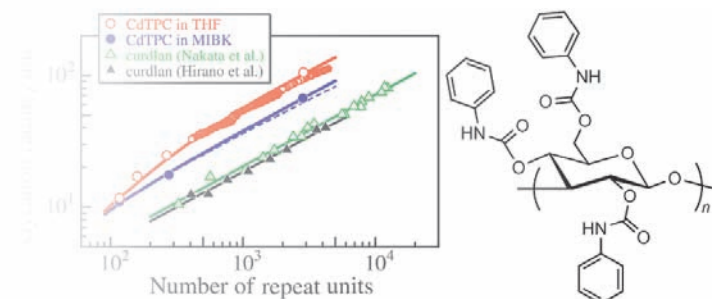
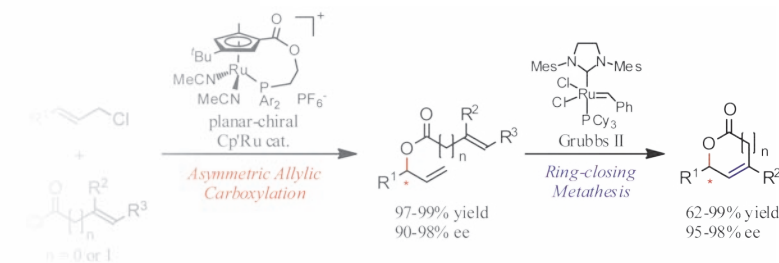
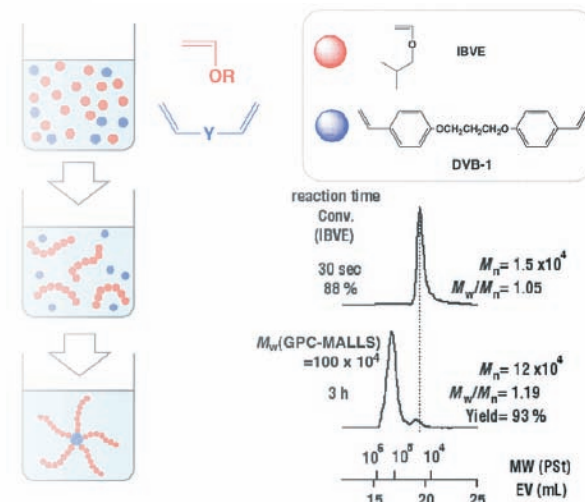
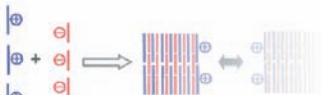
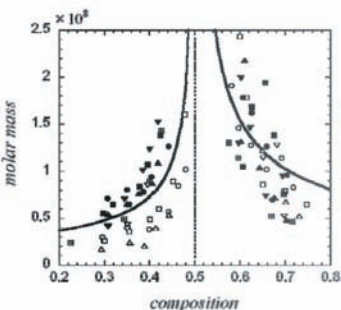
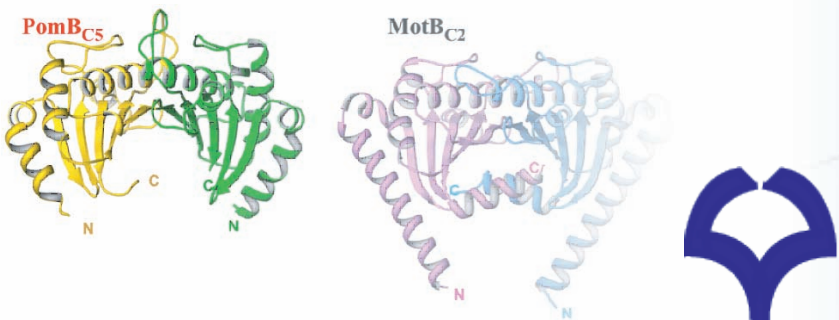
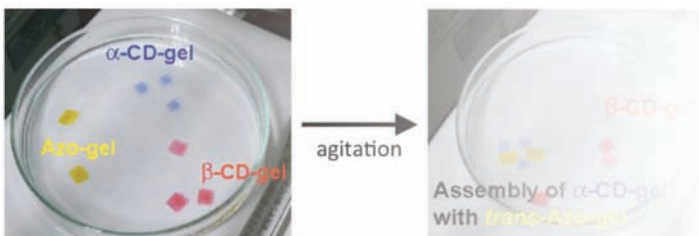
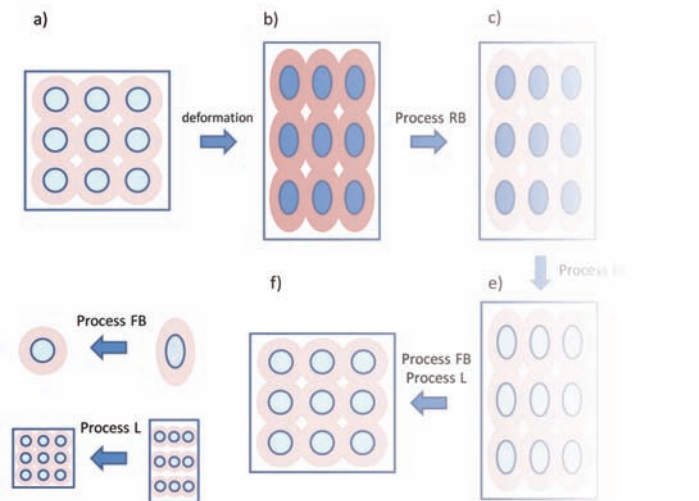


大阪大学 大学院理学研究科 高分子科学専攻

アニュアルレポート 2011

2011 Annual Report Department of Macromolecular Science, Graduate School of Science, Osaka University



アニュアルレポート 2011

大阪大学
大学院理学研究科
高分子科学専攻

目 次

巻頭言	1
高分子科学専攻の構成	2
研究活動概要	3
高分子合成化学研究室	4
高分子反応化学研究室	6
高分子物理化学研究室	8
高分子溶液学研究室	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	P1
Original Papers	P2
Review Articles	P10
Books	P10
Miscellaneous Publications	P12

巻頭言

大学における広報活動の重要性が指摘されてから、もうずいぶん時間が経ちます。大学は「象牙の塔」であるべきではなく、広く一般市民にその門戸を開き、大学で得られた研究成果は社会に向けて情報発信し、大学が持つ教育資源を一般市民や小中高校生へも提供すべきとの指摘です。現在の国立大学法人は、多くの資金を運営費交付金の形で税金によって助成されていますので、納税者への対価としての広報活動は当然であると主張されています。

私は、長い間専攻の広報委員を務めてきました。上で述べた時代の要請に答えるべく、自身でも高校生に対する大学一日体験入学のお世話、高校への出前講義、豊中市や大阪大学総合博物館主催のサイエンス・カフェでのコーディネーター、果ては小学生への高分子の実験指導までを行ってきましたし、また専攻の各構成員にも研究成果の社会への情報発信や一般市民・小中高校生への教育活動をお願いしてきました。このアニュアル・レポートも、その情報発信活動の一環です。

そのような活動を行う中で、しかしながら、少なからずジレンマを感じてきました。私自身が大学で教育を受けていた時代には、広報活動の重要性はまだ叫ばれていませんでした。その当時、大学の本分は学問を発展させることであると教えられてきましたので、上で述べたような広報活動をするよりも、もっと学問のことを考えるべきではないかというジレンマです。このアニュアル・レポートを作成するに当たって、各教員にはできるだけ一般の方にもわかるように書いてくださいとお願いしていますが、これをお読みいただいた方の中には、意味不明の専門用語がまだたくさんあるとお感じになられる方々が居られるのではないかと危惧しています。用語集や解説欄を設ければ、もっと読みやすくなるのではないかと思います。それがエスカレートすると上のジレンマを感じざるを得ません。

大学が象牙の塔であるべきというのはいまや時代錯誤です。しかしながら、象牙の塔を出て、町の雑踏の中に暮らし続けていては、学問をじっくりと考える余裕がなくなってしまうのもまた現実です。中庸・バランスが、やはり重要だと思います。そのバランスを保つためにも、このアニュアル・レポートに対しますご意見・ご感想をお寄せいただければ大変ありがたいと思っております。

(平成23年度高分子科学専攻広報委員 佐藤尚弘)

高分子科学専攻の構成（平成 23 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

○ 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 准教授 四方俊幸 講師 浦川 理

高分子溶液学研究室

助教 寺尾 憲

超分子科学研究室

教授 原田 明 准教授 山口浩靖 助教 高島義徳

○ 高分子凝集系科学大講座

高分子固体構造論研究室

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

○ 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 櫻井一正 助教 八木寿梓

蛋白質結晶学研究室

教授 栗栖源嗣 准教授 昆隆英 助教 田中秀明

超分子構造解析学研究室

教授 中川敦史 准教授 鈴木 守 助教 山下栄樹

○ 安全衛生管理部

環境安全化学研究室

教授 山本 仁 講師 富田賢吾

研究活動概要 (2011 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) 新規開始剤系
- (4) 刺激応答性ポリマー (5) 分解性交互共重合体 (6) ドミノ合成法

<平成23年度の主な研究活動概要>

これまで当研究室では、系統的にカチオン重合を検討し、リビング重合開始剤系の開拓や高感度刺激応答性高分子の合成等を行ってきた。今年度は、(1) スチレン系の新規リビング重合開始剤系の探索、(2) 新規合成手法による交互、星型、グラフトポリマー合成の検討、(3) 特異的な挙動を示す刺激応答性フィルム of 創製等を行った。

(1) 新規リビング重合開始剤系の開発と種々の刺激応答性ポリマーの精密合成

これまでのビニルエーテル (VE) の重合系に加え、スチレン (St) 類のリビング重合系への拡張を検討した。その結果、アルコキシ St のカチオン重合においては添加塩基存在下でもルイス酸の選択が重要で、VE と異なり FeCl_3 , GaCl_3 , AlCl_3 では重合制御が困難であったが、 SnCl_4 , ZnCl_2 , TiCl_4 ではリビング重合が進行するようになった。

側鎖に様々な置換基を有する VE の重合も検討し、例えば、ブロック、グラフト、星型などの形態を有する含フッ素ポリマーを選択的に合成し、その特異的なミセル化・ゲル化挙動を見出した。またアミノ基を有する抗菌性ポリマーの検討では、シーケンス制御がポリマーの性質に顕著な影響を与えることがわかり、ブロックコポリマーを用いると、生体には毒性を示さない選択的な抗菌性が発現することが示された。

(2) シーケンスや形態の制御された刺激応答性ポリマーの合成法の検討

リビングカチオン重合を用いて、ランダム、交互、ブロック、星型などのシーケンスで精密に連結する重合法を検討した。まず、アルデヒドと VE のカチオン交互共重合系において、様々な構造のアルデヒドを用いて反応機構を詳細に検討した。またその知見に基づき、植物由来の共役アルデヒドを用いた交互ポリマーを精密合成した。例えば、ミルテナールと VE から得られたポリマーは分子量分布が狭く副生成物がない交互型ポリマーであり、酸加水分解により低分子化合物まで選択的に分解された。

また、従来にないブロックや星型ポリマーの

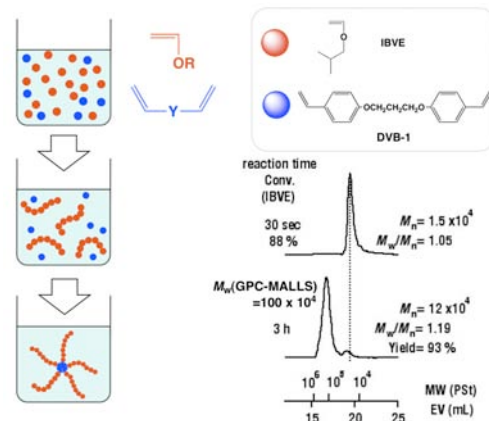


図 1. “ドミノ合成法” によるワンステップ星型ポリマー合成

合成法として、モノマー選択重合を利用した“ドミノ合成法”を開発した。図1に示すように、St類とVEの共重合においてモノマー選択重合が進行する開始剤・条件を見出し、これを利用してワンステップでブロックや星型ポリマーが選択合成できる手法を開拓した。一方、グラフトコポリマーの新規合成法として、リビング重合で合成したポリマーの側鎖アセタール基からグラフト鎖を伸張させる方法を見出した。高選択的な反応のためには2種類のルイス酸の使い分けが重要であり、その結果様々な枝を有するVE型グラフトポリマーの合成が可能となった。

(3) 刺激応答性“スマートフィルム”の創製

さまざまな温度応答パターンを示すスマートフィルムを創製するために、各種温度応答性モノマーとフィルム形成可能なモノマーとのブロック共重合を行った。その結果、温度応答性セグメントの種類を変えることにより、水・有機溶媒に対して昇温・降温による4種類の異なるパターンで応答性を示すフィルムや、複雑な応答パターンを示す温度応答性フィルムが新しく創製された。また、ポリマー構造やフィルム作成条件を変え、ミクロ相分離構造が表面刺激応答性に及ぼす影響を検討した。

<参考文献>

1. Shimomoto, H.; Fukami, D.; Kanaoka, S.; Aoshima, S. Fluorine-Containing Vinyl Ether Polymers, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 1174-1182; Fluorinated Vinyl Ether Homopolymers and Copolymers, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 2051-2058.
2. Oda, Y.; Kanaoka, S.; Sato, T.; Aoshima, S.; Kuroda, K. Block versus Random Amphiphilic Copolymers as Antibacterial Agents, *Biomacromolecules* **2011**, *12*, 3581-3591.
3. Oda, Y.; Tsujino, T.; Kanaoka, S. Aoshima, S. Effective Living Cationic Polymerization of Vinyl Ether with a Potential Chelating Function: Lewis Acid-Specific Polymerization Behaviors, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2012**, in press.
4. Ishido, Y.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S. New Degradable Alternating Copolymers from Naturally Occurring Aldehydes: Well-Controlled Cationic Copolymerization and Complete Degradation, *Macromolecules* **2012**, in press.
5. Shimomoto, H.; Fukami, D.; Irita, T.; Katsukawa, K.; Nagai, T.; Kanaoka, S.; Aoshima, S. Synthesis of Fluorine-Containing Star-Shaped Poly(vinyl ether)s via Arm-Linking Reactions in Living Cationic Polymerization, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2012**, *50*, 1547-1555.
6. Oda, Y.; Shibata, T.; Tsujimoto, H.; Kanaoka, S.; Aoshima, S. Highly Efficient Synthesis of Heteroarm Star-Shaped Polymers Using Polymer-Linking Reaction and Their Characteristic Stimuli-Responsive Behaviors, *Polym. J.* [Invited Paper] **2012**, in press.
7. 瀧下大貴, 辻本浩行, 金澤有紘, 金岡鐘局, 青島貞人 リビングカチオン重合による温度応答性フィルムの創製: 様々な応答パターンを有するスマートフィルム, *高分子論文集* **2012**, 印刷中.
8. Katagiri, K.; Imai, Y.; Koumoto, K.; Kaiden, T.; Kono, K.; Aoshima, S. Magneto-responsive On-Demand Release of Hybrid Liposomes Formed with Fe₃O₄ Nanoparticles and Thermosensitive Block Copolymers, *Small* **2011**, *7*, 1683-1689.

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)

<研究のキーワード>

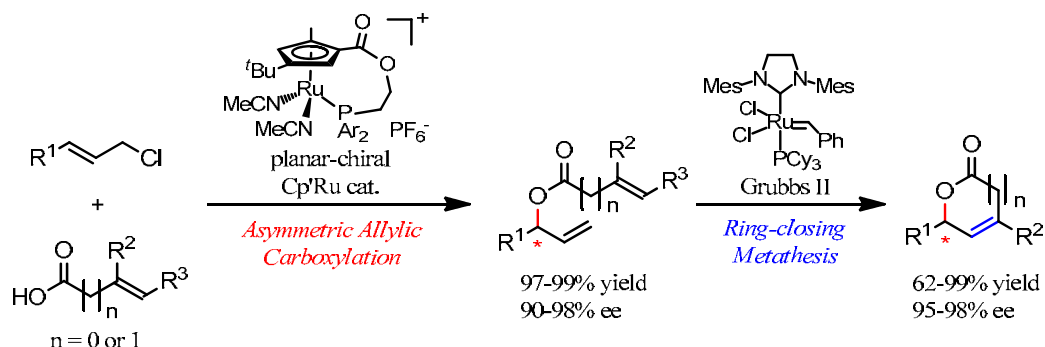
- (1) 高分子錯体 (2) 錯体触媒 (3) 不斉合成 (4) アセチリド錯体
(5) 金属蛋白質 (6) 酵素モデル (7) 水素結合

<平成 23 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、光学活性高分子への展開を指向した不斉触媒反応の開発、光学活性なポリイソシアニドの光学的性質、並びに金属酵素モデル錯体の合成と特性についての研究を中心に検討した。

面不斉金属錯体を触媒とする不斉アリル位カルボキシル化反応と閉環メタセシス反応を組み合わせた光学活性ラクトンの合成

我々は、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不斉アリル位置置換反応についての研究を行ってきた。最近、一置換塩化アリルと酸素求核剤との反応で、高位置及びエナンチオ選択的に光学活性な分岐型アリル化合物が生成することを報告している¹。光学活性な分岐型アリル化合物が有用なキラルビルディングブロックであることに着目し、オレフィンメタセシス反応による分子変換を検討した結果、不飽和カルボン酸塩の反応で得られる分岐型アリルエステルの閉環メタセシス反応で光学活性な 5 及び 6 員環ラクトンを簡便に合成できることを見出した²。

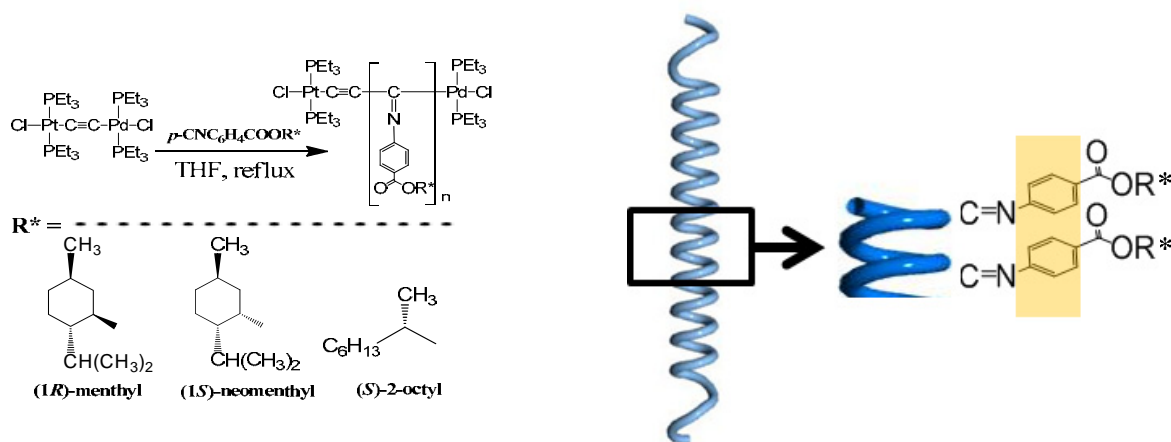


芳香環を側鎖に有するポリイソシアニドの発光特性

ポリイソシアニドは、溶液中でも安定に 4_1 らせん構造を保持し、ピッチがおよそ 4 Å であることから側鎖のスタッキングに適した構造だと考えられる。我々が独自に開発したパラジウム-白金複核アセチリド錯体を開始剤としたリビング重合により合成したポリイソシアニドは、CD スペクトルで主鎖イミノ基に由来するコットン効果が観測され、一方向巻きのらせん構造をとることが示されている。

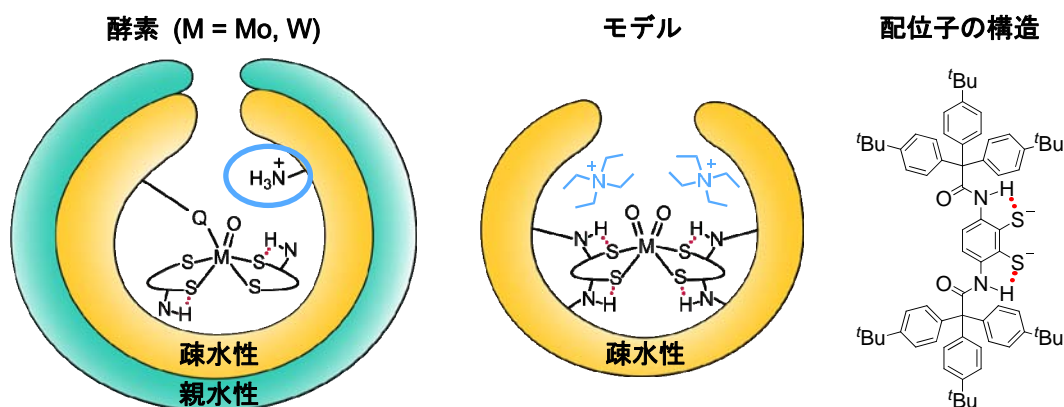
このポリマーの発光スペクトルを測定したところ、ベンゼン環のエキシマー由来と考えられる発光が確認された。発光の強度はベンゼン環由来のコットン効果の強度と相関があり、何れもポリマーの重合度とともに増大し 50 量体以上でほぼ一定となっ

た。この結果より、観測されたポリマーの発光は側鎖上のベンゼン環同士のスタッキングに由来することが示唆されるため、今後、発光スペクトルの利用が新たならせん高分子の評価方法として期待できる。



非常に嵩高い疎水基によって囲まれたモリブデン・タングステン酵素モデル錯体

モリブデン・タングステン酵素は、活性中心にモリブドプテリンという特異なジチオオレン配位子を有し、中心金属の4価と6価という二つの酸化状態を用いて基質の酸化還元反応を触媒している。このような金属酵素では、活性中心を疎水的環境下に置くことで、水素結合などの弱い相互作用が効率的に機能している。そこで我々は、酵素活性中心周辺の疎水的環境までを再現することを目的とし、非常に嵩高い疎水基をもつベンゼンジチオラート配位子を設計した。結晶として単離されたモデル錯体では、X線構造解析によって分極部分や対カチオンが疎水基に覆われた所期の構造をとっていることが分かった。これらの錯体は低極性溶媒にも可溶であり、¹H NMR スペクトルにより溶液中でも結晶状態に近い構造をとっていることが明らかとなった。また、低温では対カチオンと配位子との間に NOE 相関が見られ、溶液状態での弱い相互作用が観測可能であることが示された。



<参考文献>

1. Kanbayashi, N.; Onitsuka, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 5197-5199.
2. Takii, K.; Kanbayashi, N.; Onitsuka, K. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3872-3874.

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 (講師)

<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23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) **剛体粒子分散系の応力光学則** 高分子にひずみを与えると異方性が現れ、応力や複屈折が観測される。応力と複屈折は密接な関係にあり、例えば、ゴム状領域では、応力光学則 (stress-optical rule (SOR)) が成立する。こうした比例則並びにその比例係数である応力光学係数は、応力の微視的起源を示すものであり、こうした比例則が他の応力の発生機構においても成立するかどうかは、不均質系への流動光学的手法を展開する上で重要である。

分散系の応力光学則について検討するため、剛体粒子分散系のモデル系として、粒子径 10nm、濃度 50wt% のシリカ分散系について、動的複屈折と粘弾性の測定を行った。複素弾性率は、単一緩和とならず、二つの緩和成分で記述することができた。ひずみ光学係数 (複屈折) は、低周波数域では正となり、周波数の増加とともに符号の反転が観測された。弾性率とひずみ光学係数の関係は、二つの緩和成分からなる修正応力光学則で記述することができた。速い緩和成分は負の複屈折を示し、変形による粒子の分布に異方性に基づく機構に帰属できた。遅い成分は複屈折が正であるから、形態複屈折と考えられ、凝集した粒子の緩和モードであると考えられた。単一緩和を示す理想的な分散系の挙動は示さなかったが、それぞれの緩和モードについては、応力光学則が成立しているとみなせることが、初めて明らかとなった。したがって、理想的な分散系においても、応力光学則が成立することが強く示唆された¹⁾。

(2) **ブロック共重合体溶液の動的複屈折** ブロック共重合体は、選択溶媒中でミセルを形成し、ソフトな分散系のモデル系となる。さらに、この系はミセルが巨大格子を形成し、顕著な粘弾塑性を示すことも知られている。この系の応力発生・緩和機構を明らかにするために、動的複屈折と粘弾性の測定を行った。例としてスチレン-エチレンプロピレン共重合体 20% 溶液の結果を Figure 1 に示す。複屈折の周波数依存性は、符号の反転を含んだ複雑なものとなった。修正応力光学則を用いた解析の結果、4つの緩和モードが存在することが明らかとなった。これらの緩和モードの起源を Figure 2 に示す。応力光学係数の符号と大きさから、それぞれ緩和が速い順にミセルのコロナ鎖の配向緩和 (RB)、コア鎖の配向緩和 (RS)、ミセルの形態緩和 (FB)、格子の緩和 (L) に帰属することができた。

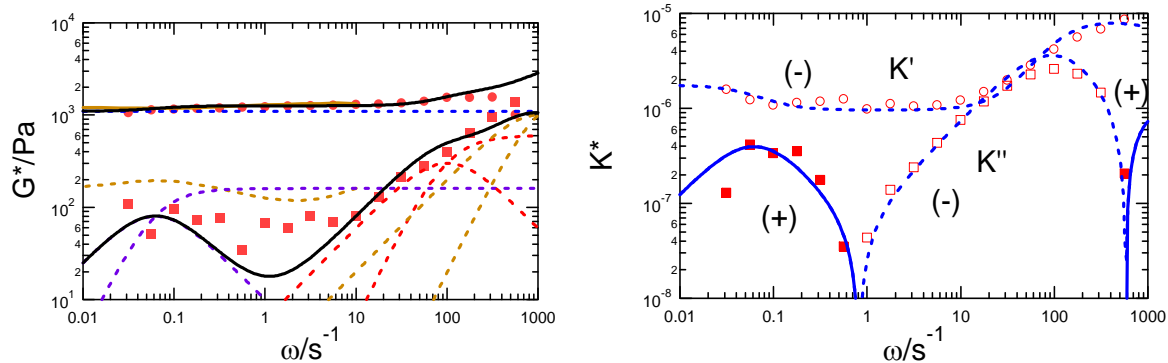


Figure 1. Frequency dependence of G^* and K^* for SB-C14(19.1) at $T = 30^\circ\text{C}$. Curves show the results of fitting with the four Maxwellian modes.

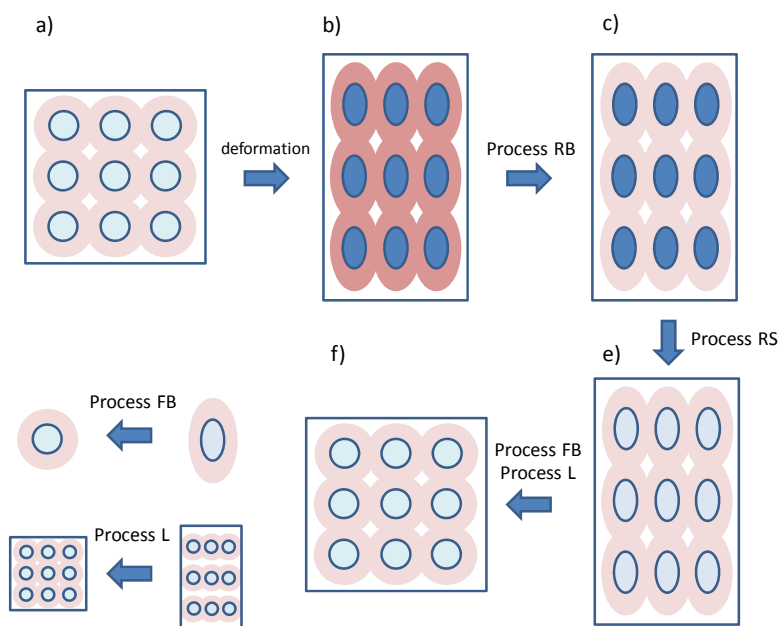


Figure 2. Schematic illustrations of relaxation processes in micellar lattice systems.

ミセルの形態緩和並びに格子の変形による複屈折を定量的に議論するために、Onuki-Doi による不均質系の複屈折の理論をひずみ誘起複屈折に拡張し、ミセルと格子の構造パラメーターから、ひずみ複屈折を定量的に予測する方法を示した²⁾。この系は、粒子分散系と類似した顕著な非線形粘弾性を示し、この特性はペイント、コスメチックスといった分野で重要である。流動光学的手法により分割した緩和モードについて、それぞれの非線形性を考慮すれば、系全体の非線形性の定量的な予想が可能となり³⁾、流動光学的手法による解析が有効であることが判明した。

<参考文献>

1. Kawai, Y.; Tamura, E.; Shikata, T.; Inoue, T., Silica. *J. Rheol. Soc. Japan.* **2012**, *40*, 79-81.
2. E. Tamura, Kawai, T. Inoue, H. Watanabe, *Macromolecules*, submitted.
3. E. Tamura, Kawai, T. Inoue, A. Matsushita, S. Okamoto, *Soft Matter*, in press.

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) カードラン誘導体 (2) アミロース誘導体 (3) 環状高分子
(4) 小角 X 線散乱 (5) 光散乱 (6) 剛直性

<平成23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。本年度は主に（1）置換基及び溶媒によって変化する多糖誘導体の形態と分子間相互作用（2）環状アミロース誘導体分子形態（3）多糖誘導体濃厚溶液の液晶性及びその構造（4）コラーゲンモデルペプチドと高分子電解質との相互作用について調べた。以下では（1）と（2）について紹介する。

置換基により変化するアミロースアルキルカルバメート誘導体の剛直らせん構造

以前我々は側鎖に極性基をもつアミローストリス(*n*-ブチルカルバメート) (ATBC) は比較的極性の低いテトラヒドロフラン (THF) 中で剛直らせん構造を形成するが、そのらせん構造を特徴づける繰り返し単位当たりの経路長 h は結晶中のアミロースやその誘導体類とは異なり 0.26 nm という値をとることを報告した。この剛直らせん構造の形成が置換基の違いによってどのように異なるのかについて調べるため、図1に化学構造を示すアミローストリス(エチルカルバメート) (ATEC) 及びアミローストリス(*n*-ヘキシルカルバメート) (ATHC) の溶液物性を様々な溶媒について調べ、ATBCと同様に、溶媒の極性の低下に伴って著しく剛直性が増加し、THF 中では剛直らせん構造をとることを見出した。ATHC について得られた h が ATBC に近かったのに対し、ATEC のそれは 0.35 nm とかなり長くなった。図1に示すようにアミロースの主鎖のらせんにはほかの原子が入りうるほどの隙間があると考えられるが、この隙間を側鎖を適切に包接することができるように主鎖のらせん構造が決まっていると推察される。

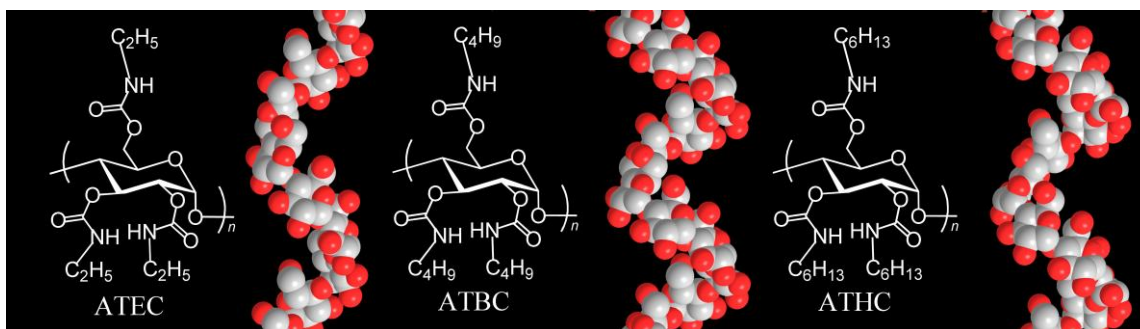


図1. ATEC、ATBC、ATHC の化学構造と h より推察される主鎖のらせん構造。

カードランのカルバメート誘導体の溶液物性

アミロース (α -1,4-グルカン) やセルロース (β -1,4-グルカン) のトリスフェニルカルバメート誘導体 (それぞれ ATPC、CTPC とする) は、THF や 1,4-ジオキサン中で分子内水素結合を形成するが、溶液中で先に述べたアミロースアルキルカルバメート誘導体ほど剛直な構造は取らない。これに対し、カードラン (β -1,3-グルカン) のトリスフェニルカルバメート誘導体(CdTPC)はジメチルスルホキシドや塩基性水溶液中におけるカードランよりもかなり大きな広がりを持ち、THF 中で ATBC に匹敵する剛直性を持つことを見出した。赤外吸収より分子内水素結合について調べたところ、アミロースやセルロースの誘導体に比べ、1つ1つの水素結合は弱い、ATPC や CTPC 比べ、2倍程度多くの分子内水素結合が存在することを見出した。

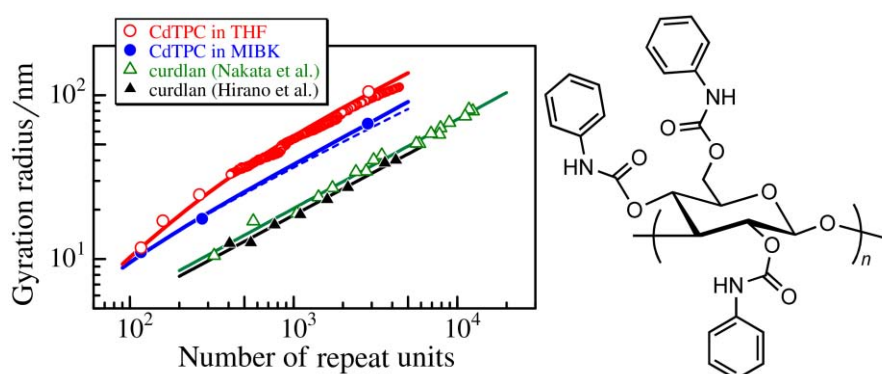


図2. カードランおよび CdTPC の回転半径の主鎖重合度依存性。

環状アミロース誘導体の溶液物性

アミロースに比べ ATPC が溶液中でかなり剛直であることを利用して、これまでほとんど合成例のない剛直性の高い環状高分子の創製を目指し、環状アミロース誘導体から直鎖と同様の方法で、重合度が 24-290 の環状 ATPC (cATPC)を調製した。小角 X 線散乱測定より得られた広がりが、直鎖と同様の剛直性パラメータをもつ環状みみず鎖の理論値によって再現され、剛直環状鎖が得られたことが裏付けられた。

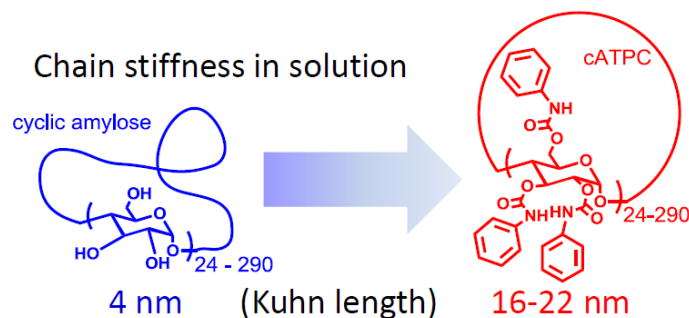


図3. 環状アミロース及び cATPC の剛直性パラメータ (Kuhn length) 。

<参考文献>

1. Terao, K.; Kanenaga, R.; Sato, T.; Mizuno, K.; Bächinger, H. P. *Macromolecules*, 45, 392-400 (2012).
2. Arakawa, S.; Terao, K.; Kitamura, S.; Sato, T. *Polym. Chem.*, 3, 472-478 (2012).

超分子科学研究室

<スタッフ> 原田明 (教授) 山口浩靖 (准教授) 高島義徳 (助教)

<研究のキーワード>

- (1) 超分子 (2) 分子認識 (3) シクロデキストリン
(4) 自己組織化 (5) 自己修復 (6) 刺激応答性

<平成 23 年度の主な研究活動概要>

当研究室では、分子が高分子をいかに認識するかについての研究を進めている。これまでにグルコースの環状分子であるシクロデキストリン (CD) が高分子の主鎖を認識し、擬ポリロタキサンを形成することを見出し、報告してきた。また、CD は高分子の側鎖を認識することを見出してきた。平成 23 年度は CD による高分子側鎖の認識について詳細に検討し、さらに分子認識を通して巨視的な自己組織化に成功し、さらに自己修復についても新たな知見を得た。

1. 分子認識による巨視的自己組織化

ホストポリマーとゲストポリマーの水溶液からヒドロゲルの生成や形成されたゲルが自己修復能を有することは、 β -CD だけを有するゲル (ホストゲル) とゲスト分子だけを有するゲル (ゲストゲル) を接触させれば、接着する可能性が有る。そこで、CD ゲルとアダマンタンを含むゲルとを別々に調製し、接触したところ接着した¹。さらに直鎖状のゲスト分子の場合には α -CD ゲルと結合し、枝分かれしたゲスト分子の場合には β -CD ゲルと選択的に結合した。分子レベルでの認識が、巨視的レベルで実現した初めての例である²。さらに β -CD ゲルは 1-Naphthyl ゲルより、2-Naphthyl ゲルと選択的に結合した³。

2. 分子認識により構築されたゲル集合体の光応答性

本研究では、光応答性を有するアゾベンゼン(Azo)と CD をそれぞれ導入したゲルを用いて、光照射でゲルを接着・解離させることができるシステムを開発した(図 1)。 α -CD ゲル、 β -CD ゲル、*trans*-Azo ゲルを水中にて同時に振とうすると、 α -CD ゲルが選択的に *trans*-Azo ゲルと接着した。 α -CD ゲルと *trans*-Azo ゲルの集合体に 365 nm の光を照射後振とうすると、Azo ゲルに接着していた α -CD ゲルが解離し、代わりに β -CD ゲルが Azo ゲルと選択的に接着することがわかった(図 2)。光照射でゲルの集積を On/Off 制御するとともに、接着する相手をスイッチできるシステムを開発することに成功した⁴。

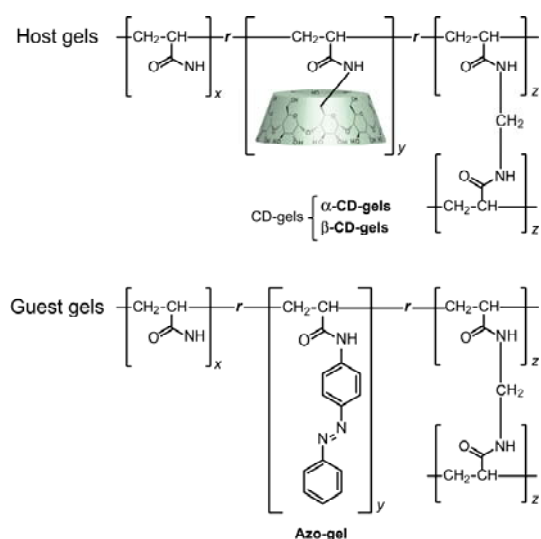


図 1. 光照射でゲルを接着・解離させるシステムにて用いた α -CD ゲル、 β -CD ゲル、*trans*-Azo ゲルの化学構造。

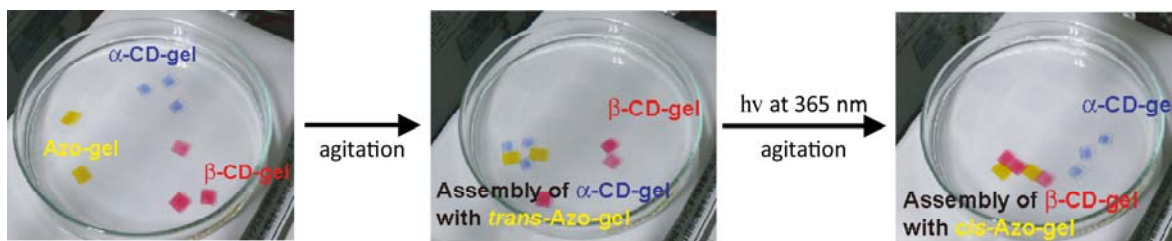


図2. Azo ゲルと α -CD ゲルまたは β -CD ゲルの光による接着と解離のスイッチング挙動。

3. 自己修復ゲル

β -CD を含むポリマーとフェロセンを含むポリマーからヒドロゲルを作製した。形成されたゲルは切断しても切断面を接触させることにより、速やかに修復された。これは切断面に存在する β -CD がフェロセンを取り込んだためである。さらに切断面を NaOCl のような酸化剤で塗布すると修復されなくなるが、表面を還元剤で処理すると再び修復されるようになることを見出した。このように酸化還元により自己修復を制御することが出来た⁵ (図3)。

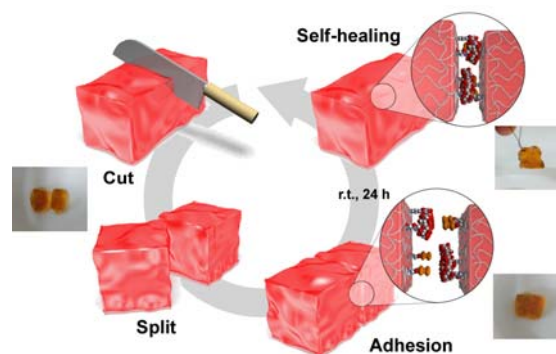


図3. ゲルの超分子ヒドロゲルの自己修復性. 切断面同士で再び接触させ静置したところ、切断面が消失と強度の回復を確認。

4. 分子クランプを備えた人工重合酵素の設計と合成

CD は酵素モデルとして広く研究が行われてきたが、高分子合成触媒として活躍したことは無かった。今回、高分子合成触媒として生体分子で観察されるような合成挙動を人工系への適応に成功した。我々は CD を用いて、固相中において環状エステルが重合する事を明らかとした。生成 Polymer は Polymer 鎖末端に CD が一つ修飾した Polymer を与えた。重合が進行するためには Poly-pseudo-rotaxane の形成が重要であり、反応場を保護する人工クランプ CD と触媒活性場となる β -CD から形成された CD Dimer を用いたところ、より効率的に環状エステルの重合が行えた⁶ (図4)。

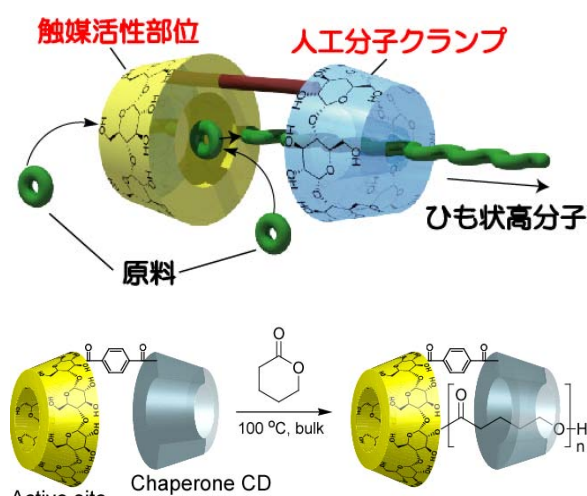


図4. 人工分子クランプを備えた超分子触媒と環状エステルの開環重合。

<参考文献>

1. Harada, A.; Kobayashi, R.; Takashima, Y.; Hashidzume, A.; Yamaguchi, H. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 34.
2. Yamaguchi, H.; Kobayashi, R.; Takashima, Y.; Hashidzume, A.; Harada, A. *Macromolecules* **2011**, *44*, 2395.
3. Zheng, Y.; Hashidzume, A.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A. *Langmuir* **2011**, *27*, 13790.
4. Yamaguchi, H.; Kobayashi, Y.; Kobayashi, R.; Takashima, Y.; Hashidzume, A.; Harada, A. *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 603
5. Nakahata, M.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A. *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 511.
6. Takashima, Y.; Osaki, M.; Ishimaru, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *33*, 7524.

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23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ベースにして生体高分子でできた分子機械の作動原理の研究を行っている。また、合成高分子と低分子の複合体構造と物性について主にX線回折と赤外分光法により研究している。

(1) 細菌べん毛モーター固定子ユニット蛋白質のペリプラズム領域の構造

べん毛モーターは固定子ユニットをイオンが流れると、トルクが発生する。固定子ユニットは作動中のモーターに出入りし、モーターへの組込みと同時にユニットの固定とイオン透過が起こる。ビブリオ菌べん毛モーターはNa⁺イオンで駆動し、固定子ユニット組込み・固定もNa濃度に依存する。そこで、ユニット固定に関わるビブリオ菌固定子蛋白質 PomB のペリプラズム領域の構造を 2.1Å 分解能で解析した。我々が以前に解析したサルモネラ菌固定子蛋白質 MotB¹との構造比較から、N末側αヘリックスの構造の違いがNa駆動型モーターに特有の集合・固定機構と関連すると考えられた。

(2) 輸送装置蛋白質間の相互作用

べん毛基部に存在するべん毛蛋白質輸送装置は9種類の蛋白質で構成される。輸送シャペロンと輸送装置の相互作用により、分泌輸送は細かく制御される。変異蛋白質を用いて相互作用を詳細に調べ、シャペロン FliT、FlgN が輸送装置蛋白質 FliI、FlhA の相互作用領域を同定した^{2,3}。

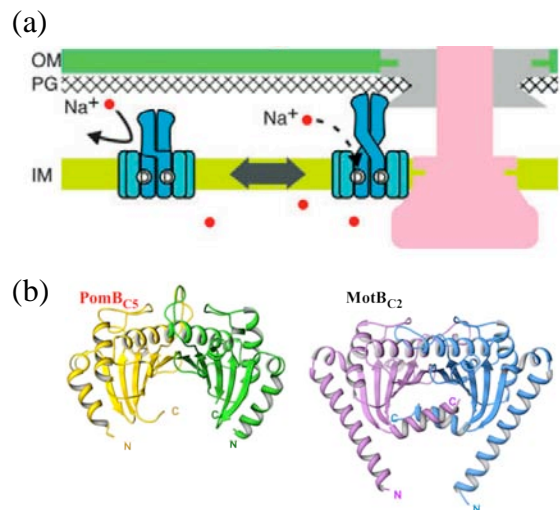


Fig.1 (a) Na濃度に依存したモーター固定子の集合モデル。(b) PomB(左)と MotB(右)のペリプラズム領域の構造。

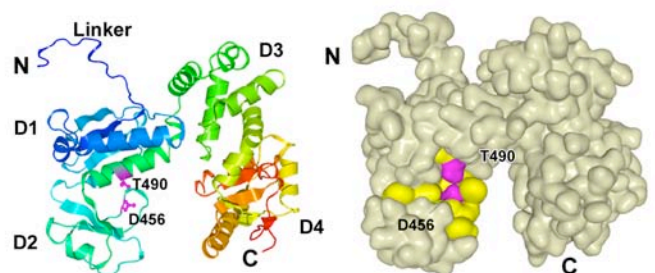


Fig.2 輸送ゲート蛋白質 FlhA 細胞質ドメインの構造。輸送シャペロン FlgN 欠損を相補する領域を紫色で示した。

(3) レジオネラ菌 IVB 型分泌装置蛋白質 DotI の構造

レジオネラ菌が感染する際に働く IVB 型蛋白質分泌装置のコア構成蛋白質のひとつである DotI と、その接合伝達系ホモログである TraM の構造を解析した。DotI/TraM は IVA 型分泌装置蛋白質 VirB8 と同様な構造をしていた。また、DotI は結晶中で 8 量体リングを形成していた。この構造は溶液中でも確かめられ、この 8 量体がコアの内膜側のゲート部分を構成していると考えられた。

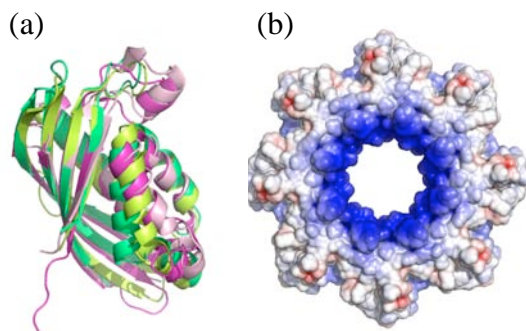


Fig.3 (a) DotI(緑), TraM(黄緑), VirB8(赤・桃)のリボン図。(b) DotI 8 量体の分子表面の静電ポテンシャル分布。

(4) 中性子散乱によるシンジオタクチックポリスチレン(sPS)とクラウンエーテル間の包接化合物形成の確認

可塑剤を用いて非晶領域の分子拡散性を向上させることで、sPS の結晶領域の空孔に 15-crown-5、18-crown-6 を導入した⁴が、X 線散乱ではその確証が得られていなかった。そこで宿主 sPS のみを全重水素化した試料の中性子散乱実験を行い、高分子シート間にクラウンエーテルが挿入された結晶構造の形成を確認した⁵。

(5) sPS とポリエチレングリコールオリゴマー間の包接化合物

sPS 結晶格子と $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ を繰返し単位とする化合物の親和性に着目して、長さの異なるポリエチレングリコール(PEG)オリゴマーの sPS 導入を系統的に試みたところ、分子量 1000 の PEG も sPS 結晶格子に導入できた⁶。

(6) コラーゲンモデルペプチドのアミノ酸置換が 3 重らせん構造に与える影響

(Pro-Pro-Gly)₉ のコラーゲンモデルペプチドの中央部分のプロリン 1 つを、アラニンまたはピペコリン酸に置換したモデルペプチドの結晶構造を解析した。その結果、3 重らせん構造と周辺の水分子に大きな変化は起きないが、側鎖コンフォメーションが様々になることが観察された。

<参考文献>

1. S. Kojima, et al., *Mol. Microbiol.*, **2009**, 73, 710-718
2. T. Minamino, M. Kinoshita, K. Imada and K. Namba, *Mol. Microbiol.* **2012** 83, 168-178.
3. T. Minamino, M. Kinoshita, N. Hara, S. Takeuchi, A. Hida, S. Koya, H. Glenwright, K. Imada P. D. Aldridge and K. Namba, *Mol. Microbiol.* **2012** 83, 775-788.
4. F. Kaneko, K. Sasaki, N. Kashihara and K. Okuyama. *Soft Mater*, **2011**, 9, 107
5. F. Kaneko, K. Sasaki, T. Kawaguchi, K. Ute, J. Hester, *Chem. Lett.*, **2012**, 41, 284.
6. F. Kaneko, K. Sasaki, *Macromol. Rapid Commun.*, **2011**, 32, 988.
7. K. Okuyama and T. Kawaguchi, *Koubunshi Ronbunshu*. **2010**, 67, 229.

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)

<研究のキーワード>

(1) ポリオンコンプレックス (2) 両親媒性高分子 (3) 交互共重合体 (4) ブロック共重合体 (5) 感熱応答性高分子

<平成23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23年度は、次の研究を行った：(1) ポリオンコンプレックスの形成機構；(2) 両親媒性交互共重合体のミセル化挙動；(3) 両親媒性ブロック共重合体の会合・相分離挙動；(4) 生体高分子の熱変性と再性；(5) 感熱応答性高分子における側鎖密度の効果。以下では、(1)と(5)の結果について紹介する。

水溶液中におけるポリオンコンプレックスの形成機構

水溶液中において、カチオン性高分子とアニオン性高分子が静電相互作用に基づく複合体を形成することは古くから知られている。このポリオンコンプレックスの優れた材料物性と特異的な相互作用のために、医用材料や高分子凝集剤など様々な分野に応用されている。また最近では、DNA やタンパク質と逆電荷を持つイオン性ブロック共重合体、あるいはアニオン性とカチオン性のブロック共重合体が形成するミセル状イオンコンプレックスを、遺伝子治療、タンパク質分離、ドラッグデリバリーシステムなどに利用する試みがあり、今後益々その応用が期待されている。

このポリオンコンプレックスに関しては応用研究が先行していて、基礎的な研究はいまだに十分ではない。たとえば、カチオン性高分子とアニオン性高分子の水溶液を混合して、コロイド状ポリオンコンプレックスが形成される詳細な機構について、まだ十分解明されていない。我々は、化学構造が最も単純なカチオン性とアニオン性の高分子として、ポリ(ビニルアミン)とポリ(アクリル酸)を選び、両高分子の希薄水溶液を混合した際に形成されるコロイド状ポリオンコンプレックスの組成をNMR法により、またその形状を光散乱法によって調べた。

形成されたポリ

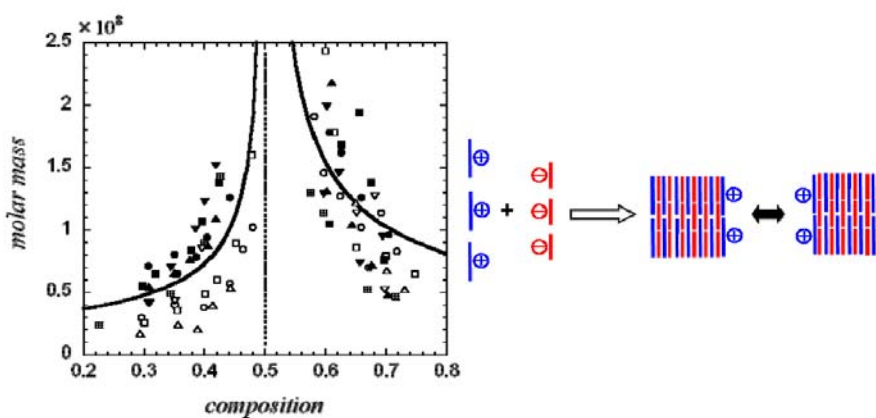


図1. ポリオンコンプレックスのモル質量のモノマー混合比依存性と形成機構の模式図

(ビニルアミン)とポリ(アクリル酸)のポリイオンコンプレックスは、両高分子の混合比に関わらず、モノマーモル比が 1 : 1 の化学量論的な複合体であった。電荷が中和された中性複合体は、水に対する溶解性が下がり会合する。ただし、モノマー混合比が 1 : 1 でないときには、過剰高分子電解質成分が中性複合体に吸着し、その過剰電荷の静電反発力により、ポリイオンコンプレックスコロイドが安定化される (図 1 の模式図参照)。図 1 の左に示すように、光散乱法で決定したポリイオンコンプレックスのモル質量は、モノマー混合比が 1 : 1 に近づくに従い増加している。模式図に示したポリイオンコンプレックスの形成機構から予想されるモル質量の混合比依存性は、得られた実験結果を半定量的に説明している。

感熱応答性高分子における側鎖密度の効果

近年、刺激応答性高分子が様々な分野で注目されている。中でもその水溶液が下限臨界溶液温度 (LCST) 型相図を持つポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド) (PNIPAM) は非常に多くの研究がなされており、曇点付近で協同的な脱水和が起こっていることが明らかとなっている。PNIPAM は、同一側鎖中に親水性のアミド基と弱い疎水性のイソプロピル基を有しており、PNIPAM 水溶液の相挙動では、アミド基とイソプロピル基の親水疎水バランスが重要であると考えられる。*N*-イソプロピルアミド側鎖をより高密度で高分子主鎖に導入した高分子の水溶液の相挙動を解明するため、本研究では、*N,N'*-ジイソプロピルフマルアミド

(DIPFAM) と NIPAM 共重合体 (図 2) の水溶液の相挙動を透過率測定、示差走査熱量 (DSC) 測定、赤外吸収 (IR) 測定によって調査した。

水溶液の相挙動を調査するために、 $x_D = 0, 0.06, 0.15$ の 3 つのポリマーを調製した。0.10 °C min⁻¹ で温度を昇温、あるいは降温させながら、1 wt % 水溶液の透過率測定を行い、透過率変化の変曲点から曇点と澄明点を決定した。図 3 から、曇点と澄明点は x_D の増加とともに低下することがわかる。DSC 測定および IR 測定の結果は、いずれのポリマーも曇点付近で脱水和、澄明点付近で再水和していることを示した。以上の結果より、*N*-イソプロピルアミド側鎖の密度を高くすると、相転移温度は低下する、すなわち高分子鎖への水和がより不安定になることが明らかとなった。

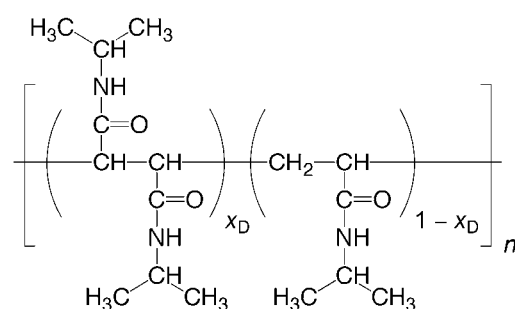


図 2. DIPFAM/NIPAM コポリマー

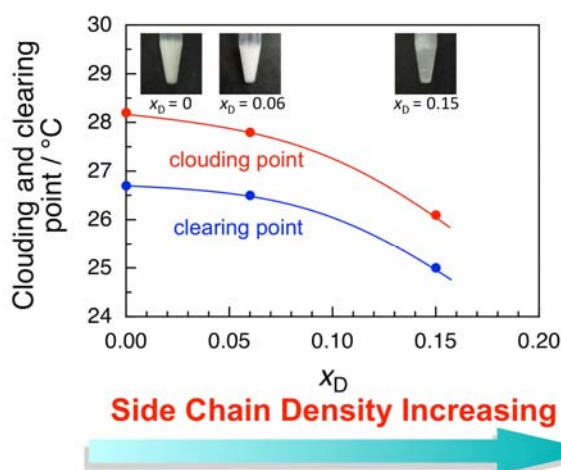


図 3. 曇点と澄明点の x_D 依存性

<参考文献>

1. Ueno, K.; Hitomi Ueno, H.; Sato, T. *Polym. J.* **2012**, *44*, 59-64.
2. Hashidzume, A.; Matsumoto, A.; Mori, T.; Shikata, T.; Sato, T. *Langmuir* **2012**, *28*, 5522-5526.

論文リスト (2011 年分)

Original Papers

- O-1** Fluorine-Containing Vinyl Ether Polymers: Living Cationic Polymerization in Fluorinated Solvents as New Media and Unique Solubility Characteristics in Organic Solvents
Shimomoto, H.; Fukami, D.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.
J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **2011**, *49*, 1174-1182.
- O-2** Fluorinated Vinyl Ether Homopolymers and Copolymers: Living Cationic Polymerization and Temperature-Induced Solubility Transitions in Various Organic Solvents Including Perfluoro Solvents
Shimomoto, H.; Fukami, D.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.
J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **2011**, *49*, 2051-2058.
- O-3** Magneto-responsive On-Demand Release of Hybrid Liposomes Formed with Fe₃O₄ Nanoparticles and Thermosensitive Block Copolymers
Katagiri, K.; Imai, Y.; Koumoto, K.; Kaiden, T.; Kono, K.; Aoshima, S.
Small **2011**, *7*, 1683-1689.
- O-4** Block versus Random Amphiphilic Copolymers as Antibacterial Agents
Oda, Y.; Kanaoka, S.; Sato, T.; Aoshima, S.; Kuroda, K.
Biomacromolecules **2011**, *12*, 3581-3591.
- O-5** Multi-Functional Liposomes Having Temperature-Triggered Release and Magnetic Resonance Imaging for Tumor-Specific Chemotherapy
Kono, K.; Nakashima, S.; Kokuryo, D.; Aoki, I.; Shimomoto, H.; Aoshima, S.; Maruyama, K.; Yuba, E.; Kojima, C.; Harada, A.; Ishizaka, Y.
Biomaterials **2011**, *32*, 1387-1395.
- O-6** Ruthenium-Catalyzed Regio- and Enantioselective Allylic Substitution with Water: Direct Synthesis of Chiral Allylic Alcohols
Kanbayashi, N.; Onitsuka, K.
Angew. Chem. Int. Ed. **2011**, *50*, 5197-5199.
- O-7** Latticelike Smectic Liquid Crystal Phase in a Rigid-Rod Helical Polyisocyanide with Mesogenic Pendants
Kajitani, T.; Onouchi, H.; Sakurai, S.; Nagai, K.; Okoshi, K.; Onitsuka, K.; Yashima, E.
J. Am. Chem. Soc. **2011**, *133*, 9156-9159.
- O-8** Porous zinc(II) frameworks with 5-(isonicotinamido)isophthalate: Syntheses, structures and properties
Chen, M.-S.; Chen, M.; Okamura, T.; Sun, W.-Y.; Ueyama, N.
Microporous Mesoporous Mater. **2011**, *139*, 25-30.

- O-9** Synthesis, structure and property of lanthanide-organic frameworks with pyridyl- and carboxylate-containing ligand
Chen, M.-S.; Fan, J.; Okamura, T.; Lv, G.-C.; Sun, W.-Y.
Inorg. Chim. Acta, **2011**, *366.*, 268-274.
- O-10** Reversible Single-Crystal-to-Single-Crystal Transformation and Highly Selective Adsorption Property of Three-Dimensional Cobalt(II) Frameworks
Su, Z.; Chen, M.; Okamura, T.; Chen, M.-S.; Chen, S.-S.; Sun, W.-Y.
Inorg. Chem. **2011**, *50*, 985-991.
- O-11** Three-dimensional 3d-4f heterometallic coordination polymers: syntheses, structures and properties
Chen, M.-S.; Zhao, Y.; Okamura, T.; Su, Z.; Sun, W.-Y.; Ueyama, N.
Supramol. Chem. **2011**, *23*, 117-124.
- O-12** Entangled Coordination Frameworks with 1,4-Di(1H-imidazol-4-yl)benzene
Chen, S.-S.; Lv, G.-C.; Fan, J.; Okamura, T.; Chen, M.; Sun, W.-Y.
Cryst. Growth Des., **2011**, *11*, 1082-1090.
- O-13** Syntheses, Characterization, and Properties of Three-Dimensional Pillared Frameworks with Entanglement
Su, Z.; Fan, J.; Chen, M.; Okamura, T.; Sun W.-Y.
Cryst. Growth Des., **2011**, *11*, 1159-1169.
- O-14** Single-crystal-to-single-crystal transformations and selective adsorption of porous copper(II) frameworks
Chen, M.-S.; Chen, M.; Takamizawa, S.; Okamura, T.; Fan, J.; Sun, W.-Y.
Chem. Commun. **2011**, *47*, 3787-3789.
- O-15** pH Dependent Structural Diversity of Metal Complexes with 5-(4H-1,2,4-Triazol-4-yl)benzene-1,3-dicarboxylic Acid
Chen, M.; Chen, S.-S.; Okamura, T.; Su, Z.; Chen, M.-S.; Zhao, Y.; Sun, W.-Y.; Ueyama, N.
Cryst. Growth Des. **2011**, *11*, 1901-1912.
- O-16** A series of silver(I)-lanthanide(III) heterometallic coordination polymers: syntheses, structures and photoluminescent properties
Chen, M.; Chen, M.-S.; Okamura, T.; Lv, M.-F.; Sun, W.-Y.; Ueyama, N.
CrystEngComm **2011**, *13*, 3801-3810.
- O-17** Novel Cobalt(II) Coordination Polymers Constructed from 3,3',4,4'-Oxydiphthalic Acid and N-Donor Ligands: Syntheses, Crystal Structures, and Magnetic Properties
Chu, Q.; Su, Z.; Fan, J.; Okamura, T.; Lv, G.-C.; Liu, G.-X.; Sun, W.-Y.; Ueyama, N.
Cryst. Growth Des. **2011**, *11*, 3885-3894.

- O-18** Evaluation of Global Conformation of Polydialkylsilane Using Correlation between Persistence Length and Excitonic Absorption
Chung, W.; Shibaguchi, H.; Terao, K.; Fujiki, M.; Naito, M.
Macromolecules, **2011**, *44*, 6568-6573.
- O-19** Dynamics of Polyisoprene-Poly(*p-tert*-butylstyrene) Diblock Copolymer in Disordered State
Chen, Q. A.; Matsumiya, Y.; Masubuchi, Y.; Watanabe, H.; Inoue, T.
Macromolecules **2011**, *44*, 1585-1602.
- O-20** Rheo-Optical Study on Dynamics of Bottlebrush-Like Polymacromonomer Consisting of Polystyrene
Iwawaki, H.; Inoue, T.; Nakamura, Y.
Macromolecules **2011**, *44*, 5414-5419.
- O-21** Dynamical coupling between stress and concentration fluctuations in a dynamically asymmetric polymer mixture, investigated by time-resolved small-angle neutron scattering combined with linear mechanical measurements
Koizumi, S.; Inoue, T.
Soft Matter **2011**, *7*, 9248-9258.
- O-22** On the Viscoelastic segment size of Cellulose
Maeda, A.; Inoue, T.
Journal of the Society of Rheology, Japan **2011**, *39*, 159-163.
- O-23** Dielectric and Viscoelastic Investigation of Segmental Dynamics of Polystyrene above Glass Transition Temperature: Cooperative Sequence Length and Relaxation Mode Distribution
Matsumiya, Y.; Uno, A.; Watanabe, H.; Inoue, T.; Urakawa, O.
Macromolecules **2011**, *44*, 4355-4365.
- O-24** Viscoelastic Behavior of the Polymerized Ionic Liquid Poly(1-ethyl-3-vinylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonylimide))
Nakamura, K.; Saiwaki, T.; Fukao, K.; Inoue, T.
Macromolecules **2011**, *44*, 7719-7726.
- O-25** Cooperative Dynamics in Polystyrene and Low-Mass Molecule Mixtures
Nobukawa, S.; Urakawa, O.; Shikata, T.; Inoue, T.
Macromolecules **2011**, *44*, 8324-8332.
- O-26** Entanglement Dynamics in Miscible Polyisoprene/Poly(*p-tert*-butylstyrene) Blends
Watanabe, H.; Chen, Q. A.; Kawasaki, Y.; Matsumiya, Y.; Inoue, T.; Urakawa, O.

Macromolecules **2011**, *44*, 1570-1584.

- O-27** Dimeric Molecular Association of Dimethyl Sulfoxide in Solutions of Nonpolar Liquids
Shikata, T.; Sugimoto N.
The Journal of Physical Chemistry A, **2011**, *116*, 990-999.
- O-28** Reconsideration of the Anomalous Dielectric Behavior of Dimethyl Sulfoxide in the Pure Liquid State
Shikata, T.; Sugimoto N.
Physical Chemistry Chemical Physics, **2011**, *13*, 16542-16547.
- O-29** Rheo-SANS Studies on Shear-thickening/thinning in Aqueous Rodlike Micellar Solutions
Takeda, M.; Kusano, T.; Matsunaga, T.; Endo, H.; Shibayama, M.; Shikata, T.
Langmuir, **2011**, *27*, 1731-1738.
- O-30** Macroscopic Self-Assembly through Molecular Recognition
Harada, A.; Kobayashi, R.; Takashima, Y.; Hashidzume, A.; Yamaguchi, H.
Nature Chem. **2011**, *3*, 34-37.
- O-31** Redox-responsive self-healing materials formed from host—guest polymers
Nakahata, M.; Takashima, Y.; Yamaguchi H.; Harada, A.
Nature Communications **2011**, *2*, 511.
- O-32** Artificial Molecular Clamp: A Novel Device for Synthetic Polymerases
Takashima, Y.; Osaki, M.; Ishimaru, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A.
Angew. Chem. Int. Ed. **2011**, *33*, 7524-7528.
- O-33** Macroscopic Observations of Molecular Recognition: Discrimination of the Substituted Position on the Naphthyl Group by Polyacrylamide Gel Modified with β -Cyclodextrin
Zheng, Y.; Hashidzume, A.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A.
Langmuir **2011**, *27*, 13790-13795.
- O-34** Recognition of polymer side chains by cyclodextrins
Hashidzume, A.; Harada, A.
Polym. Chem. **2011**, *2*, 2146-2154.
- O-35** Photoresponsive Formation of Pseudo[2]rotaxane with Cyclodextrin derivatives
Wang, Z.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A.
Org. Lett. **2011**, *13*, 4356-4359.

- O-36** Selective Photoinduced Energy Transfer from a Thiophene Rotaxane to Acceptor
Sakamoto, K.; Takashima, Y.; Hamada, N.; Ichida, H.; Yamaguchi, H.; Yamamoto, H.; Harada, A.
Org. Lett. **2011**, *13*, 672-675.
- O-37** Self-Assembly of Gels through Molecular Recognition of Cyclodextrins: Shape Selectivity for Linear and Cyclic Guest Molecules
Yamaguchi, H.; Kobayashi, R.; Takashima, Y.; Hashidzume, A.; Harada, A.
Macromolecules **2011**, *44*, 2395-2399.
- O-38** Macromolecular Recognition: Discrimination between Human and Bovine Serum Albumins by Cyclodextrins
Oi, W.; Isobe, M.; Hashidzume, A.; Harada, A.
Macromol. Rapid Commun. **2011**, *32*, 501-505.
- O-39** Double Threaded Dimer and Supramolecular Oligomer Formed by Stilbene Modified Cyclodextrin – Effect of Acyl Migration and Photo Stimuli
Kanaya, A.; Takashima, Y.; Harada, A.
J. Org. Chem. **2011**, *76*, 492-499.
- O-40** Macromolecular Recognition by Cyclodextrins. Interaction of Cyclodextrins with Poly(N-acryloyl-amino acids)
Oi, W.; Hashidzume, A.; Harada, A.
Polymer **2011**, *52*, 746-751.
- O-41** Photochemically-controlled Supramolecular Curdlan/Single-Walled Carbon Nanotube Composite Gel: Preparation of Molecular Distaff by Cyclodextrin Modified Curdlan and Phase Transition Control
Tamesue, S.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Shinkai, S.; Harada, A.
Eur. J. Org. Chem. **2011**, 2801-2806.
- O-42** Specific Biosensing with Supramolecular Complexes of Antibodies
Yamaguchi, H.; Harada, A.
Chem. Sens. **2011**, *27*, 8-14.
- O-43** Photoregulated Switching of the Recognition Site of α -Cyclodextrin in a Side Chain Polyrotaxane Bearing Two Recognition Sites Linked with Oligo(ethylene glycol)
Hu, J.; Hashidzume, A.; Harada, A.
Macromol. Chem. Phys. **2011**, *212*, 1032-1038.
- O-44** Complex Formation of Cyclodextrins with a Dumbbell Molecule Bearing Two Ferrocene Moieties at the Ends
Yamamoto, T.; Oi, W.; Hashidzume, A.; Harada, A.

Bull. Chem. Soc. Jpn. **2011**, *84*, 918-925.

- O-45** Supramolecular Spherical β -Cyclodextrin₃₂-Dendrimer: Inclusion Property and Supramolecular Structure
Takashima, Y.; Oka, T.; Yoshida, S.; Yamaguchi, H.; Harada, A.
Chem. Lett. **2011**, *40*, 742-743.
- O-46** pH Responsive [2] Rotaxanes with 6-Modified- α -Cyclodextrins
Omori, K.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A.
Chem. Lett. **2011**, *40*, 758-759.
- O-47** A Chemically-Controlled Supramolecular Protein Polymer Formed by a Myoglobin-Based Self-Assembly System
Oohora, K.; Onoda, A.; Kitagishi, H.; Yamaguchi, H.; Harada, A.; Hayashi, T.
Chem. Sci. **2011**, *2*, 1033-1038.
- O-48** Common Architecture between the Flagellar Type III Protein Export Apparatus and F- and V-type ATPases
Ibuki, T.; Imada, K.; Minamino, T.; Kato, T.; Miyata, T.; Namba, K.
Nat. Struct. Mol. Biol., **2011**, *18*, 277-282.
- O-49** Genetic Analysis of the Bacteria Hook-Capping Protein FlgD Responsible for Hook Assembly
Moriya, N.; Minamino, T.; Imada, K.; Namba, K.
Microbiology, **2011**, *157*, 1354-1362.
- O-50** Structural insight into the Rotational Switching Mechanism of the Bacterial Flagellar Motor
Minamino, T.; Imada, K.; Kinoshita, M.; Nakamura, S.; Morimoto, Y. V.; Namba, K.
PLoS Biol., **2011**, *9*: e1000616.
- O-51** Ligand Specificity Determined by Differentially Arranged Common Ligand-Binding Residues in the Bacterial Amino Acid Chemoreceptors Tsr and Tar
Tajima H.; Imada K.; Sakuma M.; Hattori F, Nara T.; Kamo N.; Homma M.; Kawagishi, I.
J. Biol. Chem., **2011**, *286*, 42200-42210.
- O-52** Temperature Dependence of Structure and Dynamic Properties of Oleic Acid γ and α Phases Studied by FTIR Spectroscopy
Pi, F.; Kaneko, K.; Shinzawa, H.; Suzuki, M.; Iwahashi, M.; Ozaki, Y.
Bull. Chem. Soc. Jpn., **2011**, *84*, 403-412.
- O-53** Solid-State Low Temperature/Middle Temperature Phase Transition of

- Linoleic Acid Studied by FTIR Spectroscopy
Pi, F.; Kaneko, F.; Iwahashi, M.; Suzuki, M.; Ozaki, Y.
J. Chem. Phys. B., **2011**, *115*, 6289-6295.
- O-54** Complexation of Syndiotactic Polystyrene with Crown Ethers: 12-Crown-4, 15-Crown-5 and 18-Crown-6
Kaneko, F.; Sasaki, K.; Kashiwara, N.; Okuyama, K.
Soft Mater., **2011**, *9*, 107-123.
- O-55** Crystalline Complex of Syndiotactic Polystyrene with Poly(ethylene Glycol) Dimethyl Ethers
Kaneko, F.; Sasaki, K.
Macromol. Rapid Commun., **2011**, *32*, 988-993.
- O-56** Effect of Polyelectrolyte Function on Helical Structures of Optically Active Poly(phenylacetylene) Derivatives Bearing Basic or Acidic Functional Pendant Groups
Maeda, K.; Muto, M.; Sato, T.; Yashima, E.
Macromolecules, **2011**, *44*, 8343-8349..
- O-57** Double Screw-Sense Inversions of Helical Chiral-Achiral Random Copolymers of Fluorene Derivatives in Phase Separating Solutions
Sanada, Y.; Terao, K.; Sato, T.
Polym. J., **2011**, *43*, 832-837.
- O-58** Unicore-Multicore Transition of the Micelle Formed by an Amphiphilic Alternating Copolymer in Aqueous Media by Changing Molecular Weight
Ueda, M.; Hashidzume, A.; Sato, T.
Macromolecules, **2011**, *44*, 2970-2977.
- O-59** NMR and fluorescence studies of the self-association behavior of an amphiphilic polyanion bearing hydrocarbon and fluorocarbon hydrophobes
Hashidzume, A.; Matsuda, K.; Sato, T.; Morishima, Y.
Polymer **2011**, *52*, 1546-1553.
- O-60** Frontal Analysis Continuous Capillary Electrophoresis Study on the Interaction of an Amphiphilic Alternating Copolymer with Triton X-100
Hashidzume, A.; Shimomachi, T.; Sato, T.
Int. J. Anal. Chem. **2011**, Article ID 617981.
- O-61** ヘテロポリ酸によるビニルエーテルの不均一リビングカチオン重合
金岡鐘局, 松尾陽祐, 青島貞人
高分子論文集 **2011**, *68*, 176-181.
- O-62** ルイス酸/アセチルアセトン開始剤系によるビニルエーテルのリビ

ゲカチオン重合：アセチルアセトンのプロトン源および配位子としての役割

金岡鐘局, 中山信一, 青島貞人
高分子論文集 **2011**, 68, 349-351.

- O-63** β -メチルスチレン類のカチオン重合
安岡幸作, 金岡鐘局, 青島貞人
高分子論文集 **2011**, 68, 517-519.
- O-64** 1-stearoylamino-3,5-bis(2-ethylhexylaminocarbonyl)benzene が非極性有機溶媒中で形成する水素結合性超分子ポリマーの構造とダイナミックス
四方俊幸, 来間祐一
日本レオロジー学会誌, **2011**, 39, 119-125.
- O-65** ポリ酢酸ビニル/ポリメチルグリシジルエーテル混合系の相溶性とダイナミックス
清水梓, 浦川理, 井上正志
材料, **2011**, 60, 19-23.
- O-66** 目で見える自己組織化—ナノの世界からマクロの世界へ—
原田明
現代化学 **2011**, 483, 27-30.
- O-67** 高分子認識：マクロモレキュラーレコグニション
原田明
高分子 **2011**, 60, 15-16.
- O-68** 光刺激応答性超分子マテリアル —ホスト-ゲスト相互作用を利用したヒドロゲルのゾルゲルスイッチング—
為末真吾・高島義徳・山口浩靖・新海征治・原田明
高分子論文集 **2011**, 68, 669-678.
- O-69** シクロデキストリンによる高分子の認識とその応用
原田明
化学工業 **2011**, 62, 75-78.
- O-70** 刺激応答性超分子マテリアルの構築とその性質
高島義徳・原田明
化学工業 **2011**, 62, 903-909.
- O-71** 環状ホスト分子の付与と超分子形成, 工業用炭素材料, ナノカーボン

材料の表面処理 -ノウハウ-
生越友樹・山岸忠明・原田明
炭素表面処理 **2011**, 96-100.

Review Articles

- R-1** Vibrational spectroscopic study on the polytypism of n-alkanes and fatty acids
Kaneko, F.; Kubota, H.
Curr. Opin. Colloid Interface Sci., **2011**, *16*, 367-373.
- R-2** リビングカチオン重合 3.
金岡鐘局, 青島貞人
日本ゴム協会誌, **2011**, *84*, 287-293.

Books

- B-1** Conformational Switching Between Acids and Their Anions by Hydrogen Bonding
Okamura, T.; Yamamoto, H.; Ueyama, N.
Hydrogen Bonding and Transfer in the Excited State, Han, K.-L.; Zhao, G.-J., Eds., John Wiley & Sons Ltd., Chichester, **2011**, *2*, 609-626.
- B-2** Sensor Development Using Existing Scaffolds
Yamaguchi, H.; Ogoshi, T.; Harada, A.
In "*Chemosensors: Principles, Strategies, and Applications*" Ed. by Wang, B.; Anslyn, E. V., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, N. J., **2011**, 211-228.
- B-3** Cyclodextrin-Based Supramolecular Polymers
Harada, A.; Takashima, Y.
In "*Supramolecular Polymer Chemistry*" Ed. by Harada, A., Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2011**, 29-50.
- B-4** Antibody Dendrimers and DNA Catenanes
Yamaguchi, H.; Harada, A.
In "*Supramolecular Polymer Chemistry*" Ed. by Harada, A., Wiley-VCH,

Weinhein, Germany, **2011**, 127-150.

- B-5** Stimuli-Responsive Systems
Hashidzume, A.; Harada, A.
In “*Supramolecular Polymer Chemistry*” Ed. by Harada, A., Wiley-VCH,
Weinhein, Germany, **2011**, 231-268.
- B-6** 赤外吸収スペクトル
金子文俊
千原秀昭監修，徂徠道夫，中澤康浩編，*物理化学実験法（第5版）*，東京化学同人，**2011**，6-13.
- B-7** X線回折
川口辰也
千原秀昭監修，徂徠道夫，中澤康浩編，*物理化学実験法（第5版）*，東京化学同人，**2011**，33-39.
- B-8** 誘電率
浦川理
千原秀昭監修，徂徠道夫，中澤康浩編，*物理化学実験法（第5版）*，東京化学同人，**2011**，54-65.
- B-9** 表面圧
橋爪章仁
千原秀昭監修，徂徠道夫，中澤康浩編，*物理化学実験法（第5版）*，東京化学同人，**2011**，161-167.
- B-10** 液体および固体の密度
金子文俊
千原秀昭監修，徂徠道夫，中澤康浩編，*物理化学実験法（第5版）*，東京化学同人，**2011**，179-188.
- B-11** 拡散係数
寺尾憲
千原秀昭監修，徂徠道夫，中澤康浩編，*物理化学実験法（第5版）*，東京化学同人，**2011**，197-202.
- B-12** 粘性率
寺尾憲
千原秀昭監修，徂徠道夫，中澤康浩編，*物理化学実験法（第5版）*，東京化学同人，**2011**，208-215.

- B-13** ゴム弾性
四方俊幸
千原秀昭監修，徂徠道夫，中澤康浩編，*物理化学実験法（第5版）*，東京化学同人，2011，216-222.
- B-14** 恒温槽
佐藤尚弘
千原秀昭監修，徂徠道夫，中澤康浩編，*物理化学実験法（第5版）*，東京化学同人，2011，301-303.
- B-15** 接着剤の種類と特徴
橋爪章仁
千原秀昭監修，徂徠道夫，中澤康浩編，*物理化学実験法（第5版）*，東京化学同人，2011，334-335.
- B-16** 屈曲性高分子と剛直性高分子
佐藤尚弘
高分子学会編，*基礎高分子科学演習編*，東京化学同人，2011，41-45.
- B-17** 高分子鎖からの光散乱，高分子鎖の溶液中での流体力学的性質，分子量測定法
寺尾憲
高分子学会編，*基礎高分子科学演習編*，東京化学同人，2011，56-67.
- B-18** 自己修復(キズ復元)材料の最新技術，メーカー採用のトレンド
原田明・高島義徳
技術情報協会，2011.

Miscellaneous Publications

- M-1** Novel Well-Defined Fluorine-Containing Polymers via Living Cationic Polymerization
Shimomoto, H.; Fukami, D.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.
高分子 (Hot Topics), 2011, 60, 795.

- M-2** Process for producing polyisobutene vinyl ether block copolymers
Hirosue, M.; Tock, C.; Janssen, N.; Hanefeld, P.; Aoshima, S.; Kanaoka, S.; Shimomoto, H.
PF72183/AB.
- M-3** オレフィン系重合体の製造方法、及びオレフィン系重合体
以倉聖, 三宅弘人, 青島貞人, 金岡鐘局, 木村円
特願 2011-104691.
- M-4** ホスホン酸ポリマーとその製造方法および燃料電池用電解質膜
中澤哲, 青島貞人, 金岡鐘局, 下元浩晃
特願 2011-246292
- M-5** 遷移金属錯体を利用した精密高分子合成
鬼塚清孝
生産と技術 **2011**, 63, 79-82.
- M-6** 8族遷移金属によるアリル位置換反応
鬼塚清孝
Organometallic News **2011**, 71-76.
- M-7** レオロジー測定による高分子間会合体の検出
浦川理
高分子, **2011**, 60, 191-192.
- M-8** 旅費支援課題報告: Neutron Powder Diffraction Study on Crystalline Polymer
Containing Crown Ethers as Guests
金子文俊
波紋, **2011**, 21, 251.

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 2011

平成 24 年 6 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
