

# アニュアルレポート 2008

大阪大学  
大学院理学研究科  
高分子科学専攻

## 目 次

巻頭言	1
高分子科学専攻の構成	2
研究活動概要	3
高分子合成化学研究室	4
高分子反応化学研究室	6
高分子溶液学研究室	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	27
Books	27
Miscellaneous Publications	28

## 巻頭言

アメリカのサブプライムローンに端を発した経済不況は、2008年夏以降、瞬く間に深刻さを増し、今や“100年に1度の不況”となっており、2009年4月現在も、将来に対する景気回復の兆しは聞こえてきません。高分子科学専攻の2008年度も、スタートは鬼塚清孝先生のご着任（高分子反応化学研究室）、佐藤尚弘先生の「高分子学会賞」、原田明先生の「国際 Izatt-Christensen 賞」授賞と嬉しいニュースが続きましたが、夏以降はあまり良いニュースは聞こえてきません。その様な中、1月には高分子科学専攻の前身である高分子学科の誕生に多大の貢献をされました、村橋俊介先生がご逝去されました。高分子学科は、昭和34年（1959年）に誕生しており、今年は大変大きな節目の年であります。村橋先生のご逝去は、その意味でも一つの時代の終わりと、次の時代をまかされている我々の責任の重さを感じさせられるものでした。

平成19年度からスタートしたグローバルCOEプログラム「生命環境科学グローバル教育研究拠点」（理学・工学・基礎工学研究科の化学系専攻の共同提案）と、大学院教育改革支援プログラム「インテグレイテッド大学院理学教育」（理学研究科の生物科学・高分子科学・化学専攻の共同提案）は2年目となりました。国外も含め学内外でのシンポジウム、フォーラムの開催、大学院生に対する研究支援など様々な取り組みが行われ、グローバルCOEについては、3月には中間評価用データの調査が行われました。私の学生時代には、自分の出した研究成果を学生自身が海外で発表することは、渡航費の面からだけでも現実味のないことで考えもしませんでした。上記プログラムの支援により、院生は比較的簡単に海外に出かけられるようになりました。何とか理解しようと、何度も繰り返し読んだ論文の著者と直接話しができるならば、若い人がどれほど影響を受けるかは計り知れません。その意味からは単なる国際学会出席よりも、これはと思う研究者のラボに短期滞在するのが一番良いのでしょうか。何れにせよ、このような支援を受けることの出来る学生さんの成長を切に願います。

本冊子は2008年度の各研究室の主な研究活動と、高分子科学専攻の論文リストをまとめたものです。ご一読いただき、ご意見、ご批判をいただければ幸いです。

平成20年度高分子科学専攻長 奥山健二

## 高分子科学専攻の構成（平成 20 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 金岡鍾局

高分子反応化学研究室

教授 鬼塚清孝                      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

助教 寺尾 憲

高分子物理化学研究室

教授 井上正志                      准教授 四方俊幸                      助教 浦川 理

超分子科学研究室

教授 原田 明                      助教 山口浩靖                      助教 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                      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                      助教 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                      准教授 高橋 聡                      助教 櫻井一正

蛋白質結晶学研究室

助教 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                      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

# 研究活動概要 (2008 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> 青島真人 (教授) 金岡鍾局 (准教授)

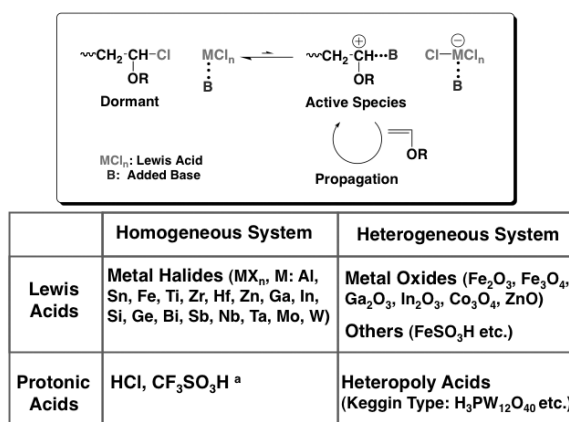
<研究のキーワード>

- (1) 高分子合成 (2) リビングカチオン重合 (3) 不均一リビング重合  
(4) 新規開始剤系 (5) スチレン類 (6) 分子量分布、シーケンス分布の制御

<平成 20 年度の主な研究活動概要>

特殊な機能や高い性能を有する高分子材料を創製するためには、新しい合成法の検討が必要である。我々は、添加塩基を用いたリビングカチオン重合を用い、特異的な挙動を示す重合開始剤系の開発、一次構造の制御された高分子の選択的合成、わずかな刺激に高感度に応答する種々の高分子の設計などを行ってきた。本年度は、(1) ハロゲン化金属、プロトン酸、金属酸化物を用いて、新たな均一・不均一リビング重合系を見だし、(2) 分子量分布やシーケンス分布が制御されたポリマーを、連続重合とリビング重合の融合により検討し、(3) 新しい選択的星型ポリマー合成法を利用して、種々の金属ナノ微粒子や刺激応答性フィルム of 創製を検討した。

(1) 図 1 に示す様々なルイス酸ないしプロトン酸を用いて添加塩基存在下で均一系、不均一系でのカチオン重合の検討を行い、いくつかの新しいリビング重合開始剤系を見出した。さらに、ハロゲン化金属を用いた系においては、金属の種類を変えることによりそれぞれ特異的な挙動がみられ、図 2 のように新しい開始種やスチレン類をはじめとする種々のモノマーのリビング重合が可能になった。また、EtAlCl<sub>2</sub> を用いた系では 3 量体のみが得られるベンズアルデヒド類と VE の共重合系において、GaCl<sub>3</sub> を用いると交互型リビングコポリマーが生成することがわかった。



a) Webster, O. W. et al. *Macromolecules* 1990, 23, 1918

Characteristic Polymn Behavior of Various Metal Halides

Polymn Rate	Available Initiators	Available Monomers
<b>Ultrafast</b> 1-10 sec SnCl <sub>4</sub> , FeCl <sub>3</sub>	<b>ROH</b> MoCl <sub>5</sub> , NbCl <sub>5</sub> , ZrCl <sub>4</sub> ...	CH <sub>2</sub> =CH-OR, CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )-OR, CH <sub>2</sub> =CH-OR-X
<b>Middle</b> Hours-Days Many	<b>CH<sub>3</sub>CH(OR)<sub>2</sub></b> TiCl <sub>4</sub> , ZrCl <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> =CH-OR, CH <sub>2</sub> =CH-OR-X
<b>Slow</b> Over 1 month GeCl <sub>4</sub> , SiCl <sub>4</sub>	<b>acac</b> SnCl <sub>4</sub> <b>EtSO<sub>3</sub>H</b> EtAlCl <sub>2</sub>	O=CH-OR, CH <sub>2</sub> =CH-NR <sub>2</sub>

図1 種々の新規リビングカチオン重合系(添加塩基系)

図2 リビングカチオン重合系における新展開

固体酸として昨年度までの金属酸化物とともに、ヘテロポリ酸を用いた不均一リビング重合の可能性も検討した。前者では、酸化鉄以外のいくつかの金属酸化物系や硫酸鉄でも、重合中の添加物を工夫することによりリビング重合が可能になった。一方ヘテロポリ酸においては、他の不均一系プロトン酸とは異なり、添加塩基や重合条件を検討することにより“擬液相”型の反応（定量的な開始によるリビング重合）が起こるようになった。不均一系プロトン酸による初めてのリビング重合の例である。

(2) 新しいブロックコポリマーの形態として、MWD (セグメント長分布) やシークエンスが任意に制御されたブロックないしグラジエントコポリマーの合成を検討した。方法としては、モノマーや重合系を連続的に他の重合系や停止剤に添加するセミクロズ系での連続重合法を用いた。水中におけるミセル形成では、従来のブロックコポリマーとは異なる挙動を示すことがわかった。

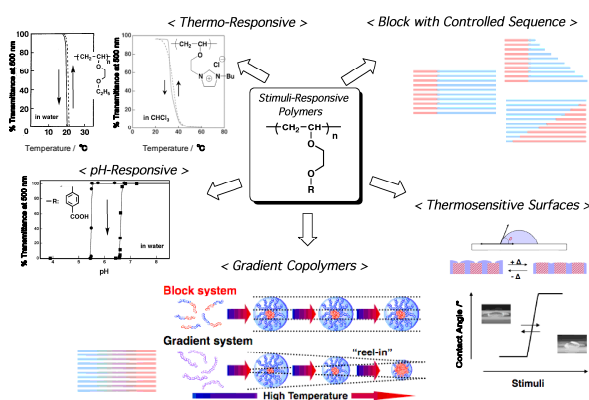


図3 刺激応答性ポリマーなどの新展開の例

(3) リビングカチオン重合を用いた星型ポリマーの合成系においても大きな展開があり、(i) 異なる性質を有する多種の枝を含んだ星型ポリマーの選択的合成、(ii) 多段階での刺激応答を示す新規フィルムの新規創製、(iii) 金をはじめとする種々の金属（銀やパラジウム）ナノ微粒子触媒の創製などが可能になった。

#### <参考文献>

- 1) Kanazawa, A. *et al.* Major Progress in Catalysts for Living Cationic Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether: Effectiveness of a Variety of Conventional Metal Halides, *Macromolecules* **2009**, in press.
- 2) Seno, K. *et al.* Thermosensitive Diblock Copolymers with Designed MWD: Synthesis by Continuous Living Cationic Polymerization and Micellization Behavior, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, 46, 2212-2221.
- 3) Seno, K. *et al.* Thermosensitive Gradient Copolymers by Living Cationic Polymerization: Semibatch Precision Synthesis and Stepwise Dehydration-Induced Micellization and Physical Gelation, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, 46, 6151-6164.
- 4) Yonezumi, M. *et al.* Living Cationic Polymerization of  $\alpha$ -Methyl Vinyl Ethers Using  $\text{SnCl}_4$ , *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, 46, 2202-2211.
- 5) Yonezumi, M. *et al.* Living Cationic Polymerization of Vinyl Ethers in the Presence of a Strong Base: Poisonous or Helpful?, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, 46, 6746-6753.
- 6) Aoshima, S. *et al.* Synthesis of Stimuli-Responsive Polymers by Living Polymerization: Poly(*N*-Isopropylacrylamide) and Poly(Vinyl Ethers), *Adv. Polym. Sci.* **2008**, 210, 169-208.
- 7) 青島貞人, 金岡鍾局, 「カチオン重合の最近の展開」, *高分子*, **2008**, 57, 633-639.

## 高分子反応化学研究室

<スタッフ> 鬼塚清孝 (教授) 岡村高明 (講師)

<研究のキーワード>

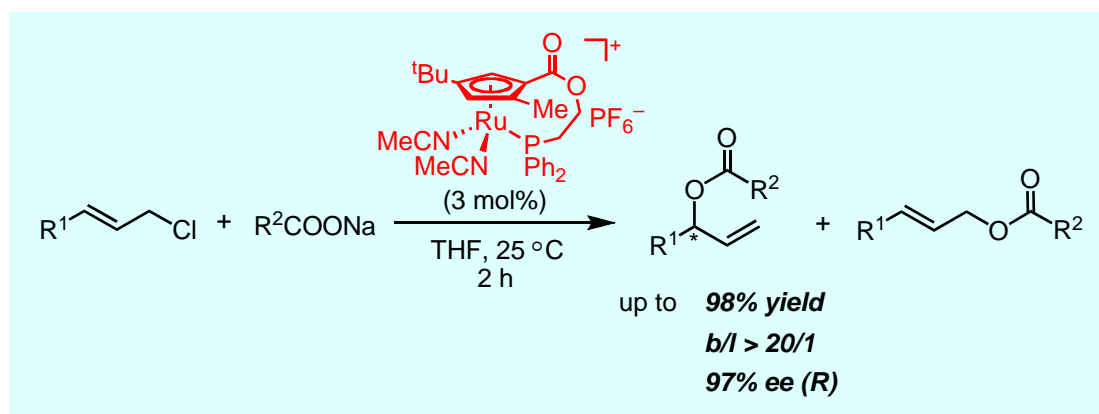
- (1) 高分子錯体 (2) 錯体触媒 (3) 不斉合成 (4) 金属蛋白質  
(5) 水素結合 (6) 非天然型アミノ酸 (7) 糖鎖配列決定

<平成 20 年度の主な研究活動概要>

当研究室では、金属元素の特性を活用した新しい有機合成反応の開拓と高分子合成への応用研究を行っている。また、生体高分子の構造や反応性を制御する機構の解明を目指して、金属蛋白質や酵素のモデルとなる化合物の分子設計並びに蛋白質や糖鎖などの生体高分子の微量分析法の開発に取り組み、それらの知見を基に新しい機能性物質の開発へ展開している。

### 面不斉シクロペンタジエニルルテニウム錯体を触媒とする位置選択的な不斉アリル位置換反応の開発

我々は、金属錯体に特徴的な不斉要素である面不斉を利用した新しい不斉触媒として、三置換シクロペンタジエニル配位子を有するルテニウム錯体を報告している。今回、それを触媒とする新しい不斉合成反応の開発を目指して、塩化シンナミルと安息香酸ナトリウムとの反応を検討した結果、高位置及びエナンチオ選択的なアリル位置換反応が進行することを見出した。本反応は、種々のトランス型末端一置換塩化アリルとカルボン酸塩に適用でき、様々な置換基を持つ光学活性なアリルエステル誘導体を高収率で合成することができた。

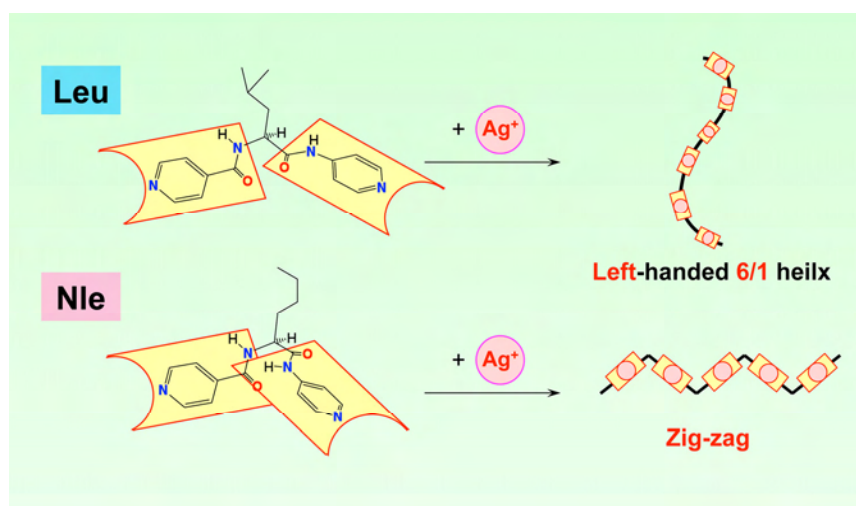


### ビス(ピリジン)銀(I)錯体を骨格に持つ拡張型ポリペプチド

アミノ酸残基間に剛直なスペーサーを導入した拡張型ポリペプチドについての研究の展開として、直線状の構造をとるビス(ピリジン)銀(I)錯体をスペーサーとする配位ポリペプチドを合成した。結晶中での構造をX線構造解析によって調べたところ、構成するアミノ酸残基がロイシン由来である場合には、head-to-head型とhead-to-tail型で結合した2種類の高分子鎖が存在し、後者を二量体で1ユニットとすると共に左巻きの6/1らせん構造を形成していることが明らかになった。一方、ノルロイシン残

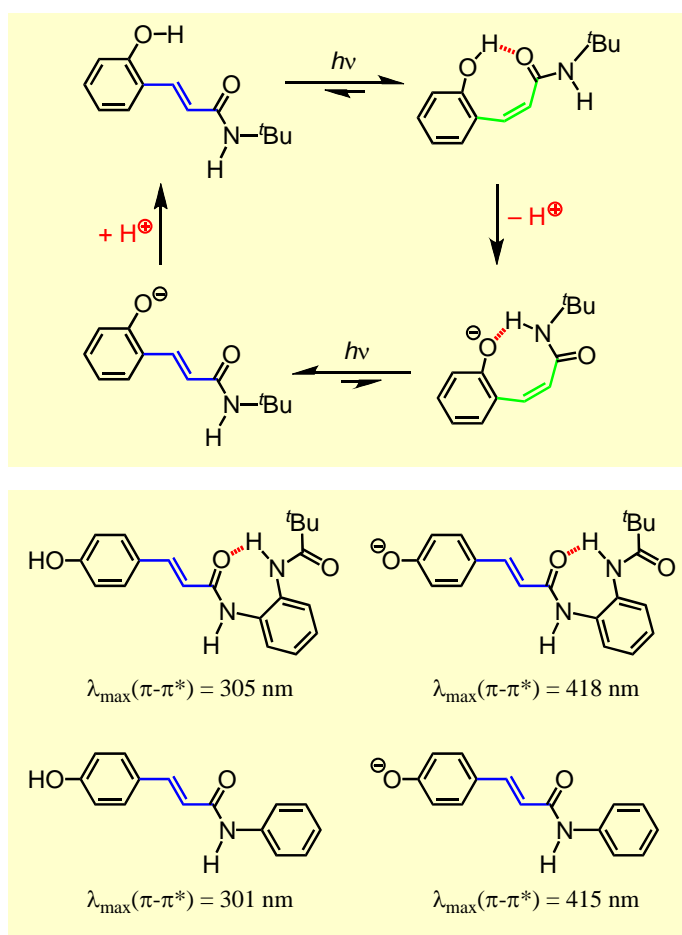


基を含む拡張型ポリペプチドはジグザグ構造をとっており、側鎖の僅かな構造の違いによって二次構造が大きく異なっていた。また、*p*-フェニレンをスペーサーとするロイシンの拡張型ポリペプチドは、右巻きの10/3らせんを形成することから、スペーサーによってらせん方向を制御できることがわかった。



### 光活性黄色タンパク質の活性中心モデル

紅色光合成細菌の光受容体である光活性黄色タンパク質 (Photoactive Yellow Protein, PYP) の活性部位モデル化合物として、*o*-クマル酸アミドを合成し、その光異性化反応について検討した<sup>1)</sup>。その結果、シス体ではフェノール性水酸基或いはフェノラートアニオンがアミド基と分子内で水素結合し、PYPと同様にプロトンの脱着を伴った光反応サイクルを形成することが明らかになった。また、よりPYP活性部位に近い構造をもったモデルとして、トランス体でもアミド基が分子内水素結合を有する化合物を設計し、フェノール型或いはフェノラート型のいずれの構造を取る場合も、分子内水素結合を持たない類似化合物と比較して、発色団の $\pi$ 電子が非局在化する傾向にあることを見出した<sup>2)</sup>。



#### <参考文献>

1. T. Matsuhira, K. Tsuchihashi, H. Yamamoto, T. Okamura, N. Ueyama, *Org. Biomol. Chem.*, **6**, 3118-3126 (2008).
2. K. Okamoto, N. Hamada, T. Sumi, T. Okamura, N. Ueyama, H. Yamamoto, *Chem. Lett.*, **38**, 456-457 (2009).

# 高分子溶液学研究室

<スタッフ> 寺尾 憲 (助教)

<研究のキーワード>

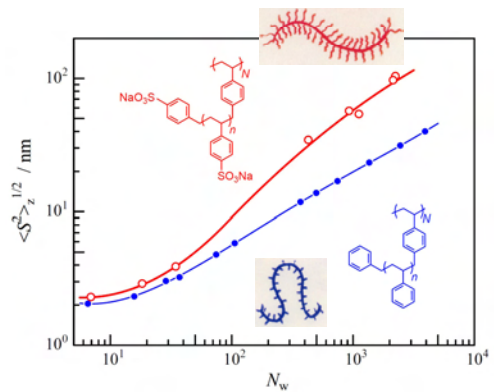
- (1) 多糖類 (2) 分子形態と分子物性 (3) 分岐高分子 (4) 高分子電解質  
(5) 分子内及び分子間相互作用

<平成 20 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。本年は多糖誘導体やコラーゲンモデルペプチドの形態変化や多分岐楕形高分子電解質の分子内での静電反発とその形状との相関について調べた。

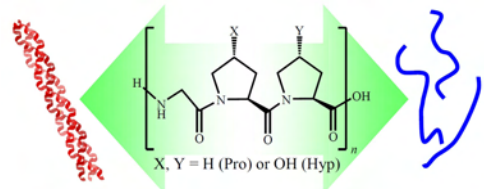
## 高密度楕型高分子の剛直性に対する静電反発の効果<sup>1</sup>

高密度楕型高分子の側鎖に高分子電解質を選ぶと非常に高い電荷密度をもつ高分子(図中赤で示す)となる。過去の研究ではこのような分子は非常に高い電荷密度をもつことによる対イオン凝縮のため側鎖間の反発力は主鎖の剛直性には顕著な影響を与えないとされた。本研究では、以前研究した高密度楕型高分子の側鎖を高分子電解質にすることによって電荷の有無の主鎖の剛直性に対する影響を直接比較した。様々な重量平均主鎖重合度  $N_w$  をもつ試料について 0.05 M 食塩水溶液中における平均自乗回転半径  $\langle S^2 \rangle_z$  をはじめとする物理量を詳細に解析し、鎖の堅さ (Kuhn の統計セグメント長)  $\lambda^1$  を 120 nm と決定した。これは同じ側鎖長及び側鎖密度を持つ非電解質高分子の (9 nm: シクロヘキサン中、16 nm: トルエン中) に比べはるかに大きい、すなわち側鎖間の静電反発が主鎖の剛直性に強く影響することを明らかにした。



## 水溶液中におけるコラーゲンモデルペプチドの形態<sup>2</sup>

右図に化学構造を示すコラーゲンモデルペプチドは水溶液中において 3 重らせん—1 本鎖の転移を示す。これら両方の水溶液中の形態を小角 X 線散乱測定より決定し、3 重らせんの散乱関数が結晶構造解析から得られた構造とほぼ等価の完全な棒状分子であるのに対し、1 本鎖の散乱関数を解析して得た  $\lambda^1$  が  $2 \pm 1 \text{ nm}$  であることから典型的な屈曲性高分子として振る舞うことがわかった。さらに 1 本鎖の  $\langle S^2 \rangle_z$  が同じ鎖長を持つ変性オリゴペプチドとほぼ等価であることからプロリン、ヒドロキシプロリンのようなイミノ酸はオリゴペプチド 1 本鎖の広がりやに殆ど影響を与えな



いことがわかった。

### アミロース誘導体類の溶液性状<sup>3,4</sup>

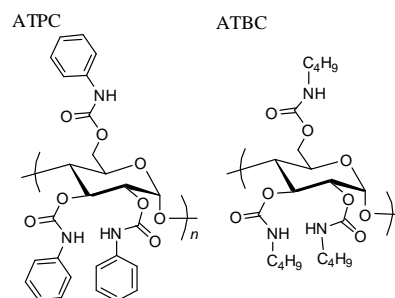
$\alpha$ -1,4 グルカンや $\beta$ -1,3 グルカンはセルロースの $\beta$ -1,4 グルカンとは異なり、必ずしも主鎖が伸び切った構造が安定というわけではなく、内部回転角の比較的小さな違いが繰り返し単位当たりのピッチ  $h$  に反映される。従って、それらの誘導体の側鎖に適切な極性基を配置した場合、高分子内及び、高分子—溶媒間の水素結合形成に伴う様々ならせん構造が見出されることが期待される。本研究ではアミローストリス(フェニルカルバメート) (ATPC)とアミローストリス( $n$ -ブチルカルバメート) (ATBC)の希薄溶液物性を詳細に検討した。

1,4-ジオキサラン(DIOX)と 2-エトキシエタノール(2EE)中の ATPC の  $h$  は約 0.33 nm となり、アミロースエステル類の結晶構造について知られる 0.37–0.40 nm よりも短い。これらの高分子の  $\lambda^{-1}$  が 22 nm (DIOX 中)及び 16 nm (2EE 中)であり、アミロースの 4 nm と比べてかなり大きいことは、置換基の NH 基と C=O 基間の水素結合によると考えられる。この水素結合を切断すると考えられる酢酸メチル(MEA)、酢酸エチル(EA)、4-メチル-2-ペンタノン(MIBK)中での  $h$  はそれぞれ 0.37、0.39、0.42 nm となり、アミロースエステル類の値に近くなる。一方でこれらの溶媒中における  $\lambda^{-1}$  はそれぞれ 15 nm (MEA 中)、17 nm (EA 中)、24 nm (MIBK 中)であり、DIOX 中や 2EE 中とあまり変わらない。さらにこれらの溶媒中で溶媒分子のカルボニル周りの嵩高さの増加と共に  $h$ 、 $\lambda^{-1}$  の値が増加することは、ATPC に水素結合した溶媒分子の嵩高さによって ATPC 分子の内部回転が束縛され、ATPC 分子が伸長すると共に、剛直性にも反映するためであると考えられる。

これに対し、ATBC の  $\lambda^{-1}$  は強く溶媒に依存し、メタノール中で 11 nm であるのに対し、テトラヒドロフラン中では 75 nm に達する。THF 中での  $h$  が 0.26 nm とアミロースエステル類のそれと比べ 3 割以上短いことから、分子内水素結合によって安定化され、主鎖軸方向にかなり縮んだ剛直ならせん構造を形成していることを見出した。

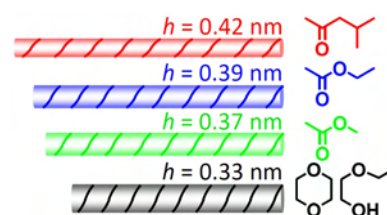
#### <参考文献>

1. E. Kanemaru, K. Terao, Y. Nakamura, and T. Norisuye, *Polymer*, **49**, 4174 (2008).
2. K. Terao, K. Mizuno, M. Murashima, Y. Kita, K. C. Hongo, Okuyama, T, Norisuye, and H. P. Bächinger, *Macromolecules*, **41**, 7203 (2008).
3. K. Terao, T. Fujii, M. Tsuda, S. Kitamura, and T. Norisuye, *Polym. J.*, **41**, 201 (2009).
4. T. Fujii, K. Terao, M. Tsuda, S. Kitamura, and T. Norisuye, *Biopolymers*, in press (DOI: 10.1002/bip.21219).



**Table 1.** Values of  $h$  and  $\lambda^{-1}$  for ATPC in Various Solvents

Solvent	$T/^\circ\text{C}$	$h/\text{nm}$	$\lambda^{-1}/\text{nm}$
MIBK	25	$0.42 \pm 0.02$	$24 \pm 2$
EA	33	$0.39 \pm 0.02$	$17 \pm 2$
MEA	25	$0.37 \pm 0.02$	$15 \pm 2$
DIOX	25	$0.34 \pm 0.01$	$22 \pm 2$
2EE	25	$0.32 \pm 0.01$	$16 \pm 2$



## 高分子物理化学研究室

<スタッフ> 井上正志 (教授) 四方俊幸 (准教授) 浦川理 (助教)

<研究のキーワード>

- (1) 粘弾性 (2) 流動複屈折 (3) 誘電緩和  
(4) 水和 (5) 超分子ポリマー (6) 水素結合

<平成20年度の主な研究活動概要>

当研究室では、無定形高分子、高分子ブレンド、ひも状ミセル、超分子ポリマーなどのソフトマターについて、その構造とダイナミクスの解明を目的として、粘弾性測定、流動複屈折測定、誘電緩和測定を利用して研究を進めている。

(1) 超分子の構造と物性 尿素基を有する化合物(2,4-bis(2-ethylhexylureido)toluene (EHUT))は、水素結合により非極性溶媒 (*n*-dodecane) 中で、棒状 (ひも状) の超分子を形成する。この超分子の構造と物性について調べた。粘弾性測定から、この系が二つの緩和モードを示すことがわかった。また、いずれの粘弾性緩和領域でも誘電緩和を示さず、超分子がマクロな双極子を持たないこと、すなわち一分子あたり二つ存在する尿素基は、超分子中で反平行になっていると考えられた。流動複屈折測定から、遅い緩和モードは負の複屈折を示し、EHUT 中のベンゼン環が超分子構造中で主軸方向に対して垂直方向に配向していることが判明した。以上の実験事実は、すでに提案されている超分子構造では説明できなかった。分子動力学計算から、新たに構造を推定したところ、得られた構造 (Figure 1) は、上記の実験結果と矛盾しないものとなった<sup>1</sup>。一方、速い粘弾性緩和モードは、複屈折をほとんど示さないことから、別の構造物の緩和、あるいはダイナミクスを反映していると考えられ、本系が単純な棒状高分子系と見なせないことが判明した。

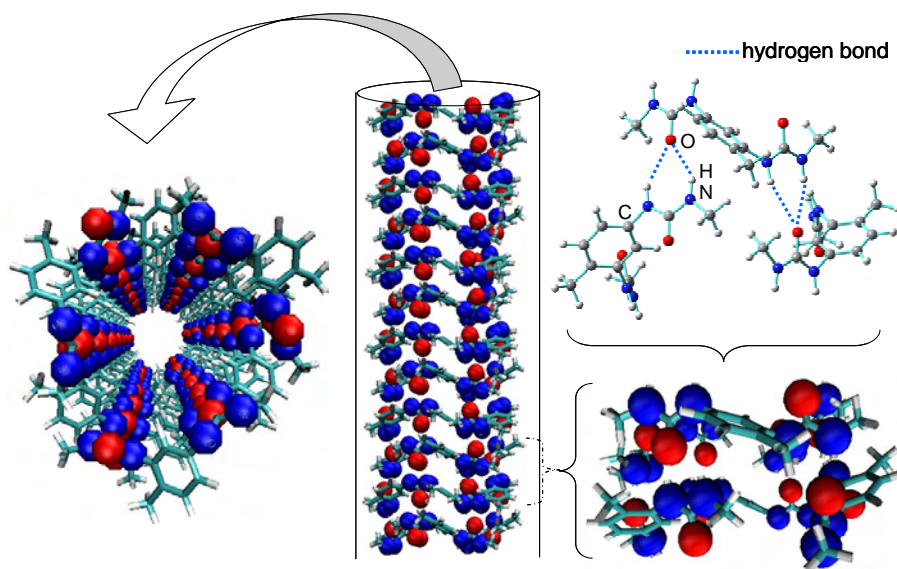


Figure 1. Supramolecular structure of 2,4-bis(2-ethylhexylureido)toluene.<sup>1</sup>



(2) 非線形レオロジー測定に及ぼすガラス製流路の表面処理 流動場下で複屈折測定や光散乱測定は、流動による構造変化を検出するために有効な方法であり、高分子系ソフトマターを中心に幅広く利用されている。通常、光を透過させるためにガラス製の治具や流路が利用されるが、最近の研究からのガラス製の流路では、ガラス-液面ですべりが生じ、非線形レオロジーの測定や流動誘起構造の観測に影響を与えることが判明した。そこで、顕著なひずみ硬化性を示す CTAB/NaSal 水溶液をモデル系として利用し、非線形レオロジー特性とガラス表面の処理との関係について明らかにし、ガラス表面での滑りを抑制する処理方法を開発することを目指した。ステンレス製の治具を用いて非線形粘弾性の測定を行ったところ、高速流動下ではひも状ミセルの伸び切りによる顕著なひずみ硬化が観測された。一方、ガラス製の治具を用いた場合、液-ガラス界面の滑りにより、ひずみ硬化性が著しく減少した。次に、ガラス表面を種々の方法で化学処理を行った治具を用いて測定した、ミセル溶液の滑りは、いわゆる親水性や疎水性処理では制御できないことが判明した。接触角測定を行い、表面自由エネルギーを分散成分と極性成分に分割して解析したところ、分散成分を増加させる処理を行うと、滑りをステンレス製の治具以上に抑制できることが判明した<sup>2</sup>。

(3) 高分子ブレンドの相容性と水素結合 酢酸ビニルとビニルアルコールの共重合体 P(VAc-co-VOH) が、ポリエチレンオキシド(PEO) と相溶することを、以前の研究で見出した。この相溶化の具体的要因を解明する目的で、P(VAc-co-VOH)/重水素化PEO(d-PEO)ブレンドの小角中性子散乱(SANS)測定を行った。観察された散乱関数について、乱雑位相近似(RPA)理論に基づく解析を行い、相互作用パラメーター $\chi$ を温度および P(VAc-co-VOH) 中の水酸基含率  $f_{OH}$  の関数として決定した。また、ランダム共重合体理論を用いて、 $\chi$  の  $f_{OH}$  依存性から P(VAc-VOH) と dPEO 間に働く 3 種類の相互作用パラメーター  $\chi_{VAc-EO}$ 、 $\chi_{VAc-OH}$ 、および  $\chi_{OH-EO}$  を評価した。その結果、3 つの値の大小関係は、 $\chi_{VAc-EO} \leq 0 < \chi_{OH-EO} < \chi_{VAc-OH}$  となり、 $\chi_{VAc-EO}$  は温度の増加関数、 $\chi_{OH-EO}$  と  $\chi_{VAc-OH}$  は温度の減少関数であることがわかった。つまり PVAc/PEO は下限共溶温度型、PVOH/PEO と PVAc/PVOH ブレンドは上限共溶温度型の相挙動を示すことを意味する。また、これら  $\chi$  パラメータの大小関係と温度依存性について、Fig.2 に示した OH $\cdots$ OH 間、OH $\cdots$ O=C 間、OH $\cdots$ EO 間の水素結合を考慮した理論式を導き、定量的に解釈した<sup>3</sup>。

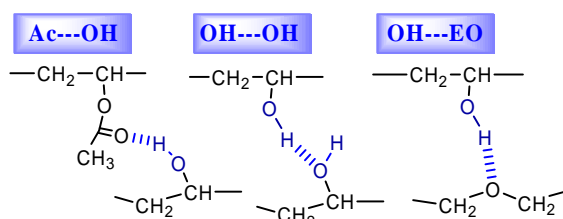


Figure 2 Three types of hydrogen bonds.

#### <参考文献>

1. Shikata, T.; Nishida, T.; Isare, B.; Linares, M.; Lazzaroni, R.; Bouteiller, L., *J. Phys. Chem. B*, **112**, 8459-8465 (2008).
2. Inoue, T.; Nakatsuji, R.; Watanabe, H.; Tsujii, Y. *J. Soc. Rheo., Jpn.*, **36**, 187-190 (2008).
3. Urakawa, O.; Ikuta, H.; Nobukawa, S.; Shikata, T., *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **46**, 2556-2565 (2008).

## 超分子科学研究室

<スタッフ> 原田 明 (教授) 山口浩靖 (助教) , 高島義徳 (助教)

<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) 分子マシン  
(4) 機能性抗体 (5) 超分子触媒 (6) 超分子ゲル

<平成 20 年度の主な研究活動概要>

本研究グループで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) を用いて様々な超分子や超分子ポリマーを構築し、その構造や機能について検討してきた。また、様々な機能性化合物に対する抗体 (モノクローナル抗体) を作製し、抗原-抗体反応を利用した抗体超分子の構築および機能化を行ってきた。平成 20 年度は CD の重合触媒としての機能、CD の回転運動の直接観察、光刺激による超分子構造体の構造制御、超分子ポリマーのゾル-ゲルスイッチについて報告した。また、バイオセンシング材料として抗体とカーボンナノチューブあるいは人工高分子との複合材料を合成した。

### (1) シクロデキストリンを用いた環状エステル重合

先に本研究グループでは CD と環状エステルモノマー (ラクトン) を溶媒無しで混合し、加熱するだけでポリエステルの生成に成功した。ラクトンは CD の空洞内に取り込まれてから重合することが明らかとなり、CD はモノマーを取り込み、モノマーを活性化するだけでなく、ポリマー生長鎖を取り込み、重合生長反応を促進していることを明らかにした。

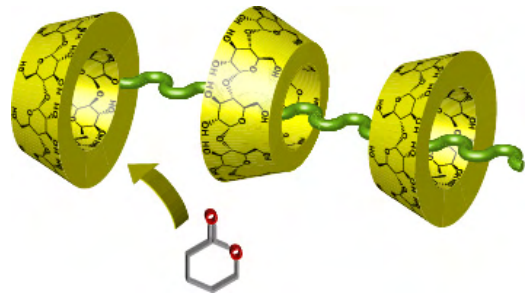


Fig. 1 CD を用いたラクトンの重合

### (2) ロタキサン構造を利用したシクロデキストリンの回転運動の直接観察

ガラス基板上に Rhodamine B を修飾した  $\alpha$ -CD を有するロタキサンを構築し、CD の回転運動を全反射型蛍光顕微鏡により観察した。532nm の光で励起させているため輝点のサイズが約 200 nm となる。このため対物レンズが合焦位置にある場合、輝点で回転運動は評価する事は困難である。一方で高精度に対物レンズをシフトさせ場合 (Defocus 状態)、蛍光分子の配向を双極子遷移モーメントに由来する三次元座標情報として得られる。その測定の結果、乾燥状態では Two robe のイメージが得られ、測定時間中、変化せず、回転が停止している事が明らかと成った。一方、水溶液中においては得られたイメージは 23 °C においては 360°/300ms 以上の速さで回転運動している事が明らかとなった。

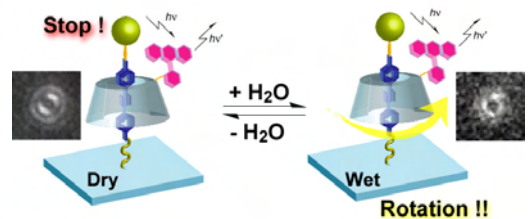


Fig. 2 ロタキサン構造を利用したローター分子の回転運動の直接観察

### (3) 光刺激による超分子錯体の構造制御

$\alpha$ -CD の 3 位にゲスト分子として *trans*-Stilbene を 1 つ導入した 3-*trans*-Sti- $\alpha$ -CD が形成する超分子構造について検討した。3-*trans*-Sti- $\alpha$ -CD は単結晶 X 線構造解析により挿し違いダイマーを形成していた。さらに光照射によって *cis* 化した 3-*cis*-Sti- $\alpha$ -CD は  $^1\text{H-NMR}$  測定、CD スペクトル測定、質量分析の結果、分子間で超分子集合体を形成していた。しかし 2D ROESY NMR 測定からはスチルベンと  $\alpha$ -CD の内部のプロトンとの間に相関は観測されず、*trans* 体とは異なり、*cis* 体は包接を介さずスチルベン同士がスタックした超分子集合体を形成していることが示された。

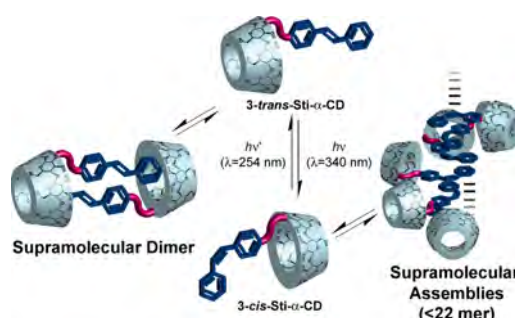


Fig. 3 スチルベン分子への光照射による超分子錯体の構造制御

### (4) 超分子ヒドロゲルのゾル-ゲルスイッチ

図 4 のようにゲスト分子を化学修飾した  $\beta$ -CD の水溶液は線状の超分子ポリマーを形成し、2.9 wt% 以上でヒドロゲルになることがわかった。このヒドロゲルにアダマンタンカルボン酸やメチルオレンジなどの競争ゲスト分子を添加するとゾルになる。メチルオレンジを包接する  $\alpha$ -CD を添加すると再びゾルからゲルへと転移した。このように化学物質に応答するゾル-ゲルスイッチ型ヒドロゲルが構築できた。



Fig. 4 超分子ポリマーを構成単位としたヒドロゲルの形成

### (5) 抗体-カーボンナノチューブ複合体を用いたバイオセンシング

標的分子に対して強く特異的に結合するモノクローナル抗体と単層カーボンナノチューブを混合した後超音波を照射すると、カーボンナノチューブが効率良く可溶化・分散化され、図 5 のように多数の抗体がカーボンナノチューブ表面に固定された複合材料を得ることができた。この複合体はバイオセンシングにおける標的検出シグナル増幅材料として利用できることがわかった。

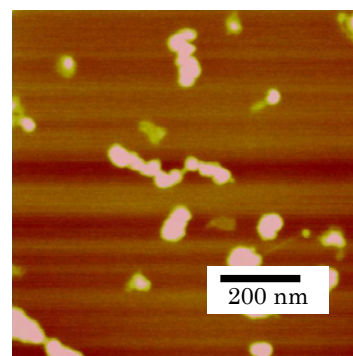


Fig. 5 抗体-カーボンナノチューブ複合体の原子間力顕微鏡イメージ

#### <参考文献>

1. A. Harada, M. Osaki, Y. Takashima, H. Yamaguchi, *Acc. Chem. Res.*, **41**, 1143 (2008).
2. D. Nishimura, Y. Takashima, H. Aoki, Y. Takahashi, H. Yamaguchi, S. Ito, A. Harada, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 6077 (2008).
3. K. Yamauchi, Y. Takashima, A. Hashidzume, H. Yamaguchi, A. Harada, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 5024 (2008).
4. W. Deng, H. Yamaguchi, Y. Takashima, A. Harada, *Chem. Asian J.*, **3**, 687 (2008).

## 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 (准教授) 川口辰也 (助教)

<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) シンジオタクチックポリスチレン (5) 可塑剤効果

<平成20年度の主な研究活動概要>

本研究室では、コラーゲンモデルペプチド結晶がメロ双晶であることを見つけ、従来の解析精度をさらに向上させると共に、これまで解析できなかった結晶の解析にも成功した。これにより、コラーゲンらせんの安定化機構の検討に進展を見た。また、シンジオタクチックポリスチレンのゲスト交換における可塑剤効果についての研究も行った。

- (1) (Pro-Pro-Gly)<sub>4</sub>-Xaa-Yaa-Gly-(Pro-Pro-Gly)<sub>4</sub> 結晶における双晶構造の発見

ホスト・ゲストペプチドである(Pro-Pro-Gly)<sub>4</sub>-Xaa-Yaa-Gly-(Pro-Pro-Gly)<sub>4</sub> (ppg9-XYGと略記)は、コラーゲン構造研究の一環として何例も単結晶解析してきたが、中には初期構造決定が出来ないものもあった。最近、ppg9-OVGの解析において、単結晶と思っていた結晶がメロ双晶(merohedral twinning)であることが偶然分かった。よく知られている双晶は、X線回折像から単結晶でないことは分かるが、メロ双晶では、双晶中の2つの部分が、単結晶中では偽対称である(今回の例では*a*-軸方向の2<sub>1</sub>)対称で関係しており、単結晶と区別できない回折像を与える。そのため、通常は解析できないか、*R*-因子が非常に高くなってしまう。ppg9-XYGペプチド結晶の解析では、見かけの空間群はP2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>となるが、我々はラセン周期と結晶の格子長の関係から真の空間群はP2<sub>1</sub>である事をこのシリーズ最初のppg9-PPGの解析で見つけた。そのため*R*-因子も悪くはなく、双晶の可能性は考えなかった。今回、双晶であることが分かり、双晶を考慮した精密化により、*R*-、*R*<sub>free</sub>-因子共に4~5%改良した。この精密化により分子構造が大きく変化した例は見つかっていない。次に示すように、これまで解析できなかった双晶データを単結晶化(detwinning)することにより初期構造が得られ、新たに数例の解析に成功した。

- (2) 2つのパッキング構造をとる ppg9-OOG の結晶解析

壊血病の例が示すように Hyp 残基はコラーゲン構造の安定化に重要な役割をしており、Hyp がコラーゲンらせんを安定化している機構の解明は研究者の大きな注目を集めている。我々も Hyp を種々のアミノ酸と系統的に組み合わせたホスト・ゲストペプチドを設計し、この機構を解明しようとしている。ppg9-OOG は同一分子が同一結晶化条件で異なるパッキング形態(偽ヘキサゴナル(ppg9-OOG\_H)と偽テトラゴナル(ppg9-OOG\_T)構造)をとるため、分子の環境が分子構造に与える影響を調べるには格好のモデルである。ところが、ppg9-OOG\_H は長らく初期構造が求まらず放置していたが、今回、メロ双晶であることが分かり解析できた。また、ppg9-OOG\_T は双晶下での精密化を行い *R*-、*R*<sub>free</sub>-因子を約 5%下げることが出来た。3本鎖らせん中で、X位の Pro や Hyp は隣の分子鎖中の Y位の Pro や Hyp と向き合って相互作用してい



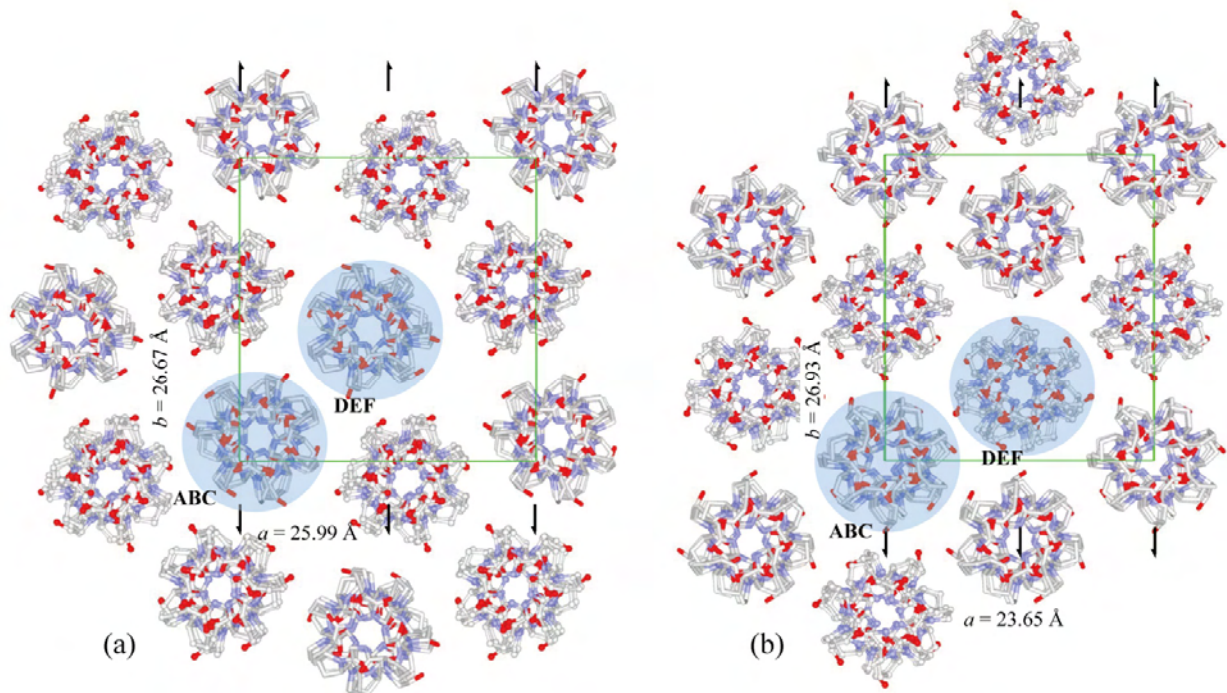


Fig.1 (a)偽テトラゴナルパッキングの ppg9-OOG\_T と、(b)偽ヘキサゴナルパッキングの ppg9-OOG\_H のラセン軸方向への投影構造。非対称中の2分子、ABCとDEF分子を水色の丸で示す。非対称単位当たり約240個存在する水分子は複雑になるので除いた。

る。この組み合わせを *stacking pair* と呼ぶ。Hyp(X):Hyp(Y)や Hyp(X):Pro(Y)の *stacking pairs* 中では、Hyp(X)はそれぞれ、*up-*と *down-puckering* をとっていることがわかり、安定化機構解明に関連した重要な因子を抽出することが出来た[1]。

### (3) シンジオタクチックポリスチレン(sPS)のゲスト交換における可塑剤効果

sPSの包接化合物が示すゲスト交換現象を利用すると、sPS結晶領域に種々の低分子化合物を導入することができる。しかし低分子化合物が嵩高くなるにつれて交換は著しく困難になっていく。最近、ゲスト交換の際に可塑剤を同時に作用させると、体積の大きな分子との交換が容易になることが明らかになり、導入可能な分子の範囲が格段に広がった。この可塑剤支援ゲスト交換の効果について赤外ATR分光法により調べた。

その結果、可塑剤を添加しない場合には、新ゲストn-アルカン分子のサイズが大きくなるにつれて大きく拡散係数は低下するが、可塑剤の添加によりこの傾向は著しく緩和されることを定量的に明らかにすることができた。また、少量(数wt%程度)の可塑剤添加でも十分なゲスト交換の促進効果が得られることも明らかになった。

### <参考文献>

1. K. Okuyama, C. Hongo, G. Wu, K. Mizuno, K. Noguchi, S. Ebisuzaki, Y. Tanaka, N. Nishino and H.P. Bächinger, *Biopolymers*, **91**, 361-372 (2009).

## 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 (助教)

<研究のキーワード>

- (1) 両親媒性ブロック共重合体 (2) ポリイオンコンプレックス  
(3)  $\pi$ 共役高分子 (4) クリスクロス付加重合 (5) ひも状ミセル

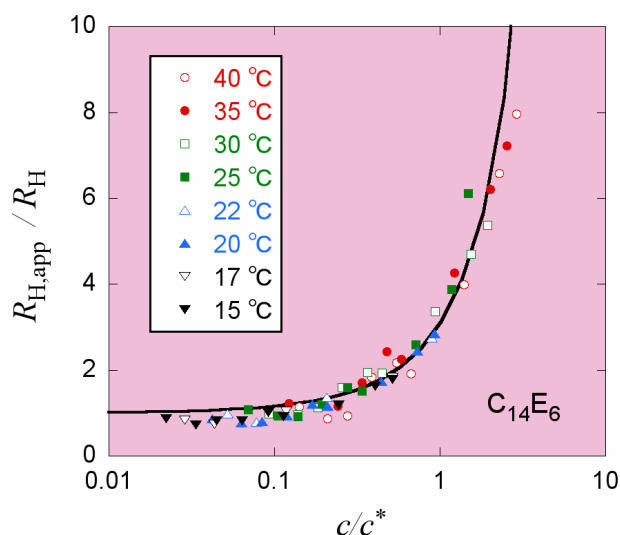
<平成20年度の主な研究活動概要>

当研究室では、溶液中で形成される種々の高分子集合体あるいは高分子と低分子間の集合体の構造とその形成機構、およびそれら集合体が溶液物性に及ぼす効果の解明を目指している。平成20年度は、次の研究を行った：(1) ひも状ミセル溶液に対する動的光散乱；(2)  $\pi$ 共役高分子の相分離にともなう円二色性；(3) 両親媒性ブロック共重合体のミセル化挙動；(4) 水溶液中で形成されるポリイオンコンプレックスの構造；(5) アルキルアルダジンと芳香族ジイソシアナートとのクリスクロス付加重合。以下では、(1)、(2)、および(5)について紹介する。

### ひも状ミセル溶液に対する動的光散乱

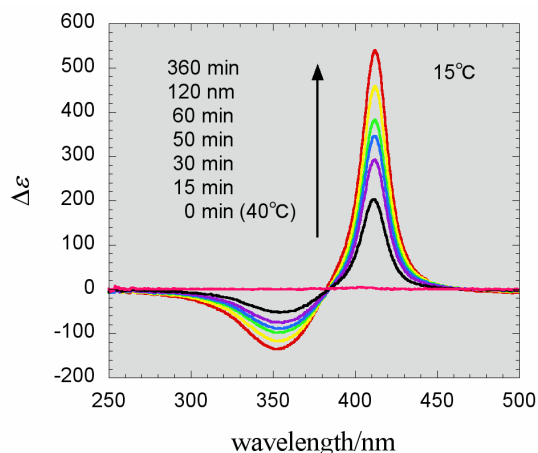
多くの低分子界面活性剤は、適当な条件の水溶液中でひも状ミセルを形成することが知られており、冷媒等の乱流防止剤として利用されている。たとえば、アルキル鎖とオキシエチレン鎖からなる非イオン性界面活性剤  $C_iE_j$  ( $i$  と  $j$  はアルキル鎖とオキシエチレン鎖の鎖長を表す) は、水溶液中昇温によって長いひも状ミセルを形成する。

水溶液中で形成されるひも状ミセルの長さや剛直性などの基本的な特性量を決定する手段として、静的あるいは動的な光散乱法がよく用いられる。しかしながら、同測定から得られるデータの解析においてミセル間の相互作用の効果を適切に考慮しなければ正確な特性量を決定することはできない。本研究では、剛直・半屈曲性高分子溶液に対して提案されていた「ファジー円筒理論」を多重会合-解離平衡状態にあるひも状ミセル系に応用し、動的な光散乱データを解析する新しい方法を提案した。動的な光散乱データを従来の方法で解析して得られる見かけの流体力学的半径  $R_{H,app}$  と真の流体力学的半径  $R_H$  の比は、溶液中のひも状ミセルの重なり度 (ミセルの質量濃度  $c$  と重なり濃度  $c^*$  の比) の関数として表され、ファジー円筒理論により正確に記述されることを実証した (上図参照)。さらに、実験と理論の比較より得られるひも状ミセルの特性パラメータは、以前に静的な光散乱データの解析より得られた結果とよく一致することがわかり、提案した解析法がひも状ミセルの特性決定に有効であることが示された。



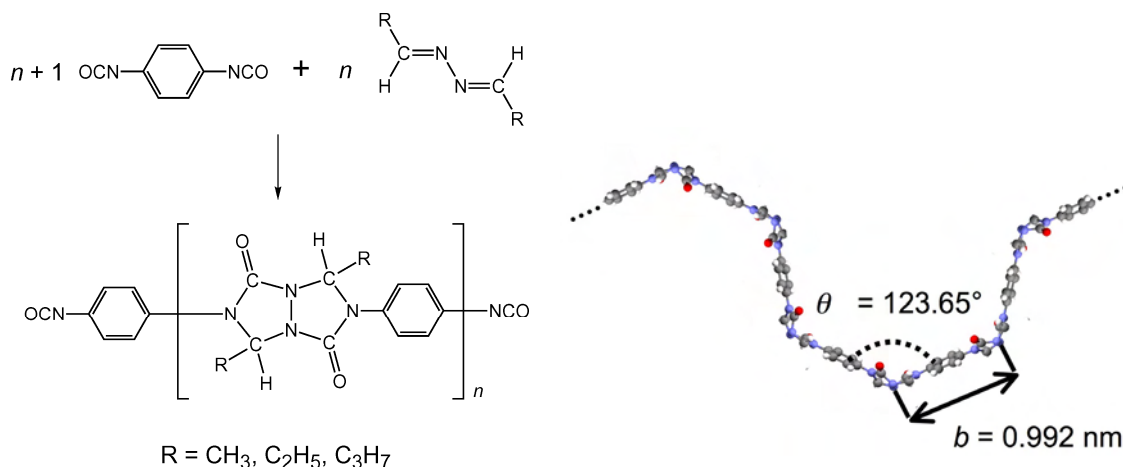
## $\pi$ 共役高分子の相分離にもなう円二色性

側鎖に不斉炭素を有するポリフルオレン誘導体は、トルエンや THF を溶媒とする希薄溶液中では円二色性を示さないが、これらの溶液に非溶媒であるメタノールを添加すると、円二色性が誘起される(濃度:  $10^{-6}$  g/cm<sup>3</sup> 程度)。誘起された円二色性は温度に敏感で、右図に示すように、40°Cから 15°Cに急冷すると、1次反応速度式に従い円二色性が誘起される。静的光散乱測定より、メタノール添加溶液中では、数百 nm サイズの球状濃厚相が微量相分離しているが、相分離状態は温度には鈍感で、40°Cから 15°Cの冷却によってほとんど変化しない。これより、ポリフルオレン鎖は冷却により、濃厚相中での分子間キラル相互作用に基づき、片方巻きのらせん状態をとりやすくなると考えられる。



## アルキルアルダジンと 1,4-フェニレンジイソシアナートとのクリスクロス付加重合と得られたポリマーの溶液中でのコンフォメーション

これまでに当研究室では、単純なアルキルアルダジンであるアセトアルデヒドアジンがクリスクロス付加することを見だし、その反応を利用して 1,4-フェニレンジイソシアナート (1,4-Ph(IC)<sub>2</sub>) とのクリスクロス付加重合を報告してきた。しかし、得られたポリマーの溶解性が乏しく、十分なキャラクタリゼーションはできていなかった。本年度、我々はクリスクロス付加重合に有効な溶媒であることを見いだしたピリジン中で、下記に示すいくつかのアルキルアルダジンと 1,4-Ph(IC)<sub>2</sub> とのクリスクロフ付加重合を行った。得られた高分子に対する SAXS 測定より求めた回転半径の分子量依存性から、同高分子がピリジン中で二次元折れ曲がり鎖として振る舞うことが明らかとなった(下図参照)。



<参考文献>

1. T. Sato, Y. Einaga, *Langmuir*, **24**, 57-61 (2008).
2. A. Hashidzume, R. Imai, and T. Sato, *Polymer*, **50**, 2246 (2009).

# 論文リスト (2008 年分)

---

## Original Papers

---

- O-1** Living Cationic Polymerization of  $\alpha$ -Methyl Vinyl Ethers using SnCl<sub>4</sub>  
M. Yonezumi, R. Takaku, S. Kanaoka, and S. Aoshima  
*J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **46**, 2202-2211 (2008).
- O-2** Thermosensitive Diblock Copolymers with Designed Molecular Weight Distribution: Synthesis by Continuous Living Cationic Polymerization and Micellization Behavior  
K. Seno, S. Kanaoka, and S. Aoshima  
*J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **46**, 2212-2221 (2008).
- O-3** Synthesis and Solution Properties of Poly(vinyl ether)s with Long Alkyl Chain, Biphenyl, and Cholesteryl Pendants  
K. Seno, A. Date, S. Kanaoka, and S. Aoshima  
*J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **46**, 4392-4406 (2008).
- O-4** Living Cationic Polymerization of Dihydrofuran and its Derivatives  
M. Yonezumi, S. Kanaoka, and S. Aoshima  
*J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **46**, 4495-4504 (2008).
- O-5** Synthesis and LCST-Type Phase Separation Behavior in Organic Solvents of Poly(vinyl ethers) with Pendant Imidazolium or Pyridinium Salts  
K. Seno, S. Kanaoka, and S. Aoshima  
*J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **46**, 5724-5733 (2008).
- O-6** Living Cationic Polymerization of Amide-Functional Vinyl Ethers: Specific Properties of SnCl<sub>4</sub>-Based Initiating System  
M. Yonezumi, S. Okumoto, S. Kanaoka, and S. Aoshima  
*J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **46**, 6129-6141 (2008).
- O-7** Thermosensitive Gradient Copolymers by Living Cationic Polymerization: Semibatch Precision Synthesis and Stepwise Dehydration-Induced Micellization and Physical Gelation  
K. Seno, I. Tsujimoto, T. Kikuchi, S. Kanaoka, and S. Aoshima  
*J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **46**, 6151-6164 (2008).

- O-8** Synthesis of Various Stimuli-Responsive Gradient Copolymers by Living Cationic Polymerization and their Thermally or Solvent Induced Association Behavior  
K. Seno, I. Tsujimoto, S. Kanaoka, and S. Aoshima  
*J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **46**, 6444-6454 (2008).
- O-9** Living Cationic Polymerization of Vinyl Ethers in the Presence of a Strong Base: Poisonous or Helpful?  
M. Yonezumi, S. Kanaoka, S. Okumoto, and S. Aoshima  
*J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **46**, 6746-6753 (2008).
- O-10** Silver(I) complexes with oxazoline-containing tripodal ligands: structure variation via counter anions and reaction conditions  
Y.-Q. Huang, Z.-L. Shen, T. Okamura, Y. Wang, X.-F. Wang, W.-Y. Sun, J.-Q. Yu, and N. Ueyama  
*Dalton Trans.*, 204-213 (2008).
- O-11** Structure modulation of metal-organic frameworks via reaction pH: Self-assembly of a new carboxylate containing ligand *N*-(3-carboxyphenyl)iminodiacetic acid with cadmium(II) and cobalt(II) salts  
Q. Chu, G.-X. Liu, T. Okamura, Y.-Q. Huang, W.-Y. Sun, and N. Ueyama  
*Polyhedron*, **27**, 812-820 (2008).
- O-12** Large (H<sub>2</sub>O)<sub>56</sub>(OH)<sub>6</sub> and (H<sub>2</sub>O)<sub>20</sub> Clusters inside a Nanometer-Sized M<sub>6</sub>L<sub>8</sub> Cage Constructed by Five-Coordinated Copper(II) and Flexible Carboxamide-Containing Tripodal Ligand  
Y. Wang, T. Okamura, W.-Y. Sun, and N. Ueyama  
*Cryst. Growth Des.*, **8**, 802-804 (2008).
- O-13** Zinc, Cadmium, and Mercury 1,2-Benzenedithiolates with Intramolecular NH...S Hydrogen Bonds  
K. Baba, T. Okamura, H. Yamamoto, T. Yamamoto, and N. Ueyama  
*Inorg. Chem.*, **47**, 2837-2848 (2008).
- O-14** Syntheses, Structures and Luminescent Properties of Metal Complexes with Imidazole-Containing Polyamine Ligand  
Y. Lu, X.-H. Lu, Y.-Q. Huang, T. Okamura, L.-Y. Kong, W.-Y. Sun, and N. Ueyama  
*Z. Anorg. Allg. Chem.*, **634**, 708-713 (2008).

- O-15** Manipulation of an intramolecular NH...O hydrogen bond by photoswitching between stable *E/Z* isomers of the cinnamate framework  
T. Matsuhira, H. Yamamoto, T. Okamura, and N. Ueyama  
*Org. Biomol. Chem.*, **6**, 1926-1933 (2008).
- O-16** Structure diversity and reversible anion exchange properties of cadmium(II) complexes with 1,3,5-tris(imidazol-1-ylmethyl)benzene: counteranion-directed flexible ligand conformational variation  
G.-C. Xu, Y.-J. Ding, T. Okamura, Y.-Q. Huang, G.-X. Liu, W.-Y. Sun and N. Ueyama  
*CrystEngComm*, **10**, 1052-1062 (2008).
- O-17** pH-dependent self-assembly of copper(II) complexes with a new imidazole-containing polyamine ligand: Synthesis, structure and magnetic property  
Z.-P. Qi, Z.-S. Bai, Q. Yuan, T. Okamura, K. Cai, Z. Su, W.-Y. Sun, and N. Ueyama  
*Polyhedron*, **27**, 2672-2680 (2008).
- O-18** Novel photosystem involving protonation and deprotonation processes modelled on a PYP photocycle  
T. Matsuhira, K. Tsuchihashi, H. Yamamoto, T. Okamura, and N. Ueyama  
*Org. Biomol. Chem.*, **6**, 3118-3126 (2008).
- O-19** Effect of *N*-Donor Ancillary Ligands on Supramolecular Architectures of a Series of Zinc(II) and Cadmium(II) Complexes with Flexible Tricarboxylate  
G.-X. Liu, Y. -Q. Huang, Q. Chu, T. Okamura, W.-Y. Sun, H. Liang, N. Ueyama  
*Crystal. Growth Des.*, **8**, 3233-3245 (2008).
- O-20** Selective isolation of N-terminal peptides from proteins and their *de novo* sequencing by matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry without regard to unblocking or blocking of N-terminal amino acids  
M. Yamaguchi, D. Nakayama, K. Shima, H. Kuyama, E. Ando, T. Okamura, N. Ueyama, T. Nakazawa, S. Norioka, O. Nishimura, and S. Tsunasawa  
*Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **22**, 3313-9 (2008).
- O-21** Chain Dimensions and Hydration Behavior of Collagen Model Peptides in Aqueous Solution: [Glycyl-4(*R*)-Hydroxyprolyl-4(*R*)-Hydroxyproline]<sub>*n*</sub>, [Glycylprolyl-4(*R*)-Hydroxyproline]<sub>*n*</sub>, and Some Related Model Peptides  
K. Terao, K. Mizuno, M. Murashima, Y. Kita, C. Hongo, K. Okuyama, T. Norisuye, and H. P. Bächinger  
*Macromolecules*, **41**, 7203-7210 (2008).

- O-22** Dimensions and Viscosity Behavior of Polyelectrolyte Brushes in Aqueous Sodium Chloride. A Polymacromonomer Consisting of Sodium Poly(styrene sulfonate)  
E. Kanemaru, K. Terao, Y. Nakamura, and T. Norisuye  
*Polymer*, **49**, 4174-4179 (2008).
- O-23** Segment Sizes of Supramolecular Polymers of N,N',N''-tris(3,7- dimethyloctyl)-benzene-1,3,5-tricarboxamide in *n*-Decane  
T. Shikata, Y. Kuruma, A. Sakamoto, and K. Hanabusa  
*J. Phys. Chem. B*, **112**, 16393-16402 (2008).
- O-24** Small-Angle Neutron Scattering Study on the Miscibility and Concentration Fluctuation of Hydrogen-Bonded Polymer Blends  
O. Urakawa, H. Ikuta, S. Nobukawa, and T. Shikata,  
*J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **46**, 2556-2565 (2008).
- O-25** Non-linear Viscoelastic Behavior of Hybrid Threadlike Micelles in Aqueous Solution  
K. Nakamura and T. Shikata  
*Nihon Reoroji Gakkaishi*, **36**, 167-173 (2008).
- O-26** Structure and Dynamics of a Bisurea-Based Supramolecular Polymer in *n*-Dodecane  
T. Shikata, T. Nishida, B. Isare, M. Linares, R. Lazzaroni, and L. Bouteiller  
*J. Phys. Chem. B*, **112**, 8459-8465 (2008).
- O-27** Hydration Structure and Dynamic Behavior of Poly(vinyl alcohol)s in Aqueous Solution  
Y. Satokawa and T. Shikata  
*Macromolecules*, **41**, 2908-2913 (2008).
- O-28** Component Dynamics in Polyisoprene/Poly(4-tert-butylstyrene) Miscible Blends  
Q. Chen, Y. Matsumiya, Y. Masubuchi, H. Watanabe, and T. Inoue  
*Macromolecules*, **41**, 8694-8711(2008).
- O-29** Shear small-angle light scattering studies of shear-induced concentration fluctuations and steady state viscoelastic properties  
M. K. Endoh, M. Takenaka, T. Inoue, H. Watanabe, and T. Hashimoto  
*J. Chem. Phys.*, **128**, 164911(2008).



- O-30** Effect of surface treatments on viscoelastic measurements of thread-like micellar solutions  
T. Inoue, R. Nakatsuji, H. Watanabe, and Y. Tsujii  
*Nihon Reoroji Gakkaishi*, **36**, 187-190(2008).
- O-31** Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters by Cyclodextrins  
A. Harada, M. Osaki, Y. Takashima, and H. Yamaguchi  
*Acc. Chem. Res.* **41**, 1143-1152 (2008).
- O-32** Molecular Puzzle Ring: pseudo [1] Rotaxane from a Flexible Cyclodextrin Derivative  
A. Miyawaki, P. Kuad, Y. Takashima, H. Yamaguchi, and A. Harada  
*J. Am. Chem. Soc.* **130**, 17062-17069 (2008).
- O-33** Switching between Supramolecular Dimer and Non-Threaded Supramolecular Self-Assembly of Stilbene Amide alpha-Cyclodextrin by Photoirradiation  
K. Yamauchi, Y. Takashima, A. Hashidzume, H. Yamaguchi, and A. Harada  
*J. Am. Chem. Soc.* **130**, 5024-5025 (2008).
- O-34** Single-Molecular Imaging of Rotaxane Based on Glass Substrates : Observations of Rotary Movement of a Rotor  
D. Nishimura, Y. Takashima, H. Aoki, T. Takahashi, H. Yamaguchi, S. Ito, and A. Harada  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 6077-6079 (2008).
- O-35** Construction of Chemical-Responsive Supramolecular Hydrogels from Guest-Modified Cyclodextrins  
W. Deng, H. Yamaguchi, Y. Takashima, and A. Harada  
*Chem. Asian J.* **3**, 687-695 (2008).
- O-36** Functionalized Antibodies as Biosensing Materials and Catalysts  
H. Yamaguchi and A. Harada  
*Chem. Lett. (Highlight Review)* **37**, 1184-1189 (2008).
- O-37** Relative Rotational Motion between alpha-Cyclodextrin Derivatives and a Stiff Axle Molecule  
D. Nishimura, T. Oshikiri, Y. Takashima, A. Hashidzume, H. Yamaguchi, and A. Harada  
*J. Org. Chem.* **73**, 2496-2502 (2008).

- O-38** Formation of Supramolecular Isomers; Poly[2]rotaxane and Supramolecular Assembly  
A. Miyawaki, M. Miyauchi, Y. Takashima, H. Yamaguchi, and A. Harada  
*Chem. Commun.* **4**, 456 - 458 (2008).
- O-39** Cooperative Complexation of alpha-Cyclodextrin with Alternating Copolymers of Sodium Maleate and Dodecyl Vinyl Ether with Varying Molecular Weights  
D. Taura, A. Hashidzume, Y. Okumura, and A. Harada  
*Macromolecules* **41**, 3640-3645 (2008).
- O-40** Stereo Selective Complex Formation between Polybutadiene and Cyclodextrins in Bulk  
Y. Kuratomi, M. Osaki, Y. Takashima, H. Yamaguchi, and A. Harada  
*Macromol. Rapid Commun.* **29**, 910-913 (2008).
- O-41** Branched Supramolecular Polymers Formed by Bifunctional Cyclodextrin Derivatives  
A. Miyawaki, Y. Takashima, H. Yamaguchi, and A. Harada  
*Tetrahedron* **64**, 8355-8361 (2008).
- O-42** Chemical Sensors Based on Cyclodextrin Derivatives  
T. Ogoshi and A. Harada  
*Sensors* **8**, 4961-4982 (2008).
- O-43** Electrostatic interaction explains D-staggered structure of collagen  
T. Kawaguchi, K. Masakiyo, H. Jin, and K. Okuyama  
*Acta Cryst.*, **A64**, C331 (2008).
- O-44** Structure of collagen-helix motif  
K. Okuyama  
*Acta Cryst.*, **A64**, C353 (2008).
- O-45** Crystal structures of chitosan and its complexes with hydrogen halides  
K. Noguchi, M. Wada, K. Okuyama, and K. Ogawa  
*Acta Cryst.*, **A64**, C563 (2008).
- O-46** Influence of polytypism on polymorphism in n-alkanes: Crystallization and thermodynamic stability  
F. Kaneko, H. Kubota, T. Kawaguchi, and K. Okuyama  
*Acta Cryst.*, **A64**, C583 (2008).

- O-47** Crystal structure of human type III collagen G991-G1032 cystine knot containing peptide shows both 7/2 and 10/3 triple helical symmetries  
S. P. Boudko, J. Engel, K. Okuyama, K. Mizuno, H. P. Bächinger, and M. A. Schumacher  
*J. Biochem.* **283**, 32580-32589 (2008).
- O-48** Heat Treatment Strengthens Human Dentin  
M. Hayashi, E. V. Koychev, K. Okamura, A. Sugeta, C. Hongo, K. Okuyama, and S. Ebisu  
*J. Dent. Res.*, **87**(8) 762-766 (2008).
- O-49** The formation of isomorphous packing structures in complexes of dodecyltrimethylammonium halides complexes with Rac-1,1'-Bi-2-naphthol  
E. Marfo-Owusu, K. Okuyama, and K. Noguchi  
*Mol. Cry. Liq. Cry.*, **493**, 44-56 (2008).
- O-50** シンジオタクチックポリスチレンの結晶領域における高分子-有機低分子包接錯体の形成  
金子文俊、宇田幸弘、土田剛史、奥山健二  
*日本結晶成長学会誌*, **35**, 181 -188 (2008).
- O-51** Dynamic Light Scattering from Non-Entangled Wormlike Micellar Solutions  
T. Sato and Y. Einaga  
*Langmuir*, **24**, 57-61 (2008).
- O-52** Light Scattering Evidence for the Random Association of Flower Micelles of a Telechelic Hydrophobically Modified Poly(*N*-isopropylacrylamide) in Dilute Aqueous Solution  
R. Nojima, T. Sato, X. Qiu, and F. M. Winnik  
*Macromolecules*, **41**, 292-294 (2008).
- O-53** On the Dimension of a Hyperbranched Polymer Synthesized from a Styrene Derivative  
Y. Matsuda, M. Kobayashi, A. Takahara, A. Tanaka, H. Hayashi, M. Annaka, and T. Sato  
*Polym. J.*, **40**, 375-378 (2008).
- O-54** Hierarchical Structures in Amphiphilic Random Copolymer Solutions  
T. Sato, T. Kimura, and A. Hashidzume  
*Prog. Theor. Phys. Suppl.*, **175**, 54-63 (2008).

---

## Review Articles

---

- R-1** カチオン重合の最近の展開 – リビング重合と星型ポリマーの合成–  
青島貞人, 金岡鍾局  
*高分子*, **57**, 633-639 (2008).
- R-2** Terminal Proteomics: N- and C-terminal analyses for high-fidelity identification of proteins using MS  
T. Nakazawa, M. Yamaguchi, T. Okamura, E. Ando, O. Nishimura, and S. Tsunasawa  
*Proteomics*, **8**, 673-685 (2008).
- R-3** Revisiting the molecular structure of collagen  
K. Okuyama  
*Connect. Tissue Research*, **49**, 1-12 (2008).
- R-4** 水溶液中における色素と両親媒性化合物との相互作用  
佐藤尚弘, 筒井健一郎  
*色材協会誌*, **81**, 442-448 (2008).

---

## Books

---

- B-1** Recent Advances in Base-Stabilized Living Cationic Polymerization: New Catalysts and Selective Synthesis of Stimuli-Responsive Polymers  
S. Kanaoka and S. Aoshima  
In *Chemistry, Physics, and Biology in Macromolecular Science*; T. Sato ed. Osaka University Press, Osaka, pp 41-52 (2008).
- B-2** Synthesis of Stimuli-Responsive Polymers by Living Polymerization: Poly(*N*-Isopropylacrylamide) and Poly(Vinyl Ethers)  
S. Kanaoka and S. Aoshima  
*Adv. Polym. Sci.* **210**, 169-208 (2008).
- B-3** Supramolecular polymeric Metal-Organic Architectures with Carboxylate-Containing Tripodal Ligands  
Q. Chu, G.-X. Liu, T. Okamura, W.-Y. Sun, and N. Ueyama  
In *Chemistry, Physics, and Biology in Macromolecular Science*; T. Sato ed. Osaka University Press, Osaka, pp 31-39 (2008).

- B-4** Viscoelastic Segments of Linear and Hyper-Branched Polymers  
T. Inoue  
In *Chemistry, Physics, and Biology in Macromolecular Science*; T. Sato ed.  
Osaka University Press, Osaka, pp 111-120 (2008).
- B-5** Preparation and Properties of Polyrotaxanes Formed by Cyclodextrins and Oligo(thiophene)s : Effect of Insulating Cyclodextrins  
Y. Takashima, K. Sakamoto, H. Yamaguchi, S. Kamitori, and A. Harada  
In *Chemistry, Physics, and Biology in Macromolecular Science*; T. Sato ed.  
Osaka University Press, Osaka, pp 13-29 (2008).
- B-6** シクロデキストリンナノチューブ  
原田 明  
シクロデキストリンの応用技術, 【ナノ超分子編】第 23 章, 寺尾啓二,  
小宮山真監修, シーエムシー出版 (2008).
- B-7** 有機機能性材料化学- 基本原理から応用原理まで  
原田 明, 樋口弘行 編著  
三共出版 (ISBN 978-4-7827-0557-5) (2008).
- B-8** 両親媒性高分子の水溶液中での集合体形成  
佐藤尚弘  
大垣一成ら編, 「みず学への誘い」, 大阪大学出版会, 大阪, pp. 210-  
218 (2008).

---

### Miscellaneous Publications

---

- M-1** 温度感受性リポソーム  
河野健司、青島貞人、石坂幸人、磯崎正史、野沢滋典  
特願 2008-120480 (2008).
- M-2** ポリエチルビニルエーテル誘導体及びその製造方法  
青島貞人、金岡鍾局、瀬野賢一  
特願 2008-49125 (2008).

- M-3** 感熱応答性 ABA トリブロックポリマーおよびそれを含有する水性塗料組成物  
藤井毅、青島貞人  
特願 2008-6377 (2008).
- M-4** 感熱応答性 ABA トリブロックポリマーおよびそれを含有する水性塗料組成物  
藤井毅、青島貞人  
特願 2008-6536 (2008).
- M-5** 7/2-Helical model for collagen - Evidence from native collagen and model peptides -  
K. Okuyama  
Recent Trends in Collagen, Diamond Jubilee Conference, 24-25 Jan. 2008, Central Leather Research Institute, Chennai, India, p.10-19.
- M-6** リビングアニオン重合法による高分子の重合反応制御機構はどこまでわかったか？  
佐藤尚弘  
化学, **63**, 68-69 (2008).

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 2008 (Web版)

---

平成 21 年 6 月 5 日発行

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

---