

アニュアルレポート 2009

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	25
Books	26
Miscellaneous Publications	26

巻頭言

新しい学問研究の流れを予見することは容易でない。大きな新研究には、発想の転換、breakthroughが必要である。それには、探しものをしているときに、探しているものとは別の価値あるものを見つける能力・才能が必要である。探してはいない価値あるものは、予見不可能である。したがって、新しい流れを予見することは容易でない。知の世界では、名匠の下に若き才能が集まると言われる。先達の適度な感化と刺激を受けながら、よい研究の背景と本質を学ぶ。この結果、新しい価値あるものを見つけ出す能力が増す。同様に、科学史から学ぶことも多い。温故知新は研究プランの策定に役立つ。

大阪大学理学部に我が国で初めての高分子学科が設立されたのは、昭和 34 年のことである。高分子学科誕生には、個人と財界からの寄付によって昭和 10 年理学部内に設立された財団法人繊維科学研究所（現財団法人高分子研究所）の存在が大きな役割を演じた。奇しくも、昭和 10 年は英国ケンブリッジで開催された国際会議において、Staudinger の高分子説が世界の学者に認知された年、すなわち世に言われる高分子論争が終焉した年であった。こうした歴史を背景に、平成 21 年 11 月 27 日に、高分子学科創立 50 周年、高分子研（繊維研）創立 75 周年の記念事業を、12 月 12～13 日に OUMS'09 を開催した。少しでも、若い世代への感化となったことを願う。

高分子科学専攻にとっては節目となる平成 21 年であったが、政治的にも大きな変化があった。民主党政権が誕生し、スパコンなど巨大プロジェクトが「仕分け」の俎上に乗った。学内的には国際化拠点整備事業（グローバル 30）のプログラムが採択され、現在の留学生 10 万人時代から、30 万人時代へと舵が切られた。こうした時代の流れは、我々が学問をする環境として求めてきたものであるか、あるいはそうではないのかもしれないが、そこに別の価値あるものを見つける必要がある。留学生と切磋琢磨する環境で、新しい高分子科学の芽が息吹くことを期待したい。

（平成 21 年度専攻長 井上正志）

高分子科学専攻の構成（平成 21 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

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 講師 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 講師 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 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 講師 富田賢吾

研究活動概要 (2009 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）

<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) 分解性交互共重合体 (6) 刺激応答性ポリマー

<平成21年度の主な研究活動概要>

当研究室ではこれまで、リビングカチオン重合を詳細に検討し、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) ハロゲン化金属や金属酸化物を用いて新しいリビング重合開始剤系の検討、(2) 分子量分布の狭い分解性交互共重合体や花型ポリマーの合成、(3) 水中で UCST 型相分離を示すポリマーなどいくつかの新しい刺激応答性ポリマーの合成を行った。

(1) まず、開始種としてアルコールを用いた新しいリビングカチオン重合系を検討した。親酸素性の大きな中心金属を有するハロゲン化金属を用いた場合、系中での交換反応により HCl 開始種が生成し、炭素-塩素結合を生長末端とするリビング重合が進行した。さらに $ZrCl_4$ などのルイス酸では、炭素-塩素末端とアセタール末端の両方を活性種とする、図1に示すように従来ない機構でリビング重合が進行することがわかった。また、ピロールを用いて鎖増殖型制御重合を可能にした。

一方、金属酸化物を不均一系触媒として用いたリビングカチオン重合では、これまでに見いだした $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ だけでなく他のタイプの酸化鉄 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4) や他の金属酸化物 (Ga_2O_3 , In_2O_3 など) も重合触媒として有効であった。

(2) ベンズアルデヒド類はこれまで、カチオン重合にはほとんど使用されなかったモノマーであるが、開始剤や重合条件を詳細に検討しビニルエーテル類と共重合すると、制御された重合が進行するようになり分子量分布の狭い交互共重合体が選択的に得ら

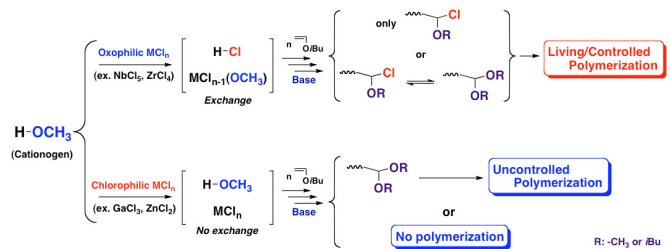


図1 アルコールを用いたリビングカチオン重合機構

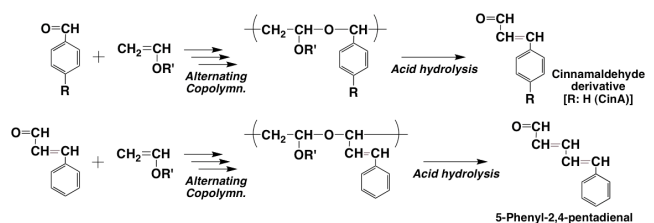


図2 ベンズアルデヒドのカチオン共重合による交互共重合体生成と酸加水分解による低分子量体の生成

れた。生成したポリマーは、興味深いことに比較的温和な酸性条件下で加水分解し、単一の低分子量体を与えた（図2）。

また、我々はこれまで選択的な星型ポリマーの精密合成を検討してきたが、本年度はこの知見に基づき、従来なかったトポロジーの花型ポリマー合成も検討した。重合においては、架橋反応を抑制するため低濃度の条件が必要であったが、最適条件で得られたポリマーは若干の環状副生成物があるものの比較的分子量分布の狭いポリマーであった。

(3) これまで当研究室では主に、水中、昇温により相分離する（LCST型）温度応答性ポリマーやブロックコポリマーを合成し、特異的な挙動を検討してきた。本年度は、従来とは逆のパターンで相分離するポリマー合成を計画し、特異的な分子間力が期待されるイミダゾール型側鎖を有するポリマーを新たに設計した。その結果、水中、降温により高感度に相分離（UCST型）することが確認され、LCST型ポリマーとのブロックコポリマーは、昇温によりGel-Sol-Gel相転移することがわかった。

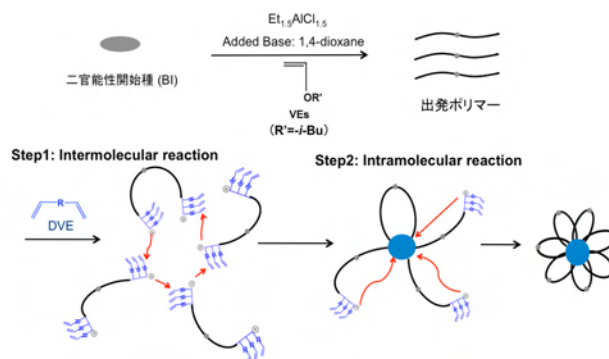


図3 花型ポリマーの合成スキーム

新規温度応答性ポリマー

	LCST型相分離	UCST型相分離
水中	$\text{-(CH}_2\text{-CH)-}$ O O R	$\text{-(CH}_2\text{-CH)-}$ O N ⁺ CH ₃ BF ₄ ⁻
有機溶媒中	$\text{-(CH}_2\text{-CH)-}$ O N ⁺ CH ₃ Cl ⁻	$\text{-(CH}_2\text{-CH)-}$ $\text{-(CH}_2\text{-CH)-}$ O C ₁₈ H ₃₇ O R _f

図4 種々の温度応答性ポリマー

<参考文献>

1. Aoshima, S.; Kanaoka, S. A Renaissance in Living Cationic Polymerization, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5245-5287.
2. Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S. Major Progress in Catalysts for Living Cationic Polymerization of Isobutyl VE, *Macromolecules* **2009**, *42*, 3965-3972.
3. Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S. Living Cationic Polymerization of VE with Methanol/Metal Chloride Initiating Systems, *Macromolecules* **2010**, *43*, 2739-2747.
4. Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S. Living Cationic Polymerization of Isobutyl VE Using a Variety of Metal Oxides as Heterogeneous Catalysts, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 916-926.
5. Ishido, Y.; Aburaki, R.; Kanaoka, S.; Aoshima, S. Well-Defined Alternating Copolymers of Benzaldehydes with VEs, *Macromolecules* **2010**, *43*, 3141-3144.
6. Ishido, Y.; Aburaki, R.; Kanaoka, S.; Aoshima, S. Controlled Cationic Copolymerization of Benzaldehyde with Isobutyl VE Using Base-Assisting System, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 1838-1843.
7. Oda, Y.; Kanaoka, S.; Aoshima, S. Synthesis of Dual pH/Temperature-Responsive Polymers with Amino Groups by Living Cationic Polymerization, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 1207-1213.

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>

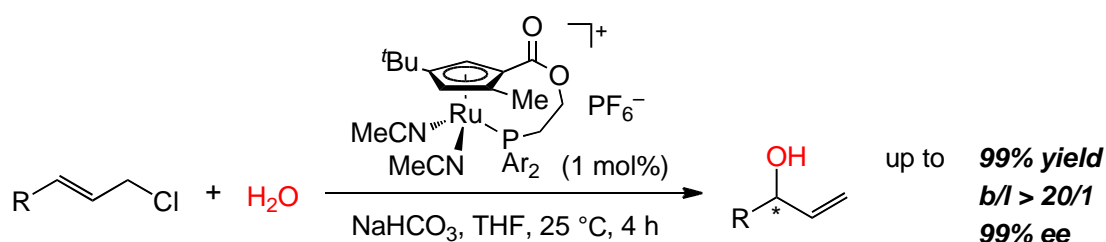
- (1) 高分子錯体 (2) 錯体触媒 (3) 不斉合成 (4) アセチリド錯体
(5) 金属蛋白質 (6) 酵素モデル (7) 水素結合

<平成 21 年度の主な研究活動概要>

当研究室では、金属元素を活用した高分子合成反応の開拓と機能性高分子の創出を目指して、幅広い研究を行っている。今年度は、高分子合成への展開可能な新しい不斉触媒反応の開発、機能性有機金属高分子錯体を目指した新しい構成ユニットの分子設計、金属酵素モデル錯体の合成とその特性、モデル化合物による酵素機能の解明について検討した。

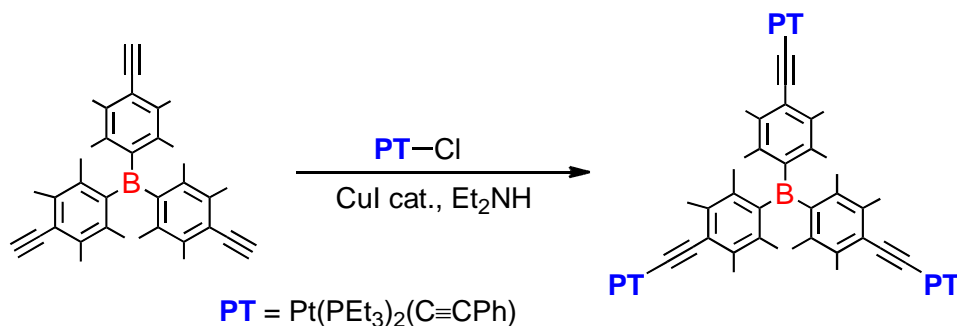
面不斉金属錯体を触媒とする位置選択的な不斉アリル位置換反応による光学活性アリルアルコールの合成

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に用いて高位置選択的な不斉アリル位置換反応の開発についての研究を行ってきた。昨年、末端一置換塩化アリルとカルボン酸ナトリウムとを反応させると、光学活性な分岐型アリルエステルが高選択的に生成することを明らかにしている。今回、反応の一般化を図る過程で含水溶媒中での反応を試みたところ、水と反応して光学活性な分岐型アリルアルコールを高選択的に得られることを見出した。本反応は水を求核剤とする不斉アリル位置換反応の珍しい例である。



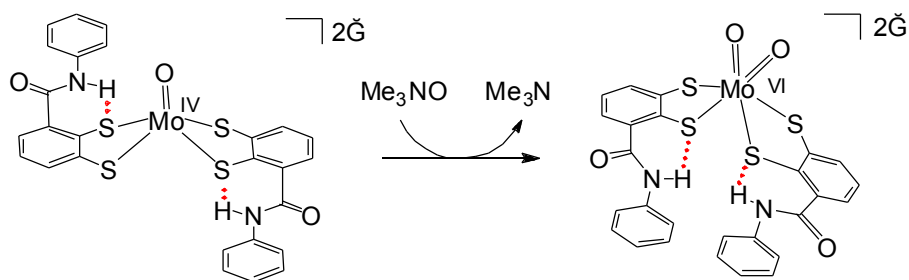
トリス(4-エチニルフェニル)ボラン誘導体で架橋した三核白金アセチリド錯体の合成と性質

分子内で強い金属間相互作用を持った機能性有機金属 dendrimer の創出を目指し、新しい構成単位を分子設計した。遷移金属種が強い電子供与性を示すことに着目して、電気欠乏性元素であるホウ素原子を有する架橋アセチレン配位子と組み合わせ、相互作用の増幅を図った。既知のトリス(4-エチニルフェニル)ボラン誘導と白金錯体とアミン中銅触媒存在下で反応させると三核白金アセチリド錯体を得られ、X線結晶構造解析によってその構造を決定した。この錯体には 330 nm と 380 nm 付近に強い吸収があり、後者の吸収帯で励起すると 430 nm 付近に強い蛍光を示すことが明らかになった。今後、dendrimer への展開を計画している。



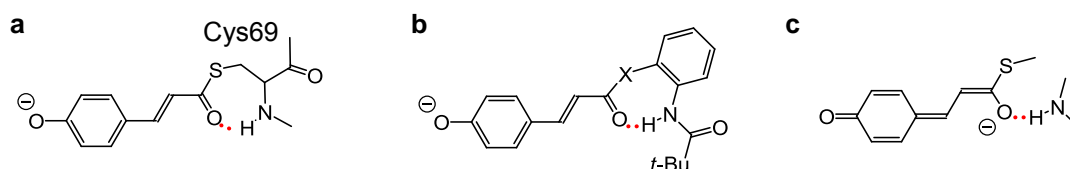
アニリドからの NH \cdots S 水素結合を持つモリブデン酵素モデル錯体

アニリド(PhNH)からの分子内 NH \cdots S 水素結合を有するモリブデン酵素モデル錯体(下図)を合成し、従来の *t*-BuNH 基を有する化合物と比較した。芳香族アミノ基に変えた事で NH の酸性度が増し、Mo^{IV}、Mo^{VI} の二つの酸化状態で、より強い水素結合を形成することが明らかとなった。Mo^{IV/V} の酸化還元電位は正側にシフトしたが、Me₃NO の還元反応や Mo^{VI}=O 結合への寄与は同程度であった。フェニル基に電子吸引基を導入することで、より大きな効果が期待できる。



PYP 発色団における Cys69 の役割

Photoactive Yellow Protein (PYP)は下図(a)に示す黄色($\lambda_{\text{max}} = 446 \text{ nm}$)の発色団を有し Cys69 からの NH \cdots O 水素結合の存在が示唆されている。このモデル化合物(下図 b, X = O, S)を合成し、ミセル溶液中で吸収スペクトルを測定すると、X = O で 386 nm、X = S で 425 nm を極大とする吸収が観測され、チオエステル体は明らかに長波長シフトしていた。¹³C NMR の結果と併せて考えると、c に示したキノイド様の共鳴構造の寄与を示している。PYP に於いても Cys69 が特徴的な発色とアニオンの安定化に寄与しているものと考えられる。



<参考文献>

1. Kanbayashi, N.; Onitsuka, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1206.
2. Okamoto, K.; Hamada, N.; Okamura, T.; Ueyama, N.; Yamamoto, H. *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 3782-3791.

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) 分子内及び分子間相互作用
(4) 水素結合 (5) らせん構造

<平成 21 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）多糖誘導体濃厚溶液の液晶性及びその構造（3）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）について紹介する。

分子内水素結合により安定化されるアミローストリス(*n*-ブチルカルバメート) (ATBC) の剛直らせん構造¹

図 1 に化学構造を示す ATBC の溶液中での広がり、溶媒に著しく依存し、メタノール中では典型的な半屈曲性高分子として振舞うのに対し、テトラヒドロフラン (THF) 中では主鎖軸方向には 20% 程度縮んだ剛直らせん構造をとる。実際、ATBC の THF 濃厚溶液は青 - 緑の選択反射を示すコレステリック液晶を形成する (図 2)。高い剛直性の原因として置換基の C=O 基と NH 基間の分子内水素結合が挙げられる。そこで THF-MeOH 混合溶媒中及び、1-プロパノール、2-プロパノール、2-ブタノール、2-エトキシエタノールの 4 種のアルコール溶液について、鎖の堅さを表す Kuhn の統計セグメント長、繰り返し単位当たりのらせんのピッチ、更には置換基のカルボニルの分子内水素結合率を決定した。得られたデータは、種々の溶媒中分子内水素結合がランダムに切断されたとしたモデルでほぼ定量的に説明できる (図 1 右)。すなわち、この高分子の溶液中の形態は分子内水素結合のみによって決まると結論される。

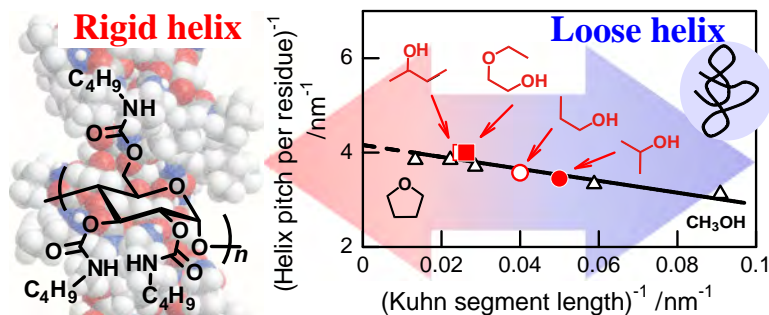


図 1. ATBC の剛直らせん構造 (左) と繰り返し単位当たりのらせんのピッチと鎖の剛直性の関係 (右)



図 2. ATBC-THF 溶液のコレステリック液晶

アミロースフェニルカルバメート類の剛直性の側鎖及び溶媒依存性^{2,3}

前述の ATBC の溶液中の形態が分子内水素結合のみによってほぼ定量的に記述できるのに対し、より嵩高い置換基をもつアミローストリス（フェニルカルバメート）（ATPC、図3に化学構造を示す）のそれには置換基に水素結合した溶媒分子が影響する。図4に図1右のプロットに ATPC のデータを加えたものを示す。ケトン・エステル中のデータ（▲）がエーテル・アルコール中のデータ（△）よりもかなり下にあることから、ATPC の NH 基に水素結合した溶媒分子が高分子鎖を引き延ばしたと考えられる。ATPC の2位をアセチル基で置き換えた AAPC のデータ点（1,4-ジオキササン、酢酸メチル、4-メチル-2-ペンタノン中）が直線に従うことから、この効果には、置換基の嵩高さが非常に重要であることが分かる。実際に、さらに嵩高い置換基をもつアミローストリス（3,5-ジメチルフェニルカルバメート）（ADMPC）の剛直性は水素結合する溶媒分子のサイズの増加に従って著しく高くなる（図5）。これらの結果は、アミロースフェニルカルバメート類の極性基が溶媒分子程度のサイズを持つ隙間にあることを示す。

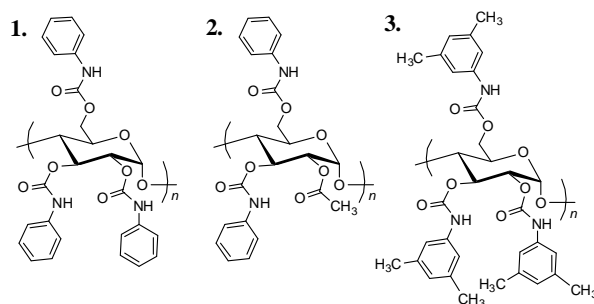


図3. ATPC (1)、AAPC (2)、ADMPC (3) の化学構造式

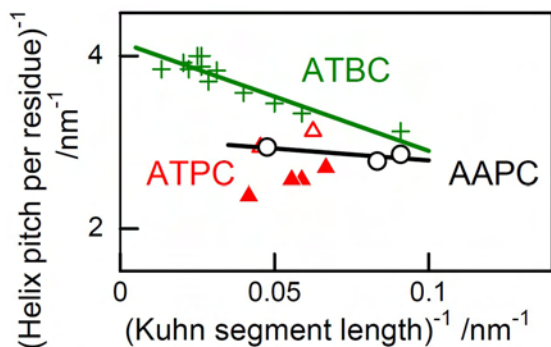


図4. ATBC (+)、ATPC (▲) 及び AAPC (○) の繰り返し単位当たりのらせんのピッチと鎖の剛直性の関係

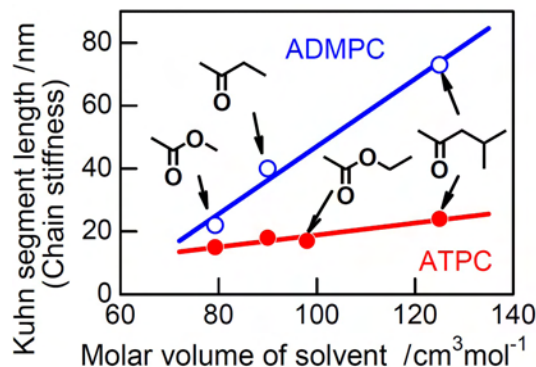


図5. ADMPC (○) と ATPC (●) の剛直性の溶媒のモル体積依存性

<参考文献>

1. Terao, K.; Murashima, M.; Sano, Y.; Arakawa, S.; Kitamura, S.; Norisuye, T. *Macromolecules* **2010**, *43*, 1061-1068.
2. Terao, K.; Fujii, T.; Tsuda, M.; Kitamura, S.; Norisuye, T. *Polym. J.* **2009**, *41*, 201-207.
3. Fujii, T.; Terao, K.; Tsuda, M.; Kitamura, S.; Norisuye, T. *Biopolymers* **2009**, *91*, 729-736.

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21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) 斜光法を用いたずり流動複屈折測定の制作 ゴム状物質の複屈折は、応力と強い相関を持ち、流動複屈折測定はソフトマターのレオロジーを研究する上で有用な手法となる。従来の測定では、ずり面に対して垂直に光を入射する方法が一般的であったが、ずり面は自由表面であるので、光の乱反射等を生じ易く、高精度の測定は容易ではない。我々の研究室では、二枚のガラス板を用いてずり流動場を作り、ずり面から斜めに光を入射する方法を採用した。この方法では、ずり応力成分と第一法線応力差成分を含むことになるが、微小変形では、ずり応力成分が支配的となり、測定が可能となる。本研究により、高感度で広い測定周波数域を有する装置を開発することができた¹。この装置を利用して、尿素基を有する化合物(2,4-bis(2-ethylhexylureido) toluene (EHUT))の超分子構造を調べた。また、ボトルブラシ状ポリマクロモノマーについて測定を行い、高密度分岐が高分子ダイナミクスに与える影響について検討した。その結果、Fig.1 に示すように、枝鎖は線状高分子と同様に負の複屈折を示すのに対し、幹鎖は正の複屈折を示すことが明らかになった。幹鎖のダイナミクスは、枝鎖を含めた大きなセグメントで粗視化すると、線状高分子を同等に扱えることが明らかに

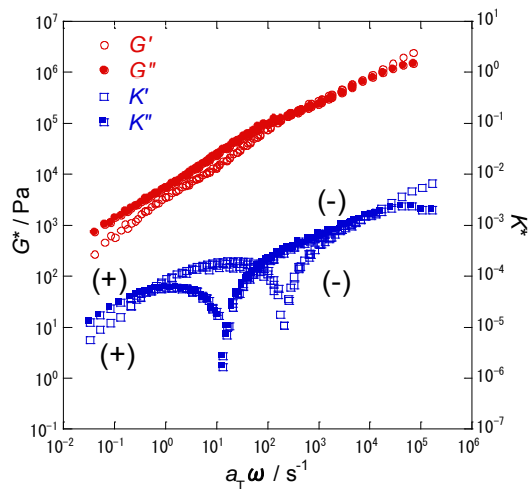


Figure 1. Example of composite curve of complex shear modulus, G^* and complex strain-optical ratio, K^* for polystyrene polymacromonomers.

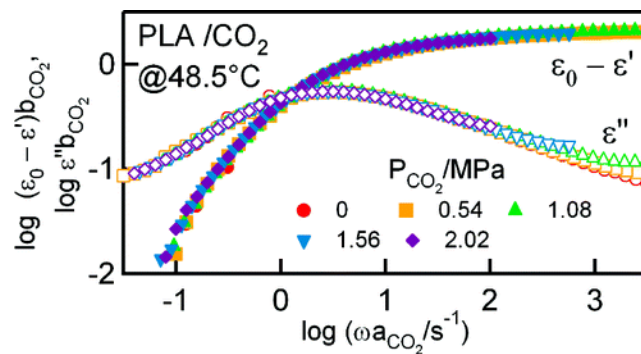


Figure 2. Superposition of dielectric segmental modes for DL-poly(lactic acid) under compressed carbon dioxides.²

なった。

(2) 高分子/低分子混合系 炭酸ガス可塑化系 加圧することにより炭酸ガスを高分子に溶解させると、可塑化剤として作用し、高分子加工や発泡成形に利用されている。しかしながら、炭酸ガスの溶解が高分子ダイナミクスへ与える影響については、詳細に検討されていなかった。高圧下での粘弾性測定は、精度、感度の点から課題が多く、本研究では誘電緩和法により検討した。可塑化効果について調べるため、誘電セグメントモードに与える影響について検討した。その結果、誘電セグメントモードは、炭酸ガスが溶解すると加速されるものの、緩和時間分布が広がらないことが明らかになった (Fig.2 参照)。従来の高沸点の低分子を用いた高分子/低分子ブレンド系では、濃度揺らぎによりセグメントモードの緩和時間分布が広がることが確立されているのに対し、炭酸ガス可塑化系では、緩和時間分布には影響を与えないことが判明した。この結果は、濃度揺らぎの効果がないことを意味し、濃度揺らぎの効果には低分子サイズと低分子の運動の速さが重要であると考えられた²。

(3) 高分子/低分子混合系 液晶分子可塑化系 高分子に液晶分子を混合すると、高分子と低分子成分の局所ダイナミクスに協同性が現れる³。この協同運動性の分子論的に起源について検討した。低分子モデル物質として、大きな電気双極子能率を持つ 4-pentyl-4'-cyanobiphenyl (5CB)を、高分子としてポリスチレン(PS)を用いた。複屈折測定により、高分子と液晶分子のネマティック効果を定量的に評価した。その結果、高分子/液晶分子間のネマティック効果は、高分子/高分子間のそれに比べるとごくわずかであり、高分子/液晶分子間に見られたと協同運動性は、ネマティック効果に由来するものではなく、高分子のセグメントサイズと低分子サイズの類似性によるものであることが明らかになった。

<参考文献>

- (1) Hayashi C, Inoue T *Nihon Reoroji Gakkaishi* **37**, 205-210 (2009)
- (2) Matsumiya, Y.; Inoue. T.; Iwashige. T.; Watanabe, H., *Macromolecules* **42**, 4712-4718 (2009)
- (3) Nobukawa, S.;Urakawa, O.; Shikata, T.; Inoue, T., *Zairyo* **58**, 47-52 (2009).

超分子科学研究室

<スタッフ> 原田 明 (教授) 山口浩靖 (講師) 高島義徳 (助教)

<研究のキーワード>

- (1) 超分子ポリマー (2) シクロデキストリン (3) 機能化抗体
 (4) 分子認識 (5) 超分子触媒 (6) ダイナミクス

<平成 21 年度の主な研究活動概要>

当研究室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)¹⁻³ 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、種々の機能性分子に対する抗体 (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機能化を行ってきた。平成 21 年度は CD の重合触媒機能制御^{4,5}、超分子ポリマーの構造制御^{6,7}、ロタキサンを形成する CD の運動制御⁸⁻¹⁰、及びゲスト部位を側鎖に有するポリマーと CD との特異的包接錯体形成^{11,12} について研究した。また、金属錯体に特異的に結合するモノクローナル抗体を用いて光エネルギーを化学エネルギーに変換するシステム¹³ を構築した。

(1) CD を用いた環状エステル重合 先に当研究室では 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が生成することを見いだした (Fig. 1(a))。CD の二級水酸基にエステル基を導入したところ、無置換の CD では見られない重合活性を示した。CD の修飾位置やエステル・アミド結合の違いにより重合活性が異なることがわかった。さらに多数のβ-CD を表面に有する球状分子を合成し、この球状分子表面でポリマー鎖を成長させることに成功した。このポリマー鎖にα-CD が包接してポリロタキサンが形成され、エステル重合反応がさらに進むことを見いだした (Fig. 1(b))。

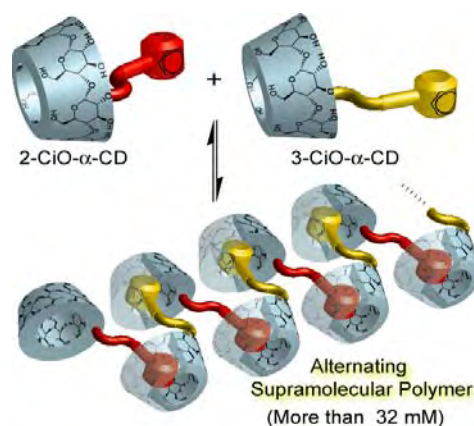
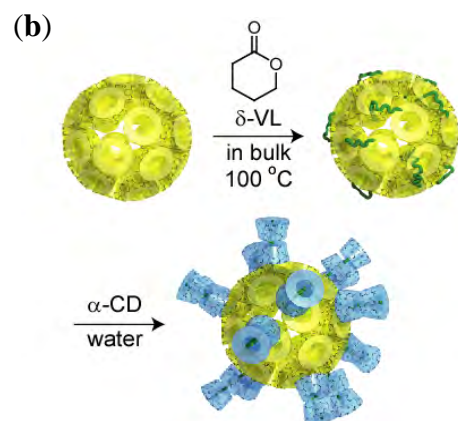
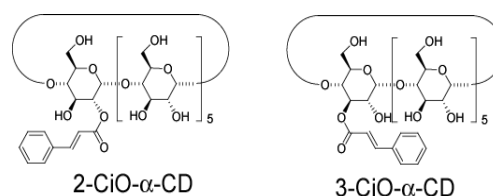
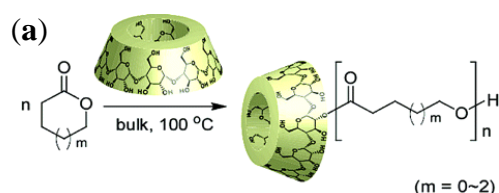


Fig. 1 CD を用いたラクトンの重合 (a) 及びβ-CD 球状分子上で重合されたポリエステルへのα-CD 包接によるポリロタキサンの形成 (b)

Fig. 2 桂皮酸を部位特異的に導入した 2 種のα-CD 誘導体 (2-CiO-α-CD と 3-CiO-α-CD) からなる交互超分子ポリマー

(2) **超分子ポリマーの構造制御** CD の 2 級水酸基にゲスト分子を部位特異的に導入した一置換修飾体の包接挙動について検討した。桂皮酸を α -CD の 2 級水酸基の 2 位または 3 位にエステル結合で導入することにより 2-CiO- α -CD 及び 3-CiO- α -CD をそれぞれ合成した。これらの CD 誘導体は水中で分子内アシル基転位反応により互いに異性化することが分かった。2-CiO- α -CD 単独では挿し違い型の 2 量体を形成し、3-CiO- α -CD は超分子ポリマーを形成することが示唆された。2-CiO- α -CD と 3-CiO- α -CD を等量ずつ混合した水溶液においては 2-CiO- α -CD と 3-CiO- α -CD が交互に包接したヘテロ超分子ポリマーを形成することが明らかになった (Fig. 2)。

(3) **ロタキサンを形成する CD の運動方向制御** CD が包接する軸分子の末端にメチルピリジニウム基を導入すると、メチル基の導入位置と数によって CD が軸分子を包接する速度が大きく異なる。さらに CD が軸分子に入る方向が制御できることを先に見いだしている。このことを利用して CD の輪が高分子鎖に対して一定の方向に並んだポリロタキサンを合成することができた。さらにメチルピリジニウム基を高分子鎖上に組み入れたところ、シクロデキストリンの輪は広い口 (2 級水酸基側) からの方が狭い口 (1 級水酸基側) からよりも速く並進運動することがわかった (Fig. 3)。

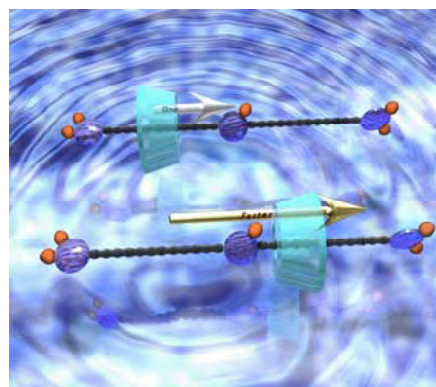


Fig. 3 CD が軸分子を包接する速度及び 2 つのステーション間を並進する速度を制御した超分子システム (Chem. Commun. 表紙絵)

(4) **モノクローナル抗体を用いた機能性材料の構築**

今までに当研究室ではポルフィリンに結合する抗体と亜鉛ポルフィリンとの錯体に電子アクセプターであるメチルビオロゲンと白金コロイド存在下で添加し、この水溶液に可視光を照射すると水素が発生することを見いだしている。この水素発生効率は現存する人工系のポルフィリン-蛋白質錯体の中で最も高く、抗体がポルフィリンを特異的に取り込み、電子アクセプターへの光誘起電子移動が制御されることによって発現される機能であることがわかった (BCSJ Award Article)。さらに遷移金属錯体の立体異性体や光学異性体の一方を強く結合するモノクローナル抗体が作製できた。

<参考文献>

1. Harada, A.; Hashidzume, A.; Yamaguchi, H.; Takashima, Y. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5974-6023.
2. Harada, A.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 875-882.
3. Harada, A. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 4469-4481.
4. Osaki, M.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 1858-1863.
5. Osaki, M.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A. *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 1646-1651.
6. Tomimasu, N.; Kanaya, A.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12339-12343.
7. Li, S.; Taura, D.; Hashidzume, A.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A. *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 242-243.
8. Oshikiri, T.; Yamaguchi, H.; Takashima, Y.; Harada, A. *Chem. Commun.* **2009**, 5515-5517.
9. Yamauchi, K.; Miyawaki, A.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1284-1286.
10. Yamauchi, K.; Miyawaki, A.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 1040-1046.
11. Taura, D.; Taniguchi, Y.; Hashidzume, A.; Harada, A. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1741-1744.
12. Taura, D.; Li, S.; Hashidzume, A.; Harada, A. *Macromolecules* **2010**, *43*, 1706-1713.
13. Yamaguchi, H.; Onji, T.; Ohara, H.; Ikeda, N.; Harada, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2009**, *82*, 1341-1346.

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) 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21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、赤外分光の手法により研究を進めている。

(1) Gly-Pro-Hyp 配列を持つコラーゲンモデルペプチドの全長解析

天然コラーゲン中のtripletで最も頻繁に現れる配列は、Gly-Pro-Hypである(ヒトコラーゲンでは10.5%)。これまでこの配列のモデルペプチド、(Pro-Hyp-Gly)_n (n=9, 10, 11)は、何度か単結晶解析が試みられたが、らせんの繰り返し周期(20 Å)中のサブセル構造についての解析であり、分子全体を含む真の周期中での全長解析の報告はない。これは真の周期に基づく反射が少なく、正確な格子定数すら求められなかったためである。我々は最近、N-末をGlyにした(Gly-Pro-Hyp)₉単結晶の全長解析に成功した(図1)。結晶データ ($a = 29.31$, $b = 26.16$, $c = 74.51$ Å, $\beta = 92.3^\circ$, $P2_1$, 1.45 Å resolution, 99.4% completeness)

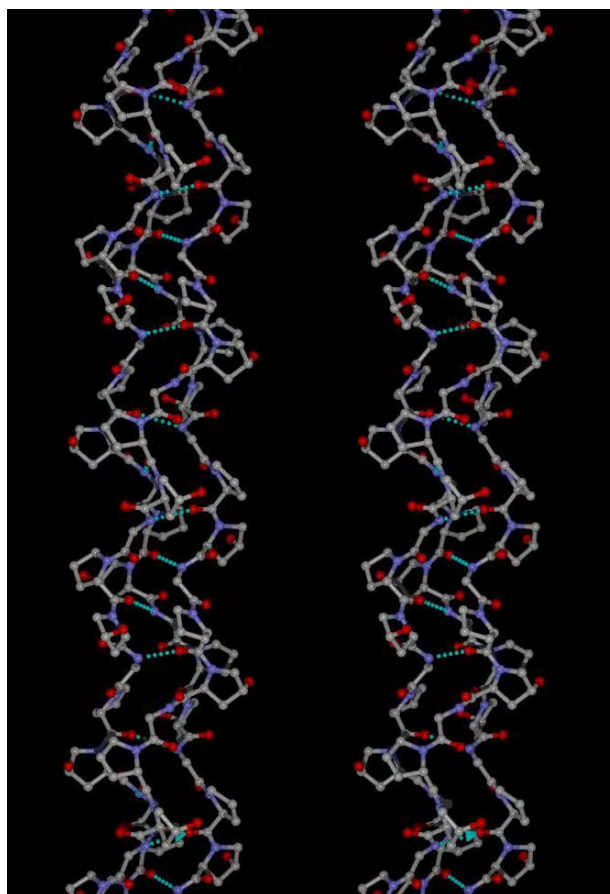


図1 (Gly-Pro-Hyp)₉ のステレオ図
緑の破線は、NH(Gly)---O=C(Pro)の水素結合

(2) (Pro-Pro-Gly)₉ の精密構造解析

これまで当研究室ではL-Proからなる(Pro-Pro-Gly)₉ (以下、L-PPG9)の構造を1.33 Å分解能で報告した。最近、この単結晶がpseudo-merohedrallyな双晶であることが分かった。そこで、より高分解能のデータを用いて再解析を行った。また、D-ProからなるD-PPG9についても高分解能解析を行った。両結晶データは本質的に同じであり(表1)、反射強度のR_mは9%であった。また、L-PPG9では、3本鎖の各ペプチド鎖は右巻きの7/1-helixであるが、D-PPG9では、左巻きの7/1-helixであった(図2)。右巻きと左巻きらせん分子間の相

相互作用が強すぎるためか、微結晶沈殿は得られるが、ラセミ単結晶は出来ていない。

表 1 PPG9 の結晶データと解析データ

	L-PPG9	D-PPG9
$a / \text{\AA}$	26.42	26.36
$b / \text{\AA}$	25.99	25.92
$c / \text{\AA}$	80.24	80.16
$\beta / ^\circ$	90.03	90.03
Space group	$P2_1$	$P2_1$
Twin fraction	0.50	0.48
Twin law	$h, -k, -l$	$h, -k, -l$
Resolution / \AA	10.0 ~ 1.05	10.0 ~ 1.10
R_w	0.165	0.152
R_{free}	0.191	0.180
No. of H ₂ O sites	251	255

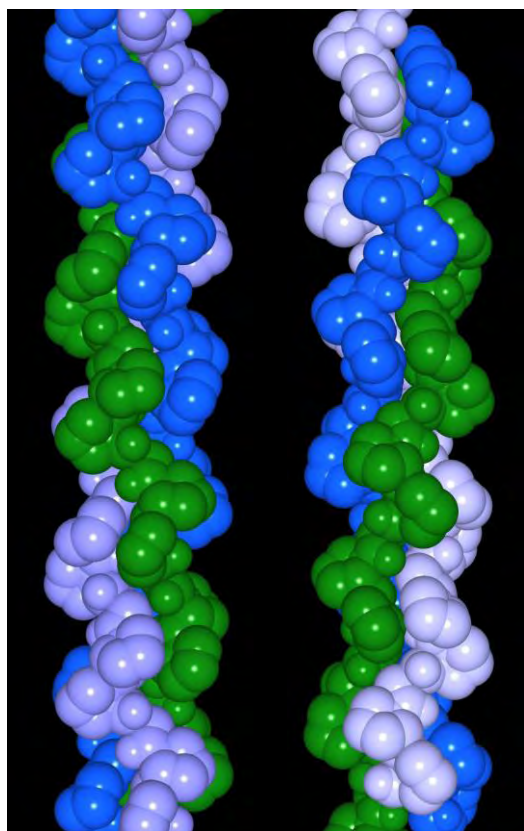


図 2 左巻きの D-PPG9 (左) と右巻きの L-PPG9 (右) の van der Waals モデル

(3) シンジオタクチックポリスチレン(sPS)の δ 相の運動性

シンジオタクチックポリスチレン(sPS)は、1980 年代半ばに開発された立体規則性高分子であり、近年その高い熱安定性と耐薬品性から成形材料としての用途を広げてきている。その際だった特徴の一つは、空孔の占める割合が高い結晶相が得られることである。

この結晶相 (δ 相) では、sPS 鎖は $(T_2G_2)_2$ コンフォーメーションを形成する。主鎖に対して側鎖のフェニル基は四方に突き出し、この側鎖の立体障害のために密なパッキングを形成できず、隣接する高分子鎖間に空孔が形成される。 δ 相は結晶領域の密度が非晶領域の密度よりも低いという高分子材料としては特異的な性質を示す。

この δ 相の運動性の特徴を明らかにするために、中性子準弾性散乱法を用いて水素原子の平均二乗振幅 $\langle u^2 \rangle$ の温度依存性を調べた。その結果、100 K 付近では δ 相の $\langle u^2 \rangle$ は高密度の結晶相 γ とほぼ同じであるが、270 K 以上では γ 相より明らかに大きくなり非晶に近づいた値をとることが分かった。

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 (講師)

<研究のキーワード>

- (1) 両親媒性ランダム・交互共重合体 (2) 花形ミセル (3) π 共役高分子
 (4) ポリイオンコンプレックス (5) ホルモース反応

<平成21年度の主な研究活動概要>

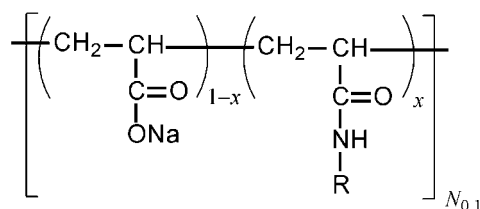
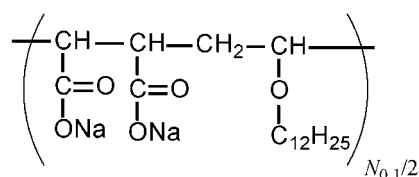
当研究室では、溶液中で形成される種々の高分子集合体あるいは高分子と低分子間の集合体の構造とその形成機構、およびそれら集合体が溶液物性に及ぼす効果の解明を目指している¹。平成21年度は、次の研究を行った：(1) 両親媒性ランダムおよび交互共重合体のミセル化挙動に及ぼす重合度、疎水基含量、および低分子界面活性剤添加の効果；(2) π 共役高分子の相分離およびポリイオンコンプレックス形成にともなう円二色性の誘起；(3) 両親媒性ブロック共重合体のミセル化挙動；(4) 選択的ホルモース反応系の構築。以下では、(1)と(4)の結果について紹介する。

両親媒性ランダムおよび交互共重合体のミセル構造

疎水性モノマーと電解質モノマーのランダムあるいは交互共重合体は、水溶液中でユニークなミセル構造を形成し、塗料、コーティング剤、化粧品等への乳化安定剤やレオロジーコントロール剤として利用されている。また、そのミセル構造が疎水性相互作用と静電相互作用のバランスで決まっていることから、球状タンパク質のプロトタイプとして、その高次構造形成機構にも関心がもたれてきた。

本年度は、マレイン酸とドデシルビニルエーテルの交互共重合体[p(MA/C12)]のミセル化挙動の重合度 $N_{0,1}$ 依存性、重合度が一定のポリアクリル酸試料に種々の疎水基を修飾した両親媒性ランダム共重合体のミセル化挙動の疎水基含量 x 依存性、およびドデシル基修飾ポリアクリル酸のミセル化挙動に及ぼす低分子の非イオン性界面活性剤添加効果について調べた (図1参照)。

まず、p(MA/C12)が 0.05 M NaCl 水溶液中で形成するミセルは、重合度を増加させると、単核の花形ミセルから多核のフラワーネックレスミセルへと構造を変化させた (図2参照)。これは、疎水性コア (図中のピンク部分) を



R = dodecyl, hexyl, cyclododecyl, fluoroalkyl, adamantyl

図1. 研究した両親媒性共重合体

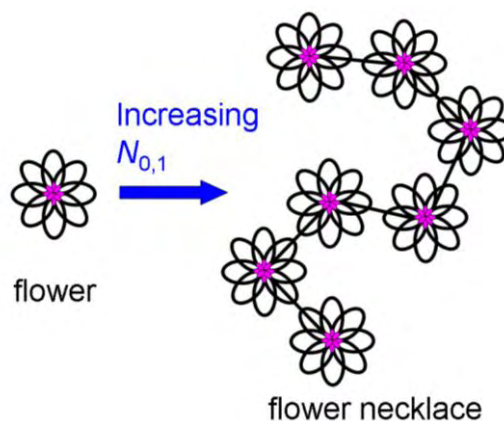


図2. 形成されたミセルの模式図

形成するドデシル基の数には最適値があり、重合度が増加して1本鎖中のドデシル基数 (= $N_{0,1}/2$) がその最適値を超えると多核のフラワーネックレスミセルになるものと考えられる。

ドデシル基修飾ポリアクリル酸が 0.05 M NaCl 水溶液中で形成するミセルの会合数 (鎖の数) は、疎水基含量 x を増加させると、中間の x で極大値をとることを見出した。中間の x では、安定なコアを形成するのに複数本の高分子鎖が必要なために会合数が増加したと解釈できる。さらに、会合数が 3.4 のドデシル基修飾ポリアクリル酸のミセルが存在する 0.05 M NaCl 水溶液中に、非イオン性の低分子界面活性剤 hexa(oxyethylene glycol)*n*-dodecyl ether $C_{12}E_6$ を添加すると、高分子鎖の会合数が 1 に減少した。これも、安定なコアを形成するのに必要なドデシル基が $C_{12}E_6$ から供給されたために、高分子鎖の解離が起こったと考えることができる。

選択的ホルモース反応系の構築²

ホルモース反応とは、アルカリ性条件下でホルムアルデヒド水溶液 (ホルマリン) を加熱すると、ベンゾイン型縮合やアルドール反応などを経由して、ホルモースと呼ばれる糖が形成する反応である。ホルモースは数十種類にもおよぶ糖の混合物であり、その中には天然に存在しない L 体の糖や分岐型の糖が含まれているため、実用的な利用価値に乏しい。ホルモース反応を選択的に進行させ、特定の糖を合成することができれば、ホルモース反応の意義はたいへん大きなものとなる。このような状況を鑑み、当研究室では、ナノメータースケールの空間 (ナノ空間) が選択的にホルモース反応を進行させる触媒として有効であると考え、いくつかの多孔性材料を用いたホルモース反応の研究を行っている (図 3 参照)。本年度は、多孔性アルミナを用いたホルモース反応について研究を行った。

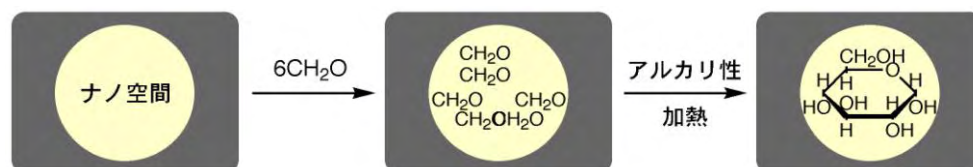


図 3. ナノ空間を用いた選択性ホルモース反応の概念図

アルミナはそれ自体がホルモース反応の触媒である。グルコース、リボース、あるいは、スクロースの存在下、アルミニウムトリ-*sec*-ブトキシドを原料としたゾルゲル法によって、多孔性アルミナを調製し、得られるアルミナの結晶性や多孔性が、糖の添加量や焼成温度によって、ある程度制御できることが分かった。結晶性の低いアルミナサンプルは、糖の吸着能が高く、また、ホルモース反応において高い触媒能を示した。これらの結果から、格子欠陥が強い塩基性サイトとして働いていると考えられる。

<参考文献>

1. T. Sato, Y. Matsuda, *Polym. J.*, **41**, 241–251 (2009).
2. 橋爪章仁, 藤本 拓, 正岡 誠, 真田雄介, 佐藤尚弘, *高分子論文集*, **67** (5), 312-317 (2010).

論文リスト
(2009 年分)

Original Papers

- O-1** Living Cationic Polymerization of Vinyl Ethers Using a Strong Lewis Acid without Stabilizing Additives: Effective Interaction of Monomers with Growing Ends and/or SnCl₄
Yonezumi, M.; Kanaoka, S.; Okumoto, S.; Aoshima, S.
Polym. J. **2009**, *41*, 16-17.
- O-2** Major Progress in Catalysts for Living Cationic Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether: Effectiveness of a Variety of Conventional Metal Halides
Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.
Macromolecules **2009**, *42*, 3965-3972.
- O-3** Coordination Polymers with Varied Metal Centers and Flexible Tripodal Ligand 1,3,5-Tris(imidazol-1-ylmethyl)benzene: Synthesis, Structure, and Reversible Anion Exchange Property
Xu, G.-C.; Ding, Y.-J.; Okamura, T.; Huang, Y.-Q.; Bai, Z.-S.; Hua, Q.; Liu, G.-X.; Sun, W.-Y.; Ueyama, N.
Cryst. Growth Des. **2009**, *9*, 395-403.
- O-4** Cadmium(II) Coordination Polymers with Flexible Tetradentate Ligand 1,2,4,5-Tetrakis(imidazol-1-ylmethyl)benzene: Anion Effect and Reversible Anion Exchange Property
Xu, G.-C.; Hua, Q.; Okamura, T.; Bai, Z.-S.; Ding, Y.-J.; Huang, Y.-Q.; Liu, G.-X.; Sun, W.-Y.; Ueyama, N.
CrystEngComm **2009**, *11*, 261-270.
- O-5** Mass Spectrometric Analysis Using Ruthenium (II)-Labeling for Identification of Glycosyl Hydrolase Product
Ito, A.; Okamura, T.; Uegaki, K.; Kim, H.-W.; Ishikawa, K.; Nakamura, T.; Yamamoto, H.; Ueyama, N.
Biosci., Biotechnol., Biochem. **2009**, *73*, 428-430.
- O-6** Novel Dense Organic-Lanthanide Hybrid Architectures: Syntheses, Structures and Magnetic Properties
Bai, Z.-S.; Xu, J.; Okamura, T.; Chen, M.-S.; Sun, W.-Y.; Ueyama, N.
Dalton Trans. **2009**, 2528-2539.
- O-7** Investigation of the Effect of the NH⁺OC Hydrogen Bond from Cys69 to PYP Chromophore Using Novel Active-center Model Compound
Okamoto, K.; Hamada, N.; Sumi, T.; Okamura, T.; Ueyama, N.; Yamamoto, H.
Chem. Lett. **2009**, *38*, 456-457.

- O-8** Synthesis, Structure and Fluorescence of Novel Cadmium(II) and Silver(I) Complexes with in situ Ligand Formation of 1-(5-tetrazolyl)-4-(imidazol-1-ylmethyl)benzene
Su, Z.; Xu, J.; Huang, Y.-Q.; Okamura, T.; Liu, G.-X.; Bai, Z.-S.; Chen, M.-S.; Chen, S.-S.; Sun, W.-Y.
J. Solid State Chem. **2009**, *182*, 1417-1423.
- O-9** Synthesis, Structure and Property of Cobalt(II) Complexes with 3,5-Di(1H-imidazol-1-yl)benzoic Acid
Su, Z.; Bai, Z.-S.; Xu, J.; Okamura, T.; Liu, G.-X.; Chu, Q.; Wang, X.-F.; Sun, W.-Y.; Ueyama, N.
CrystEngComm **2009**, *11*, 873-880.
- O-10** Syntheses and Crystal Structures of Two Supramolecular Isomers of Manganese(II) with 3,5-Bis(isonicotinamido)benzoate
Chen, M.-S.; Chen, S.-S.; Okamura, T.; Su, Z.; Sun, W.-Y.; Ueyama, N.
J. Coord. Chem. **2009**, *62*, 2421-2428.
- O-11** New Metal-Organic Architectures of Cobalt(II), Nickel(II) and Zinc(II) with Tripodal Ligand 5-(1H-imidazol-4-ylmethyl)aminoisophthalic Acid
Xu, J.; Bai, Z.-S.; Okamura, T.; Chen, M.-S.; Sun, W.-Y.; Ueyama, N.
Polyhedron **2009**, *28*, 2480-2486.
- O-12** Acidity Control by on/off Switching of an Intramolecular NH \cdots O Hydrogen Bond by E/Z Photoisomerization of Cinnamate Framework
Matsuhira, T.; Yamamoto, H.; Okamura, T.
Chem. Lett. **2009**, *38*, 666-667.
- O-13** Color Regulation and Stabilization of Chromophore by Cys69 in Photoactive Yellow Protein Active Center
Okamoto, K.; Hamada, N.; Okamura, T.; Ueyama, N.; Yamamoto, H.
Org. Biomol. Chem. **2009**, *7*, 3782-3791.
- O-14** Syntheses, Structures and Properties of Novel Lanthanide Complexes with 5-(1H-imidazol-4-yl)methylaminoisophthalic Acid
Xu, J.; Liu, Q.; Okamura, T.; Chen, M.-S.; Sun, W.-Y.; Ueyama, N.
Solid State Sci. **2009**, *11*, 1903-1907.
- O-15** Solution Properties of Amylose Tris(phenylcarbamate): Local Conformation and Chain Stiffness in 1,4-Dioxane and 2-Ethoxyethanol
Terao, K.; Fujii, T.; Tsuda, M.; Kitamura, S.; Norisuye, T.
Polym. J. **2009**, *41*, 201-207.

- O-16** Solvent-Dependent Conformation of Amylose Tris(phenylcarbamate) as Deduced from Scattering and Viscosity Data
Fujii, T.; Terao, K.; Tsuda, M.; Kitamura, S.; Norisuye, T.
Biopolymers **2009**, *91*, 729-736.
- O-17** Dimensional and Hydrodynamic Properties of Amylose Tris(phenylcarbamate) in Various Solvents
Terao, K.
J. Phys. Conf. Ser. **2009**, *184*, 012006.
- O-18** Hydration and Dynamic Behavior of a Cyclic Poly(N-isopropylacrylamide) in Aqueous Solution: Effects of the Polymer Chain Topology
Satokawa, Y.; Shikata, T.; Tanaka, F.; Qiu, X-p.; Winnik M. F.
Macromolecules **2009**, *42*, 1400-1403.
- O-19** Miscibility Control of Polystyrene and 4-Pentyl-4'-Cyanobiphenyl by Partial *p*-Hydroxymethylation
Nobukawa, S.; Urakawa, O.; Shikata, T.; Inoue T.
Zairyo **2009**, *58*, 47-52.
- O-20** Dynamics and Hydration Behavior of a Short Collagen Model Polypeptide, (L-Prolyl-L-ProlylGlycyl)₅, in Aqueous Media
Shikata, T.; Yoshida, N.; Minakawa, A.; Okuyama, K.
J. Phys. Chem. B **2009**, *113*, 9055-9058.
- O-21** Structure, Dynamics and Hydration Behavior of a Collagen Model Polypeptide, (L-Prolyl-L-ProlylGlycyl)₁₀, in Aqueous Media: a Chemical Equilibrium Analysis of Triple Helix-to-Single Coil Transition
Shikata, T.; Minakawa, A.; Okuyama, K.
J. Phys. Chem. B **2009**, *113*, 14504-14512.
- O-22** Systematic Dielectric and NMR Study for 1-alkyl-3-methyl- imidazolium Series
Nakamura, K.; Shikata, T.
ChemPhysChem **2009**, *11*, 285-294.
- O-23** An Apparatus for Dynamic Birefringence Measurement under Oscillatory Shear Flow Using an Oblique Laser Beam
Hayashi, C.; Inoue. T.
Nihon Reoroji Gakkaishi **2009**, *37*, 205-208.

- O-24** Dielectric Relaxation of Polymer/Carbon Dioxide Systems
Matsumiya, Y.; Inoue, T.; Iwashige, T.; Watanabe, H.
Macromolecules **2009**, *42*, 4712-4718
- O-25** Social Self-Sorting: Alternating Supramolecular Oligomer Consisting of Isomers
Tomimasu, N.; Kanaya, A.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A.
J. Am. Chem. Soc. **2009**, *131*, 12339-12343.
- O-26** Face Selective Translation of a Cyclodextrin Ring along an Axle
Oshikiri, T.; Yamaguchi, H.; Takashima, Y.; Harada, A.
Chem. Commun. **2009**, 5515-5517.
- O-27** Nanospheres with Polymerization Ability Coated by Polyrotaxane
Osaki, M.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A.
J. Org. Chem. **2009**, *74*, 1858-1863.
- O-28** Switching of Polymerization Activity of Cinnamoyl- α -Cyclodextrin
Osaki, M.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A.
Org. Biomol. Chem. **2009**, *7*, 1646-1651.
- O-29** Artificial Polymerases and Molecular Chaperones
Harada, A.
J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chemistry **2009**, *47*, 4469-4481.
- O-30** Macromolecular Recognition of Cyclodextrin: Inversion of Selectivity of β -Cyclodextrin toward Adamantyl Groups Induced by Macromolecular Chains
Taura, D.; Taniguchi, Y.; Hashidzume, A.; Harada, A.
Macromol. Rapid Commun. **2009**, *30*, 1741-1744.
- O-31** Photo-Polymerization of Amphiphilic *N,O*-Diacylated Serine Based Monomers in Their Micellar States for an Encapsulation
Tomatsu, I.; Hashidzume, A.; Harada, A.
Macromol. Chem. Phys. **2009**, *210*, 1640-1646.
- O-32** Supramolecular Assemblies of Oligothiophene Derivatives Bearing β -Cyclodextrin
Sakamoto, K.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A.
Synth. Metals **2009**, *159*, 977-981.
- O-33** Photoinduced Hydrogen Evolution System with an Antibody-Porphyrin Complex as a Photosensitizer
Yamaguchi, H.; Onji, T.; Ohara, H.; Ikeda, N.; Harada, A.
Bull. Chem. Soc. Jpn. **2009**, *82*, 1341-1346.

- O-34** Self-Assembly of One- and Two-Dimensional Hemoprotein Systems by Polymerization through Heme-Heme Pocket Interactions
Kitagishi, H.; Kakikura, Y.; Yamaguchi, H.; Oohora, K.; Harada, A.; Hayashi, T.
Angew. Chem. Int. Ed. **2009**, *48*, 1271-1274.
- O-35** High Resolution Structures of Collagen-Like Peptides, (Pro-Pro-Gly)₄-Xaa-Yaa-Gly-(Pro-Pro-Gly)₄ - Implications for Triple-Helix Hydration and Hyp(X) Puckering -
Okuyama, K.; Hongo, C.; Wu, G.; Mizuno, K.; Noguchi, K.; Ebisuzaki, S.; Tanaka, Y.; Nishino, N.; Bächinger, H. P.
Biopolymers **2009**, *91*, 361-372.
- O-36** Comments on *Microfibrillar Structure of Type I Collagen in situ* by Orgel *et al.* (2006), PNAS 103, 9001-9005
Okuyama, K.; Bächinger, H. P.; Mizuno, K.; Boudko, S.; Engel, J.; Berisio, R.; Vitagliano, L.
Acta Cryst. **2009**, *D65*, 1007-1008.
- O-37** Macromolecular Complexes of the Main Storage Protein of Vicia Faba Seeds with Sulfated Polysaccharide
Antonov, Y. A.; Sato, T.
Food Hydrocolloids **2009**, *23*, 996-1006.
- O-38** Micellization Behavior of an Amphiphilic Statistical Copolymer in Water-Methanol Mixtures
Mori, T.; Hashidzume, A.; Sato, T.
Polym. J. **2009**, *41*, 189-194.
- O-39** Thermal Denaturation, Renaturation, and Aggregation of a Double-Helical Polysaccharide Xanthan in Aqueous Solution
Matsuda, Y.; Biyajima, Y.; Sato, T.
Polym. J. **2009**, *41*, 526-532.
- O-40** Switching the Selectivity of a Polyglycerol Dendrimer Monomolecularly Imprinted with D-(-)-Fructose
Hashidzume, A.; Zimmerman, S. C.
Tetrahedron Lett. **2009**, *50*, 2204-2207.
- O-41** Crisscross Addition Polymerization of Alkyl Aldazines and 1,4-Phenylene Diisocyanate
Hashidzume, A.; Imai, R.; Sato, T.
Polymer **2009**, *50*, 2246-2251.

Review Articles

- R-1** A Renaissance in Living Cationic Polymerization
Aoshima, S.; Kanaoka, S.
Chem. Rev. **2009**, *109*, 5245-5287.
- R-2** リビングカチオン重合 1.リビングカチオン重合の夜明け
金岡鐘局、青島貞人
日本ゴム協会誌 **2009**, *82*, 272-277.
- R-3** カチオン重合
青島貞人、金岡鐘局
色材 **2009**, *82*, 76-88.
- R-4** 遷移金属触媒による不斉アリル位置換反応の新展開
鬼塚清孝
有機合成化学協会誌 **2009**, *67*, 584-594.
- R-5** Component Dynamics in Miscible Polymer Blends: A Review of Recent Findings
Watanabe, H.; Urakawa, O.
Korea-Australia Rheology Journal, **2009**, *21*, 235-244.
- R-6** Polymeric Rotaxanes
Harada, A.; Hashidzume, A.; Yamaguchi, H.; Takashima, Y.
Chem. Rev. **2009**, *109*, 5974-6023.
- R-7** Cyclodextrin-Based Supramolecular Polymers
Harada, A.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.
Chem. Soc. Rev. **2009**, *38*, 875-882.
- R-8** 超分子ポリマー
橋爪章仁、原田 明
ネットワークポリマー, **2009**, *30*, 273-282.
- R-9** Macromolecular Assemblies in Solution: Characterization by Light Scattering
Sato, T.; Matsuda, Y.
Polym. J., **2009**, *41*, 241-251.
- R-10** 水溶液中における両親媒性高分子
佐藤尚弘、橋爪章仁
高分子, **2009**, *58*, 146-150.

Books

- B-1** 有機金属ハイブリッド共役ポリマーの創製と新機能発現
鬼塚清孝
次世代共役ポリマーの超階層制御と革新機能 第8章, 赤木和夫監修, シーエムシー出版, 2009, pp. 64-70.
- B-2** 超分子の動的機能発現 - 分子マシンのブレークスルー
原田 明
化学同人編集部編, 別冊化学 化学のブレークスルー[有機化学編], 化学同人, 京都, 2009, 77-80.
- B-3** 共役高分子の超分子形成による機能化に関する研究
高島義徳, 原田 明
赤木和夫監修, 次世代共役ポリマーの超階層制御と革新機能, CMC出版, 東京, 2009, 88-96.
- B-4** シクロデキストリンによる包接と超分子形成
高島義徳, 原田 明
国武豊喜監修, 超分子サイエンス&テクノロジー 基礎からイノベーションまで, 国武豊喜監修, NTS, 東京, 2009, 105-118.
- B-5** 抗体エンジニアリング
山口浩靖, 原田 明
国武豊喜監修, 超分子サイエンス&テクノロジー 基礎からイノベーションまで, 国武豊喜監修, NTS, 東京, 2009, 990-999.
- B-6** コラーゲンの分子構造・高次構造
奥山健二
コラーゲンの製造と応用展開, 谷原正夫 監修, シーエムシー出版, pp.5- 30 (2009)

Miscellaneous Publications

- M-1** Preparation of Vinylether and Alpha-methylvinylether Polymers
Aoshima, S.; Kanaoka, S.; Kanazawa, A.; Ashida, J.; et al.
European Patent AE 20080689/AB (08/19/2009).

- M-2** 交互共重合体とその製造方法
青島貞人、以倉聖
特願 2009-114864 (平成 21 年 5 月 11 日).
- M-3** 星形ポリマー
入田友美、永井隆文、井本克彦、田中義人、青島貞人、金岡鐘局、
下元浩晃
特願 2009-201014 (平成 21 年 8 月 31 日).
- M-4** 星形ポリマー
入田友美、永井隆文、井本克彦、田中義人、青島貞人、金岡鐘局、
下元浩晃
特願2009-201015 (平成21年8月31日)
- M-5** 含フッ素カチオン重合開始剤、およびそれを用いた重合体の製造方法
永井隆文、井本克彦、入田友美、田中義人、青島貞人、金岡鐘局、
下元浩晃
特願2009-201016 (平成21年8月31日)
- M-6** 星形ポリマー
入田友美、永井隆文、井本克彦、田中義人、青島貞人、金岡鐘局、
下元浩晃
特願2009-213733 (平成21年9月15日)
- M-7** 含フッ素非線状ポリマー、およびその製造方法
足達健二、永井隆文、入田友美、田中義人、青島貞人、金岡鐘局、
下元浩晃
特願2009-213734 (平成21年9月15日)
- M-8** A Major Breakthrough in Living Cationic Polymerization
Aoshima, S.; Kanaoka, S.
高分子 2009, 58, 516.
- M-9** Solvent-Dependent Helical Conformation of Amylose Derivatives
Terao, K.
高分子 2009, 58, 652.

- M-10** 誘電緩和スペクトロスコピーによる屈曲性高分子のダイナミクスに関する研究
浦川理
低温センターだより, **2009**, 147, 2-7.
- M-11** Supramolecular Single-Walled Carbon Nanotube Materials Utilizing Macrocylic Host Compounds
Ogoshi, T.; Yamagishi, T.; Nakamoto, Y.; Harada, A.
高分子 **2009**, 58, 454.
- M-12** Supramolecular Polymerization Catalyst: Activation of Monomer in the Molecular Recognition Site
Takashima, Y.
高分子 **2009**, 58, 455.
- M-13** 自己組織化による超分子・分子マシンの構築
原田 明, 山口浩靖
高分子 **2009**, 58, 457-460.
- M-14** 切れてもつながるゴム?!
高島義徳, 原田 明
化学 **2009**, 59-60.
- M-15** Asymmetric Hydrogenation with Antibody–Achiral Rhodium Complex
Yamaguchi, H.; Hirano, T.; Kiminami, H.; Harada, A.
J. Biol. Inorg. Chem. **2009**, 14, S128-S129.
- M-16** 爆発物に対する抗体およびその製作方法
原田 明, 山口浩靖, 松本 達, 上條憲一
特願 2009-119827 (2009).
- M-17** 抗マラリア薬の抗体、ならびにモノクローナル抗体、およびその製作方法
原田 明, 山口浩靖, 松本 達, 上條憲一
特願 2009-119829 (2009).

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 2009 (Web 版)

平成 22 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
