重合度 N_{0w} 依存性から、花形ミセル構造をとっていると推定された。他方、ヘキシル基を有する共重合体は、疎水性相互作用がそれほど強くないために、より広がった星型あるいは分岐鎖状のミセル構造をとっていると結論した。

2 重らせん多糖ザンサンの熱変性後の会合挙動

植物病原菌が細胞外に産生する多糖ザンサンは、水溶液中で2重らせん構造をとるが、低イオン強度の条件下で加熱すると2重らせん構造が部分的に解れる。そこに塩を添加して冷却すると、一部は元の2重らせん構造を回復するが、残りは大きいサイズの会合体を形成する。形成された会合体をサイズ排除クロマトグラフィーにより分

別しながら、多角度光散乱検出器を用いて各溶出成分のモル質量および回転半径を測定した。「再性」時のザンサン濃度を上げると、広い分布を持つ会合体が形成された。得られた回転半径のモル質量依存性は、図2に示すような棒状分岐鎖モデルによって説明できた。会合体の分岐度および形成量は、またザンサンの分子量にも依存した。

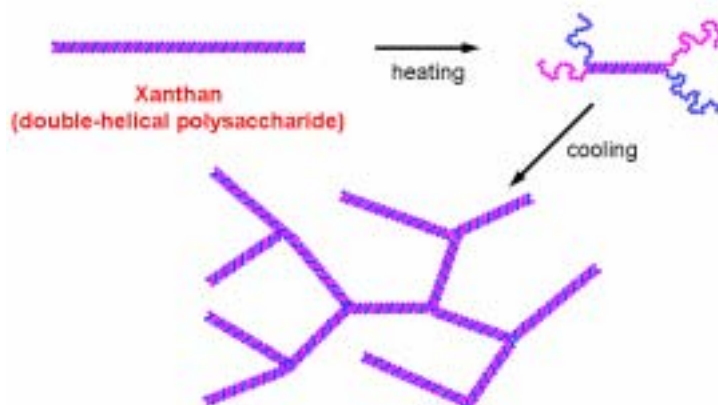


図2 .2重らせん多糖ザンサンの変性・再生時における構造の模式図

光学活性ポリフルオレン誘導体の会合誘起円二色性

2種類の光学活性ポリフルオレン誘導体の希薄溶液を冷却することにより、励起子分裂型の円二色性スペクトルが観測された。2種類のポリフルオレン誘導体は同じキラリティーを持ち、側鎖の1本の炭素-炭素結合が単結合か二重結合かの違いだけであるにもかかわらず、誘起された円二色性スペクトルの符号が逆であった。また、どちらの誘導体も、溶媒がTHFとトルエンの場合で、誘起円二色性の符号が逆となった。これらの側鎖構造および溶媒の変化にともなう誘起円二色性の反転現象を説明するために、多重らせん会合体モデル(図3)を用いて高分子間のキラル相互作用とらせん会合体の右巻き・左巻きとの関係を理論的に導いた。得られた理論結果は、観測された誘起円二色性の反転現象を定性的に説明することに成功した。

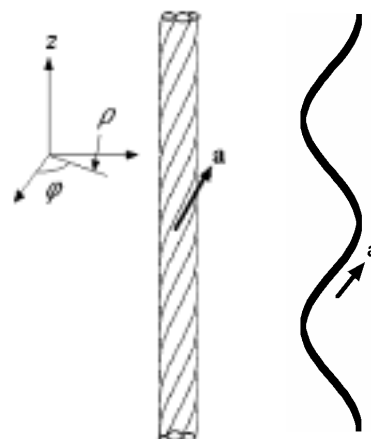


図3 .多重らせん会合体モデル

<参考文献>

- 1) A. Hashidzume, A. Kawaguchi, A. Tagawa, K. Hyoda, and T. Sato, *Macromolecules*, **39** (3), 1135-1143 (2006).
- 2) Y. Kimura and T. Sato, *Polym. J.*, **38** (2), 190-196 (2006).
- 3) H. Yanai and T. Sato, *Polym. J.*, **38** (3), 226-233 (2006).
- 4) J. Tabei, M. Shiotsuki, T. Sato, F. Sanda, and T. Masuda, *Chem. Eur. J.*, **11**, 3591-3598 (2005).

論文リスト
(2005 年分)

Original Papers

- O-1** Fast Living Cationic Polymerization Accelerated by SnCl₄. I. New Base-Stabilized Living System for Various Vinyl Ethers with SnCl₄/EtAlCl₂
T. Yoshida, T. Tsujino, S. Kanaoka, S. Aoshima, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 468-472 (2005).
- O-2** Double Thermosensitive Diblock Copolymers of Vinyl Ethers with Pendant Oxyethylene Groups: Unique Physical Gelation
S. Sugihara, S. Kanaoka, S. Aoshima, *Macromolecules*, **38**, 1919-1927 (2005).
- O-3** Stimuli-Responsive Reversible Physical Networks I: Synthesis and Physical Network Properties of Amphiphilic Block and Random Copolymers with Long Alkyl Chains by Living Cationic Polymerization
T. Yoshida, K. Seno, S. Kanaoka, S. Aoshima, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 1155-1165 (2005).
- O-4** 温度応答型ミセルを形成するジブロックコポリマーのリビングカチオン重合による合成
西川佳菜, 金岡鍾局, 青島貞人, *高分子論文集*, **62**, 87-91 (2005).
- O-5** リビングカチオン重合による脂肪族多環基をもつブロックコポリマーの合成および温度応答性フィルムの創製
塩野翔平, 金岡鍾局, 青島貞人, *高分子論文集*, **62**, 92-95 (2005).
- O-6** Effect of Tacticity of Poly(*N*-Isopropylacrylamide) on the Phase Separation Temperature of Its Aqueous Solutions
B. Ray, Y. Okamoto, M. Kamigaito, M. Sawamoto, K. Seno, S. Kanaoka, S. Aoshima, *Polym. J.*, **37**, 234-237 (2005).
- O-7** Stimuli-Responsive Reversible Physical Networks. II. Design and Properties of Homogeneous Physical Networks Consisting of Periodic Copolymers Synthesized by Living Cationic Polymerization
T. Yoshida, S. Kanaoka, H. Watanabe, S. Aoshima, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 2712-2722 (2005).
- O-8** Instant Living Cationic Polymerization Using SnCl₄/EtAlCl₂ with a Weak Lewis Base: Ultrafast Polymerization in Seconds
T. Yoshida, A. Kanazawa, S. Kanaoka, S. Aoshima, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 4288-4291 (2005).
- O-9** Photosensitive Copolymers with Various Types of Azobenzene Side Groups

Synthesized by Living Cationic Polymerization

T. Yoshida, S. Kanaoka, S. Aoshima, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 4292-4297 (2005).

- O-10** Living Cationic Polymerization of Azobenzene-Containing Vinyl Ether and Its Photoresponsive Behavior
T. Yoshida, S. Kanaoka, S. Aoshima, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 5138-5146 (2005).
- O-11** Photo-Responsive Copolymers with Azobenzene Side Groups Synthesized by Living Cationic Polymerization: Efficient Amplification of Photosensitivity in Aqueous Photo-Switching System
T. Yoshida, S. Kanaoka, S. Aoshima, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 5337-5342 (2005).
- O-12** Temperature-Sensitization of Liposomes by Use of Thermosensitive Block Copolymers Synthesized by Living Cationic Polymerization
K. Kono, T. Murakami, T. Yoshida, Y. Haba, S. Kanaoka, T. Takagishi, S. Aoshima, *Bioconjugate Chem.*, **16**, 1367-1374 (2005).
- O-13** Polymer Surface Modification Using Diblock Copolymers Containing Azobenzene
T. Yoshida, M. Doi, S. Kanaoka, S. Aoshima, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 5704-5709 (2005).
- O-14** Monooxomolybdenum(IV) Complex with Extremely Bulky Dithiolate Ligands—Acceleration of O-Atom Transfer by Distorted Square Pyramidal Conformation
Koji Baba, Taka-aki Okamura, Hitoshi Yamamoto, Tetsuo Yamamoto, Mitsuo Ohama, and Norikazu Ueyama, *Chem. Lett.*, **34** (1), 44-45 (2005).
- O-15** Syntheses, Structures, and Properties of Two-Dimensional Alkaline Earth Metal Complexes with Flexible Tripodal Tricarboxylate Ligands
Hui-Fang Zhu, Zheng-Hua Zhang, Wei-Yin Sun, Taka-aki Okamura, and Norikazu Ueyama, *Cryst. Growth Des.*, **5** (1), 177-182 (2005).
- O-16** Syntheses and Structures of Zinc(II), Silver(I), Copper(II), and Cobalt(II) Complexes with Imidazole-Containing Ligand: 1-(1-Imidazolyl)-4-(imidazol-1-ylmethyl)benzene
Hui-Fang Zhu, Jian Fan, Taka-aki Okamura, Wei-Yin Sun, and Norikazu Ueyama, *Cryst. Growth Des.*, **5** (1), 289-294 (2005).
- O-17** Structure-Based Functional Identification of a Novel Heme-Binding Protein from *Thermus Thermophilus* HB8

Akio Ebihara, Akihiro Okamoto, Yukihide Kousumi, Hitoshi Yamamoto, Ryoji Masui, Norikazu Ueyama, Shigeyuki Yokoyama, and Seiki Kuramitsu, *J. Struct. Funct. Genomics*, **6**, (1) 21-32 (2005).

- O-18** Amyloid Fibril Formation by the CAD Domain of Caspase-Activated DNase
Koichi Uegaki, Tsutomu Nakamura, Hitoshi Yamamoto, Atsuko Kobayashi, Takayuki Odahara, Kazuaki Harata, Yoshihisa Hagihara, Norikazu Ueyama, Toshio Yamazaki, and Noboru Yumoto, *Biopolymers*, **79** (1), 39-47 (2005).
- O-19** Structures and Properties of Octaethylporphinato(phenolate)iron(III) Complexes with NH \cdots O Hydrogen Bonds: Modulation of Fe-O Bond Character by the Hydrogen Bond
Daisuke Kanamori, Yusuke Yamada, Akira Onoda, Taka-aki Okamura, Seiji Adachi, Hitoshi Yamamoto, and Norikazu Ueyama, *Inorg. Chim. Acta*, **358** (2), 331-338 (2005).
- O-20** High-Throughput Method for N-Terminal Sequencing of Proteins by MALDI Mass Spectrometry
Minoru Yamaguchi, Takashi Nakazawa, Hiroki Kuyama, Takashi Obama, Eiji Ando, Taka-aki Okamura, Norikazu Ueyama, and Shigemi Norioka, *Anal. Chem.*, **77** (2), 645-651 (2005).
- O-21** Linear-to-Turn Conformational Switching Induced by Deprotonation of Unsymmetrically Linked Phenolic Oligoamides
Daisuke Kanamori, Taka-aki Okamura, Hitoshi Yamamoto, and Norikazu Ueyama, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44** (6), 969-972 (2005).
- O-22** Proton-Driven Conformational Switch of a Cyclohexyl Skeleton Coupled with NH \cdots O Hydrogen-Bond Formation
Akira Onoda, Hiroshi Haruna, Hitoshi Yamamoto, Kazuyuki Takahashi, Hidekazu Kozuki, Taka-aki Okamura, and Norikazu Ueyama, *Eur. J. Org. Chem.*, (4), 641-645 (2005).
- O-23** Application of Bis(terpyridine)ruthenium(II) to N-Terminal Amino Acid Sequencing
Taka-aki Okamura, Taku Iwamura, Akihiro Ito, Maki Kaneko, Minoru Yamaguchi, Hitoshi Yamamoto, Norikazu Ueyama, Hiroki Kuyama, Eiji Ando, Shigemi Norioka, Takashi Nakazawa, Ryoji Masui, and Seiki Kuramitsu, *Chem. Lett.*, **34** (3), 332-333 (2005).
- O-24** Syntheses, Crystal Structures and Anion-Exchange Properties of Novel Coordination Polymers with Imidazole-Containing Tripodal Ligands
Wei Zhao, Jian Fan, Taka-aki Okamura, Wei-Yin Sun, and Norikazu Ueyama,

Microporous Mesoporous Mater., **78** (2-3), 265-279 (2005).

- O-25** Inhibition of *Thermus Thermophilus* HB8 Thioredoxin Activity by Platinum(II)
Masahiro Kato, Hitoshi Yamamoto, Taka-aki Okamura, Nobuko Maoka, Ryoji Masui, Seiki Kuramitsu, and Norikazu Ueyama, *Dalton Trans.*, (6), 1023-1026 (2005).
- O-26** Effects of the Intramolecular NH \cdots S Hydrogen Bond in Mononuclear Platinum(II) and Palladium(II) Complexes with 2,2'-Bipyridine and Benzenethiol Derivatives
Masahiro Kato, Taka-aki Okamura, Hitoshi Yamamoto, and Norikazu Ueyama, *Inorg. Chem.*, **44** (6), 1966-1972 (2005).
- O-27** Monooxygenation of an Aromatic Ring by F43W/H64D/V68I Myoglobin Mutant and Hydrogen Peroxide: Myoglobin Mutants as a Model for P450 Hydroxylation Chemistry
Thomas D. Pfister, Takahiro Ohki, Takafumi Ueno, Isao Hara, Seiji Adachi, Yumiko Makino, Norikazu Ueyama, Yi Lu, and Yoshihito Watanabe, *J. Biol. Chem.*, **280** (13), 12858-12866 (2005).
- O-28** Syntheses, Crystal Structures and Properties of Novel Copper(II) Complexes Obtained by Reactions of Copper(II) Sulfate Pentahydrate with Tripodal Ligands
Wei Zhao, Jian Fan, You Song, Hiroyuki Kawaguchi, Taka-aki Okamura, Wei-Yin Sun, and Norikazu Ueyama, *Dalton Trans.*, (8), 1509-1517 (2005).
- O-29** Contribution of the Intramolecular Hydrogen Bond to the Shift of the pKa Value and the Oxidation Potential of Phenols and Phenolate Anions
Daisuke Kanamori, Atsushi Furukawa, Taka-aki Okamura, Hitoshi Yamamoto, and Norikazu Ueyama, *Org. Biomol. Chem.*, **3** (8), 1453-1459 (2005).
- O-30** Switching of Turn Conformation in an Aspartate Anion Peptide Fragment by NH \cdots O⁻ Hydrogen Bonds
Akira Onoda, Hitoshi Yamamoto, Yusuke Yamada, Keonil Lee, Seiji Adachi, Taka-aki Okamura, Kumiko Yoshizawa-Kumagaye, Kiichiro Nakajima, Toru Kawakami, Saburo Aimoto, and Norikazu Ueyama, *Biopolymers (Pept. Sci.)*, **80** (2-3), 233-248 (2005).
- O-31** Syntheses, Crystal Structures and Magnetic Properties of Novel Manganese(II) Complexes with Flexible Tripodal Ligand
1,3,5-Tris(imidazol-1-ylmethyl)-2,4,6-trimethylbenzene
Wei Zhao, You Song, Taka-aki Okamura, Jian Fan, Wei-Yin Sun, and Norikazu Ueyama, *Inorg. Chem.*, **44** (9), 3330-3336 (2005).

- O-32** Syntheses and Structures of Two Series of Coordination Frameworks Based on the Assembly of 1,3,5-Benzenetriacetic Acid with Lanthanide Metal Salts
Zheng-Hua Zhang, Zhong-Liang Shen, Taka-aki Okamura, Hui-Fang Zhu, Wei-Yin Sun, and Norikazu Ueyama, *Cryst. Growth Des.*, **5** (3), 1191-1197 (2005).
- O-33** Relation between Intramolecular NH \cdots S Hydrogen Bonds and Coordination Number in Mercury(II) Complexes with Carbamoylbenzenethiol Derivatives
Masahiro Kato, Kazunori Kojima, Taka-aki Okamura, Hitoshi Yamamoto, Takeshi Yamamura, and Norikazu Ueyama, *Inorg. Chem.*, **44** (11), 4037-4044 (2005).
- O-34** Restriction of CaCO₃ Polymorph by NH \cdots O Hydrogen-Bonded Poly(methacryloylaminocarboxylate) Ligands: Induced Polymorph Change by Strength and/or Formation Manner of Hydrogen Bond
Kazuyuki Takahashi, Atsuko Kobayashi, Mototsugu Doi, Seiji Adachi, Takahisa Taguchi, Taka-aki Okamura, Hitoshi Yamamoto, and Norikazu Ueyama, *J. Mater. Chem.*, **15** (22), 2178-2187 (2005).
- O-35** Copper(II) and Zinc(II) Complexes Can Fix Atmospheric Carbon Dioxide
Ling-Yan Kong, Zheng-Hua Zhang, Hui-Fang Zhu, Hiroyuki Kawaguchi, Taka-aki Okamura, Mototsugu Doi, Qian Chu, Wei-Yin Sun, and Norikazu Ueyama, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44** (28), 4352-4355 (2005).
- O-36** Observation of a Large Current on the Cyclic Voltammetry of Acylaminoferrocenes in the Solid State: an Efficient Electron-Transfer Pathway through Continuous NH \cdots O=C Hydrogen-Bond Chains and π -Conjugation
Taka-aki Okamura, Keiko Sakauye, Mototsugu Doi, Hitoshi Yamamoto, Norikazu Ueyama, and Akira Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **78** (7), 1270-1278 (2005).
- O-37** Synthesis and Crystal Structure of a Two-Dimensional Silver(I)-Hexamethylenetetramine Coordination Polymer (*hmt*)
L.-Y. Kong, Z.-H. Zhang, W.-Y. Sun, T. Okamura, and N. Ueyama, *Crystallogr. Rep.*, **50** (4), 597-600 (2005).
- O-38** Synthesis, Structure and Properties of Mn(II), Zn(II), Ag(I) and Cu(II) Complexes with 1,3-Bis(imidazole-1-ylmethyl)-5-methylbenzene
Bin Sui, Jian Fan, Taka-aki Okamura, Wei-Yin Sun, and Norikazu Ueyama, *Solid State Sci.*, **7** (8), 969-982 (2005).
- O-39** Sulfur K-Edge XAS and DFT Calculations on P450 Model Complexes: Effects of

Hydrogen Bonding on Electronic Structure and Redox Potentials

Abhishek Dey, Taka-aki Okamura, Norikazu Ueyama, Britt Hedman, Keith O. Hodgson, and Edward I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (34), 12046-12053 (2005).

- O-40** Syntheses, Structures, and Luminescent and Magnetic Properties of Novel Three-Dimensional Lanthanide Complexes with 1,3,5-Benzenetriacetate
Zheng-Hua Zhang, Taka-aki Okamura, Yasuchika Hasegawa, Hiroyuki Kawaguchi, Ling-Yan Kong, Wei-Yin Sun, and Norikazu Ueyama, *Inorg. Chem.*, **44** (18), 6219-6227 (2005).
- O-41** Lithium Ion Conductive Polymer Electrolyte by Side Group Rotation
Akira Sato, Takefumi Okumura, Shin Nishimura, Hitoshi Yamamoto, and Norikazu Ueyama, *J. Power Sources*, **146**, (1-2) 423-426 (2005).
- O-42** Distinction of Leu and Ile Using a Ruthenium(II) Complex by MALDI-LIFT-TOF/TOF-MS Analysis
Akihiro Ito, Taka-aki Okamura, Hitoshi Yamamoto, Norikazu Ueyama, Kojiro Ake, Ryoji Masui, Seiki Kuramitsu, and Susumu Tsunasawa, *Anal. Chem.*, **77** (20), 6618-6624 (2005).
- O-43** Synthesis, Structure and Optical Limiting Property of Co^{II}, Mn^{II} and Cd^{II} Complexes with Di-Schiff Base and Reduced Di-Schiff Base Ligands
Ling-Yan Kong, Zhen-Wu Li, Taka-aki Okamura, Guo-Hong Ma, Qian Chu, Hui-Fang Zhu, Sing-Hai Tang, Wei-Yin Sun, and Norikazu Ueyama, *Chem. Phys. Lett.*, **416** (1-3), 176-181 (2005).
- O-44** Synthesis, Structure and Magnetic Property of Ho(II) Complex with 1,3,5-Benzenetriacetic Acid Ligand
Zheng-Hua Zhang, Ling-Yan Kong, Taka-aki Okamura, Wei-Yin Sun, and Norikazu Ueyama, *Acta Chim. Sinica*, **63** (24), 2221-2224 (2005).
- O-45** Synthesis, Structure and Photoluminescent Property of a Novel 1D Coordination Polymer of Copper(I) Complex with Di-Schiff Base Ligand
Yu-Ting Huang, Xing-Mei Ouyang, Taka-aki Okamura, Yi-Zhi Li, Wei-Yin Sun, and Norikazu Ueyama, *Chin. J. Inorg. Chem.*, **21** (10), 1479-1482 (2005).
- O-46** Calcium Ion Responsive DNA Binding in a Zinc Finger Fusion Protein
Akira Onoda, Nozomi Arai, Naoto Shimazu, Hitoshi Yamamoto, and Takeshi Yamamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (47), 16535-16540 (2005).
- O-47** 国立大学法人大阪大学における安全衛生管理の取組

太刀掛俊之, 山本 仁, 松本紀文, 守山敏樹, *保全科学*, **11**, 8-21 (2005).

- O-48** Small-Angle X-Ray Scattering from Polystyrene Polymacromonomers in Cyclohexane
Keiji Amitani, Ken Terao, Yo Nakamuta, and Takashi Norisuye, *Polym. J.*, **37**, 324-331 (2005).
- O-49** Second and Third Virial Coefficients of Polystyrene with Benzyl Ends near the Theta Point
Tomotaka Mizuno, Ken Terao, Yo Nakamura, and Takashi Norisuye, *Macromolecules*, **38**, 4432-4437 (2005).
- O-50** Translational Diffusion Coefficient of Polystyrene Polymacromonomers. Dependence on Side-Chain Length
Toshio Hokajo, Yoriko Hanaoka, Yo Nakamura, and Takashi Norisuye, *Polym. J.*, **37**, 529-534 (2005).
- O-51** Controlled Large Macrodipoles in a Supramolecular Polymer of Tris-3,7-dimethyloctyl-*cis*-1,3,5-cyclohexanetricarboxamide in *n*-Decane
Aiko Sakamoto, Daisuke Ogata, Toshiyuki Shikata, Kenji Hanabusa, *Macromolecules*, **38** (22), 8989-8986 (2005).
- O-52** Highly Extended Conformation of Polyelectrolytes Incorporated into Hybrid Threadlike Micelles Studied by Small Angle Neutron Scattering
Kenji Nakamura, Toshiyuki Shikata, Nobuaki Takahashi, Toshiji Kanaya, *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (13), 4570-4571 (2005).
- O-53** Dielectric Behavior of Aqueous Micellar Solutions of Betaine-Type Surfactants
Yousuke Ono, Toshiyuki Shikata, *J. Phys. Chem. B*, **109** (15), 7412-7419 (2005).
- O-54** Calorimetric Study of Dynamical Heterogeneity in Blends of Polyisoprene and Poly(vinylethylene)
Tsuyoshi Sakaguchi, Osamu Urakawa, Keiichiro Adachi, *Macromolecules*, **38** (2), 422-428 (2005).
- O-55** A [2]Rotaxane Capped by a Cyclodextrin and a Guest: Formation of Supramolecular [2]Rotaxane Polymer
M. Miyauchi, T. Hoshino, H. Yamaguchi, S. Kamitori, and A. Harada, *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (7), 2034-2035 (2005).
- O-56** Chiral Supramolecular Polymers Formed by Host-Guest Interactions

- M. Miyauchi, Y. Takashima, H. Yamaguchi, and A. Harada, *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (9), 2984-2989 (2005).
- O-57** Kinetic Control of Threading of Cyclodextrins onto Axle Molecules
T. Oshikiri, Y. Takashima, H. Yamaguchi, and A. Harada, *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (35), 12186-12187 (2005).
- O-58** Supramolecular Polymers Formed from β -Cyclodextrins Dimer Linked by Poly(ethylene glycol) and Guest Dimers
Y. Hasegawa, M. Miyauchi, Y. Takashima, H. Yamaguchi, and A. Harada, *Macromolecules*, **38** (9), 3724-3730 (2005).
- O-59** Photoresponsive Hydrogel System Utilizing Molecular Recognition of α -Cyclodextrin
I. Tomatsu, A. Hashidzume, and A. Harada, *Macromolecules*, **38** (12), 5223-5227 (2005).
- O-60** Preparation of Supramolecular Polymers from a Cyclodextrin Dimer and Ditopic Guest Molecules: Control of Structure by Linker Flexibility
K. Ohga, Y. Takashima, H. Takahashi, Y. Kawaguchi, H. Yamaguchi, and A. Harada, *Macromolecules*, **38** (14), 5897-5904 (2005).
- O-61** Gel-to-Sol and Sol-to-Gel Transitions Utilizing the Interaction of α -Cyclodextrin with Dodecyl Chain Attached to Poly(acrylic acid) Backbone
I. Tomatsu, A. Hashidzume, and A. Harada, *Macromol. Rapid Commun.*, **26** (10), 825-829 (2005).
- O-62** Macromolecular Recognition by Polymer-Carrying Cyclodextrins. Interaction of a Polymer Bearing Cyclodextrin Moieties with Poly(acrylamide)s Bearing Aromatic Side Chains
A. Hashidzume, F. Ito, I. Tomatsu, and A. Harada, *Macromol. Rapid Commun.*, **26** (14), 1151-1154 (2005).
- O-63** Steady-State Fluorescence and NMR Study on Self-Association Behavior of Poly(methacrylamides) Bearing Hydrophobic Amino Acid Residues
A. Hashidzume and A. Harada, *Polymer*, **46** (5), 1609-1616 (2005).
- O-64** A Helical Supramolecular Polymer Formed by Host–Guest Interactions
M. Miyauchi and A. Harada, *Chem. Lett.*, **34** (1), 104-105 (2005).
- O-65** Supramolecular Polymers from a Cyclodextrin Dimer and Ditopic Guest Molecules
K. Ohga, Y. Takashima, H. Takahashi, M. Miyauchi, Y. Kawaguchi, H.

Yamaguchi, and A. Harada, *Chem. Lett.*, **34** (3), 320-321 (2005).

- O-66** Formation of Self-assembled Tubular Structures by Mixing Cyclodextrin and Polymers without Solvents
A. Harada, M. Okada, and Y. Kawaguchi, *Chem. Lett.*, **34** (4), 542-543 (2005).
- O-67** The First Example of a Polymer-Crystal-Organic-Dye Composite Material: The Clathrate Phase of Syndiotactic Polystyrene with Azulene
Y. Uda, F. Kaneko, N. Tanigaki, and T. Kawaguchi, *Adv. Mater.*, **17**, 1846-1850 (2005)..
- O-68** Guest Exchange with n-Alkanes and Host Guest Interactions in the Clathrate Phase of Syndiotactic Polystyrene
Y. Uda, F. Kaneko, and T. Kawaguchi, *Macromolecules*, **38**, 3320-3326 (2005).
- O-69** Guest Exchange Mechanism in the Clathrate Phase of Syndiotactic Poly-styrene
Y. Uda, F. Kaneko, and T. Kawaguchi, *Macromolecules*, **38**, 3380-3385 (2005).
- O-70** Study of Thermodynamic Stabilities of Polytypes of n-C₃₆H₇₄ by Solubility Measurements and Incoherent Inelastic Neutron Scattering
H. Kubota, F. Kaneko, and T. Kawaguchi, *J. Chem. Phys.*, **122**, 024903-1-024903-6 (2005).
- O-71** Quasielastic Neutron Scattering Study on Polymorphism of Tristearin: Relationship between Dynamical Properties and Subcell Structures
C. Akita, F. Kaneko, and T. Kawaguchi, *J. Crystal Growth*, **275**, e2187-e2193 (2005).
- O-72** Inelastic Neutron Scattering Study on the Polytypism of Even-Numbered n-Alkanes
H. Kubota, F. Kaneko, and T. Kawaguchi, *J. Crystal Growth*, **275**, e2181-e2186 (2005).
- O-73** Infrared Spectroscopic Study on Polytypic Transformation of Growing Single Crystal of n-Hexatriacontane (n-C₃₆H₇₄)
H. Kubota, F. Kaneko, T. Kawaguchi, and M. Kawasaki, *J. Crystal Growth*, **275**, e1751-e1756 (2005).
- O-74** Infrared Spectroscopic Study of Polytypic Effect on the Crystal Growth Mechanism of n-Hexatriacontane (n-C₃₆H₇₄)

H. Kubota, F. Kaneko, T. Kawaguchi, and M. Kawasaki, *J. Phys. Chem.* **123**, 134501-1-134501-6 (2005).

- O-75** Unexpected Puckering of Hydroxyproline in the Guest Triplets, Hyp-Pro-Gly and Pro-alloHyp-Gly Sandwiched between Pro-Pro-Gly Sequence
N. Chiravanichanun, C. Hongo, G. Wu, K. Noguchi, K. Okuyama, N. Nishino, and T. Silva, *ChemBioChem*, **6**, 1184-1187 (2005).
- O-76** Control of Helix Sense by Composition of Chiral–Achiral Copolymers of *N*-Propargylbenzamides
Junichi Tabei, Masashi Shiotsuki, Takahiro Sato, Fumio Sanda, and Toshio Masuda, *Chem. Eur. J.*, **11**, 3591-3598 (2005).
- O-77** Phase Separation Behavior of Aqueous Solutions of a Thermoresponsive Polymer
Yasuhiro Matsuda, Yuji Miyazaki, Shinji Sugihara, Sadahito Aoshima, Kazuya Saito, and Takahiro Sato, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **43**, 2937-2949 (2005).
- O-78** Association of Polybutadiene Living Anions in Cyclohexane
Yasuhiro Matsuda, Takahiro Sato, Yohei Oishi, and Hiroshi Watanabe, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **43**, 1401-1407 (2005).
- O-79** Mutual- and Self-Diffusion Coefficients of a Semiflexible Polymer in Solution
Takayuki Kanematsu, Takahiro Sato, Yasuhito Imai, Koichi Ute, and Tatsuki Kitayama, *Polym. J.*, **37**, 65-73 (2005).
- O-80** Rheological Behavior in Water of Complexes Formed from Poly(sodium 2-(acrylamido)-2-methylpropanesulfonate) and Positively-Charged Rodlike Micelles
Tatsuyoshi Kawamoto, Akihito Hashidzume, and Yotaro Morishima, *J. Colloid Interface Sci.*, **286** (1), 142-147 (2005).
- O-81** Studies of Dynamic Interactions Between a Pyrene-Labeled Polyelectrolyte and an Oppositely Charged Rodlike Micelle by a Fluorescence Quenching Technique with Use of a Hydrophobic Quencher
Tatsuyoshi Kawamoto, Akihito Hashidzume, and Yotaro Morishima, *J. Colloid Interface Sci.*, **291** (2), 537-542 (2005).
- O-82** Unique Associative Properties of Copolymers of Sodium Acrylate and Oligo(ethylene oxide) Alkyl Ether Methacrylates in Water
Itsuro Tomatsu, Akihito Hashidzume, Shin-ichi Yusa, and Yotaro Morishima, *Macromolecules*, **38** (18), 7837-7844 (2005).

Review Articles

- R-1** 1秒で完結する“インスタント”リビング重合
青島貞人, 金岡鍾局, *高分子*, **54**, 252-252 (2005).
- R-2** リビング重合による刺激応答性ポリマーの合成
青島貞人, 金岡鍾局, *高分子論文集*, **63**, 71-85 (2005).
- R-3** ひも状ミセル水溶液の非線形レオロジー
井上 正志, 四方 俊幸, *オレオサイエンス*, **5** (7), 327-333 (2005).

Books

- B-1** Structure and Dynamics in Macromolecular Systems with Specific Interactions
M. Shibayama, C. Fuse, S. Okabe, S. Sugihara, S. Aoshima, *Heat-Induced and Solvent-Induced Microphase Separation of Block Copolymer Solutions*, K. Adachi and T. Sato Eds., Osaka Univ. Press, pp. 101-109 (2005).
- B-2** カチオン重合の解析
青島貞人, *第5版実験化学講座26 高分子化学*, 日本化学会編, 丸善, 東京, pp. 260-262 (2005).
- B-3** 高分子辞典 (第3版)
青島貞人 (分担執筆), 高分子学会編, 朝倉書店, 東京 (2005).
- B-4** 大学人のための安全衛生管理ガイド
鈴木 直, 太刀掛俊之, 松本紀文, 守山敏樹, 山本 仁, 東京化学同人, 東京 (2005).
- B-5** Three-Segment Interactions in Polymer Solutions
Yo Nakamura and Takashi Norisuye, *Structure and Dynamics in Macromolecular Systems with Specific Interactions*, K. Adachi and T. Sato Eds., Osaka University Press, pp. 1-11 (2005).
- B-6** 高分子溶液
則末尚志, *第5版実験化学講座26 高分子化学*, 日本化学会編, 丸善, 東京, pp. 356-361 (2005).
- B-7** 高分子電解質溶液
則末尚志, *第5版実験化学講座26 高分子化学*, 日本化学会編, 丸善, 東京, pp. 362-363 (2005).

- B-8** 高分子辞典 (第3版)
則末尚志 (分担執筆), 高分子学会編, 朝倉書店, 東京 (2005).
- B-9** レオロジーデータ ハンドブック
四方 俊幸 (2章分担執筆), 日本レオロジー学会編, 丸善, 東京, pp. 125-134 & pp. 157-164 (2005).
- B-10** リポソーム応用の新展開 ~人口細胞の開発に向けて~
四方 俊幸 (3章9節分担執筆), 秋吉一成, 辻井 薫 監修, エヌティーエス, 東京, pp.108-114 (2005).
- B-11** Effect of Intermolecular Interactions on the Dynamic Heterogeneity in Miscible Polymer Blends
Osamu Urakawa, Keiichiro Adachi, *Structure and Dynamics in Macromolecular Systems with Specific Interactions*, K. Adachi and T. Sato Eds., Osaka University Press, Osaka, pp. 189-196 (2005).
- B-12** Self-Organization Behavior of Poly(methacrylamides) Bearing Amino Acid Residues
A. Hashidzume and A. Harada, *Structure and Dynamics in Macromolecular Systems with Specific Interactions*, K. Adachi and T. Sato, Eds., Osaka University Press, Osaka, pp. 69-79 (2005).
- B-13** シクロデキストリンを用いた超分子ポリマーの構築
原田 明, *ナノマテリアル・シクロデキストリン*, シクロデキストリン学会編, 米田出版, 東京, pp. 123-128 (2005).
- B-14** 高分子化学
宮田幹二・戸嶋直樹・高原淳・宍戸昌彦・中條善樹・藤内謙光・大石勉・隅田泰生・原田 明・山口浩靖・弓削哲治, 朝倉書店, 東京 (2005).
- B-15** Interaction between Triple-helices of Collagen Model Peptides Based on the High Resolution Structures
Kenji Okuyama, Shinichi Sasakura, Chizuru Hongo, Hirotaka Narita, Guangan Wu, and Keiichi Noguchi, *Structure and Dynamics in Macromolecular Systems with Specific Interactions*, K. Adachi and T. Sato, Eds., Osaka University Press, Osaka, pp. 127-136 (2005).
- B-16** Structure and Melting Behavior of Dialkyleicosanedioate
Tatsuya Kawaguchi, Kiyohiro Yamanaka, and Yusuke Nozaki, *Structure and Dynamics in Macromolecular Systems with Specific Interactions*, K. Adachi

and T. Sato, Eds., Osaka University Press, Osaka, pp. 169-179 (2005).

B-17 光散乱

佐藤尚弘, 第5版実験化学講座26 高分子化学, 日本化学会編, 丸善, 東京, pp. 315-323 (2005).

Miscellaneous Publications

M-1 温度感受性リポソームおよび温度感受性薬剤放出システム

河野健司, 青島貞人, 特願 2005-132169 (2005).

M-2 ポリマーブレンドを含んで成る液中物質移動材料

青島貞人, 金岡鍾局, 中島啓嗣, 上坂貴宏, 特願 2005-228331 (2005).

M-3 キラルならせん構造をもつオリゴマー

岡村高明, 上山憲一, 化学, **60** (8), 72-73 (2005).

M-4 大学における事故事例の収集に関する研究 人的要因の分析に向けて

太刀掛俊之, 山本 仁, 臼井伸之介, 電子情報通信学会技術研究報告, **105** (238), 1-4 (2005).

M-5 DNA カテナンの A F M 観察

山口浩靖, 原田 明, 高分子, **54**(10), 825 (2005).

M-6 有機化合物およびその製造法

原田 明, 高島義徳, 特願 2005-219525 (2005).

2005
アニュアルレポート
Vol.2

発行
大阪大学
大学院理学研究科
高分子科学専攻