

アニュアルレポート 2007

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	28
Miscellaneous Publications	28

巻頭言

国立大学が独立法人化されて丸4年が経過した。スタート時に立案した5カ年の中期目標・中期計画の達成度が評価を受ける時期に来ている。大阪大学大学院理学研究科・理学部では、この「暫定評価」の準備として、平成19年度に学外の評価委員の方々に「外部評価」を行っていただいた。当専攻に関しては、全国で唯一の理学研究科に所属する高分子研究のグループとして、基礎的研究に重点を置いた活動状況が高い評価を受けた。しかしながら、「大阪大学大学院理学研究科高分子科学専攻」本体としての顔が見えないというご指摘をいただき、今後の当専攻の取り組むべき課題として重く受け止めている。

振り返ってみれば、高分子科学はこれまで数学・物理学・化学で培われた概念・考え方を数多く輸入し、発展してきた。私が学生時代の1980年代には、スケーリング則・繰り込み群理論が一斉を風靡していた。1991年にノーベル物理学賞を受賞され昨年亡くなられた P.-G. de Gennes 教授を中心に、物理学者が高分子科学の分野に新しい概念を次々と導入し、高分子物性の理解を深めた。また最近では、生物や生命現象を模倣したバイオミメティクスが高分子研究でも盛んである。これらの研究業績は素晴らしく否定するつもりは毛頭ないが、高分子科学側から見ると輸入超過の状況であり、今後は高分子科学で培われた概念が他の学問分野に輸出されることがもっと増えてもよいのではないかと思われる。高分子科学は生まれてからまだ百年足らずの歴史の浅い学問分野であるが、すでにかかなりの成熟期に達しており、今後の輸出攻勢に期待したい。理学研究科に所属し、基礎的研究に重点を置いた当専攻の進むべき道も、この辺にあるように思われる。

最近盛んに打ち出されている教育・研究プロジェクトの採択状況は、非常にわかりやすい大学評価の目安であろう。平成19年度には、理学・工学・基礎工学研究科の化学系専攻が共同で提案したグローバル COE プログラム「生命環境化学グローバル教育研究拠点」、および理学研究科内の化学・生物科学・高分子科学専攻が共同で提案した大学院教育改革支援プログラム「インテグレート大学院理学教育」がいずれも採択され、現在様々な試みが進められている。これらのプロジェクトは、即効薬として様々な改革を進めるには有効である。しかしながら、先の外部評価の際にもご指摘を受けたように、長い目で見た教育・研究改革は、これらのプロジェクトには惑わされずに、じっくりと先を見据えて取り組むべきであると考えている。

(平成19年度高分子科学専攻長 佐藤尚弘)

高分子科学専攻の構成（平成 19 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

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

教授 月原富武 准教授 楠木正巳 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 (2007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

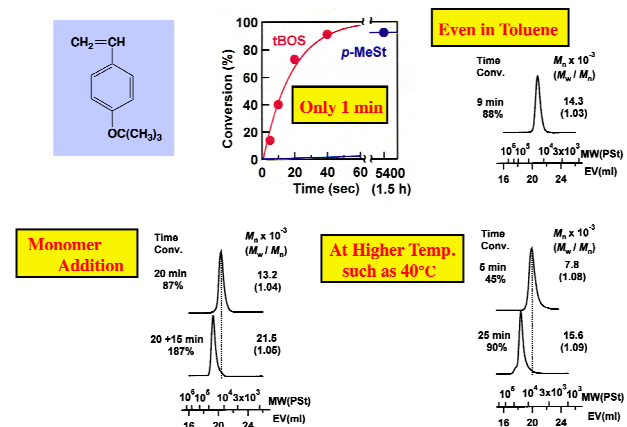
<平成 19 年度の主な研究活動概要>

当研究室では、精密に高分子を設計・合成する新しい方法や戦略を検討している。最近我々は、金属酸化物や種々の金属を有するハロゲン化金属開始剤による新しいリビングカチオン重合の検討を始めた。前者としては、酸化鉄による不均一リビング重合の可能性が明らかにされ、後者では新たに、Ga, In, Zn, Zr, Hf, Bi, Si, Ge, Nb, Ta 等のハロゲン化物によるリビング重合が検討された。本年度は、(1) 従来とは重合挙動の大きく異なる、金属酸化物を用いた不均一系でのリビングカチオン重合の詳細を検討するとともに、(2) 新たに見いだしたハロゲン化金属を用いて、これまでリビング重合が困難であったモノマーに有効な様々な開始剤系を設計した。また、(3) 任意に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カチオン重合の融合により検討した。

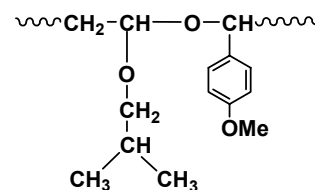
(1) 酸化鉄をはじめとする種々の金属酸化物を用いて、不均一系でのビニルエーテルのリビングカチオン重合を検討した。その結果、昨年見いだした酸化鉄以外のいくつかの金属酸化物系(例えば、 In_2O_3 , Ga_2O_3)においても、添加塩基などを加えた最適条件下で分子量分布の狭いリビングポリマーが得られるようになり、触媒のリユースも可能なことがわかった。さらに、この特異的な重合系の反応機構の検討を始めた。

(2) ルイス酸としてハロゲン化金属を用いた系では、用いる金属の種類により特異的な重合挙動を示すことがわかった。例えば SnCl_4 では、最適な添加塩基との組み合わせにより、または置換ビニルエーテル、環状エノールエーテル、アミド基を側鎖に有するビニルエーテルなどのリビングカチオン重合が可能になった。また、 SnCl_4 と EtAlCl_2 の混合系触媒を用いると、様々なスチレン類からリビングポリマーを得ることができた。例えば右図に示すように、*p*-アルコキシスチレンでは、室温以上の

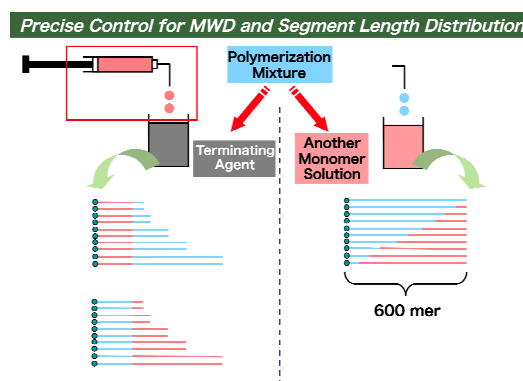
SnCl_4 /Added Base Induced Living Cationic Polymn of Styrenes



重合温度でも、1分以内で、 $M_w/M_n \sim 1.05$ のポリマーが得られた。一方、 GaCl_3 を低温で用いると、ベンズアルデヒドとビニルエーテルから、右に示すような交互共重合体を得られた。この系では長寿命生長種も見いだされ、従来の重合法では3量体程度しか得られなかった系が大きく進化した。



(3) セミクロース系の連続重合(リビング重合をシリンジ中で行い、その重合溶液を徐々に停止剤やモノマー溶液に連続添加する)を用いて、セグメント長分布(分子量分布)の任意に制御されたブロックコポリマーを合成した。また、合成したポリマーを用いて水中における組織体形成挙動を系統的に検討し、コアになる側のセグメント長分布が、ミセル形成時に大きな影響を与えることを初めて明らかにした。



一方、上記とは逆に重合溶液にモノマーを連続添加することで、一本のポリマー鎖中の瞬間組成が徐々に変化するグラジエントコポリマーを合成した。これらのポリマーは従来の温度応答性ポリマーとは異なり、刺激に対して連続的な応答を示し、特異的な組織体を形成した。

そのほか、(i) 高感度に刺激応答するブロック、末端官能性ポリマーの合成、(ii) ルイス酸を用いないHClによるリビングカチオン重合、(iii) 星型ポリマーを用いた金属ナノ微粒子触媒の創製などを行った。

<参考文献>

- (1) A. Kanazawa *et al.* Heterogeneously Catalyzed Living Cationic Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether Using Iron (III) Oxide, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 2420-2421 (2007).
- (2) S. Kanaoka, *et al.* Thermosensitive Gold Nanoclusters Stabilized by Well-Defined Vinyl Ether Star Polymers: Reusable and Durable Catalysts for Aerobic Alcohol Oxidation, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 12060-12061 (2007).
- (3) K. Seno *et al.* Thermosensitive Diblock Copolymers with Designed MWD: Synthesis by Continuous Living Cationic Polymerization and Micellization Behavior, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **46**, 2212-2221 (2008).
- (4) M. Yonezumi *et al.* Living Cationic Polymerization of α -Methyl Vinyl Ethers Using SnCl_4 , *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **46**, 2202-2211 (2008).
- (5) S. Aoshima *et al.* New Stage in Living Cationic Polymerization: An Array of Effective Lewis Acid Catalysts and Fast Living Polymerization in Seconds, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. (Highlight)* **45**, 1801-1813 (2007).
- (6) S. Aoshima *et al.* Synthesis of Stimuli-Responsive Polymers by Living Polymerization: Poly(*N*-Isopropylacrylamide) and Poly(Vinyl Ethers), *Adv. Polym. Sci.* **210**, 169-208 (2008).
- (7) S. Kanaoka *et al.* Recent Advances in Base-Stabilized Living Cationic Polymerization: New Catalysts and Selective Synthesis of Stimuli-Responsive Polymers, T. Sato (ed), Osaka Univ. Press, 41-51 (2007).

高分子反応化学研究室

<スタッフ> 岡村高明 (講師)

<研究のキーワード>

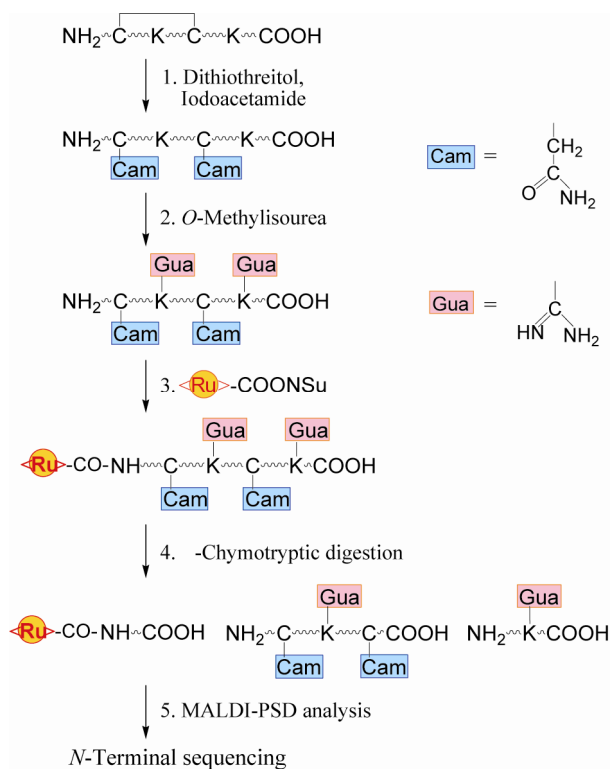
- (1) 高分子錯体 (2) 金属蛋白質 (3) 水素結合 (4) 非天然型アミノ酸
(5) アミノ酸配列決定 (6) 光スイッチング (7) イオン伝導性高分子

<平成19年度の主な研究活動概要>

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

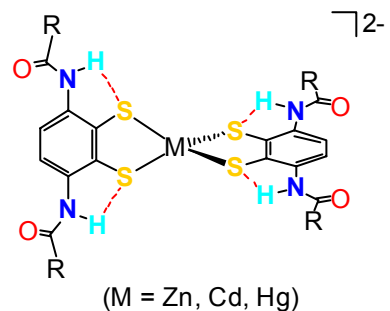
ルテニウム錯体型試薬を用いた蛋白質混合物の全N端アミノ酸配列の同時検出

従来の質量分析を用いる手法では、ペプチドの配列に検出感が大きく依存し、検出感の高いペプチドのみが優先的に検出されてしまい全てのペプチドを同時に検出することは困難である。当研究室で開発したビス(ターピリジン)ルテニウム錯体型標識試薬を用いるとアミノ酸配列に依存することなく高感度での検出が可能である¹⁾。蛋白質のシスチンのジスルフィド結合を還元アルキル化し、リシン側鎖をグアニジル化することでN末端のみにルテニウム錯体型標識試薬を導入した(右図)。4つのN端を含む蛋白質の混合物に上記の方法で標識し、酵素消化をした後、質量分析を行うと全ての標識されたN端ペプチドフラグメントのみが検出され、アミノ酸配列の決定が行えた²⁾。



メタロチオネインモデル錯体

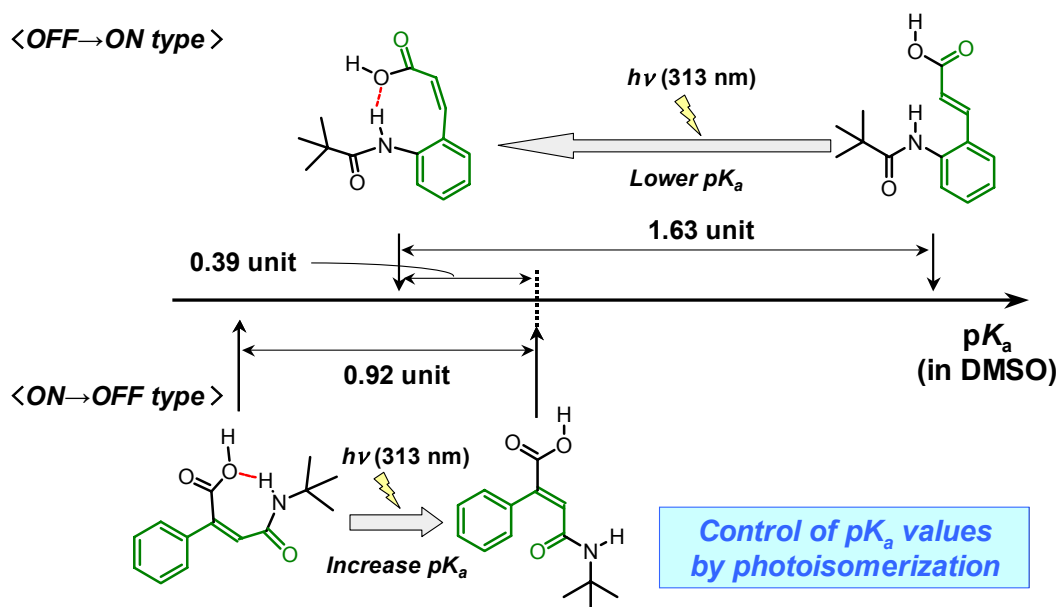
分子内 NH...S 水素結合を有するメタロチオネインモデル錯体(右図)を合成し、X線結晶構造解析、IRスペクトル、NMRスペクトルにより NH...S 水素結合の形成と M-S 結合の性質との関連について調べた。金属イオンとして Zn²⁺、Cd²⁺、Hg²⁺を用い、同形の錯体を合成したところ、NH...S 水素結合の強さは亜鉛に比べカド



ミウムと水銀錯体が強いことが IR スペクトルにより示され、理論計算の結果もこれに支持した。NBO(natural bond orbital)を用いた解析の結果を併せると、メタロチオネインが毒性の高いカドミウムや水銀を亜鉛に比べて効率良く捕捉し、この金属 - 硫黄結合を NH...S 水素結合が制御していることを示している³⁾。

分子内水素結合の光スイッチングによる酸性度の制御

光異性化により分子内水素結合を能動的に切り替えることで、光刺激による化学的性質（酸性度）の制御を達成した。桂皮酸骨格の *trans/cis* 光異性化に伴い、アミドがカルボキシル基に近接し、水素結合を形成する化合物（OFF → ON タイプ）⁴⁾と、逆に遠ざかり、水素結合を切断する化合物（OFF ← ON タイプ）を合成した。これらの分子の DMSO 溶媒中における酸性度をイオン交換反応により評価したところ下図の数直線の関係が得られた。桂皮酸骨格の光異性化に伴い、OFF → ON タイプの化合物は酸性度が増大し、ON ← OFF タイプの化合物は酸性度が減少しており、異性化の前後で酸性度が逆転していることが明らかとなった。



<参考文献>

- (1) A. Ito, T. Okamura, K. Masui, M. Kaneko, R. Masui, K. Ake, S. Kuramitsu, M. Yamaguchi, H. Kuyama, E. Ando, S. Norioka, T. Nakazawa, S. Tsunasawa, H. Yamamoto, and N. Ueyama, *Analyst* **132**, 358-364 (2007).
- (2) A. Ito, T. Okamura, H. Yamamoto, N. Ueyama, M. Yamaguchi, H. Kuyama, E. Ando, S. Tsunasawa, K. Ake, R. Masui, S. Kuramitsu, T. Nakazawa, and S. Norioka, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **21**, 2647-2653 (2007).
- (3) K. Baba, T. Okamura, H. Yamamoto, T. Yamamoto, and N. Ueyama, *Inorg. Chem.* **47**, 2837-2848 (2008).
- (4) T. Matsuhira, H. Yamamoto, T. Okamura, and N. Ueyama, *Org. Biomol. Chem.* **6**, in press (DOI: 10.1039/b719960k) (2008).

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

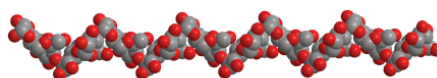
<平成 19 年度の主な研究活動概要>

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樹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。

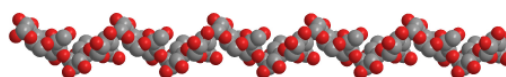
アミローストリス(フェニルカルバメート)(ATPC)の希薄溶液物性

ATPCの固有粘度は非常に強い溶媒依存性を持つ。我々は、1,4-ジオキサン(DIOX)、2-エトキシエタノール(2EE)、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルイソブチルケトン中での光散乱、小角X線散乱、粘度、赤外吸収、円二色性を異なる分子量の試料について測定することによってこれらの溶媒中における鎖の形態を詳細に解析した。その結果 ATPC は DIOX、2EE 中で水素結合によって安定化されらせん構造を形成しているのに対し、ケトンやエステル中では 10~30%伸長していることがわかった。図1に異なる溶媒中における ATPC 鎖の長さの比較より、溶媒によって ATPC 鎖の局所構造が大きく異なることがわかる。この原因として、溶媒分子のカルボニル基による ATPC 分子内水素結合の切断に伴うらせん構造の崩壊だけでなく、溶媒分子と高分子との水素結合形成に伴う ATPC 主鎖の内部回転の制限が起こることが挙げられる。溶媒分子のカルボニル基周りの高高さの増大とともに ATPC 鎖の剛直性が有意に増大したこともこの結果を支持する。

1,4-ジオキサン、2-エトキシエタノール中
 $h=0.34\text{nm}$ $L=6.8\text{nm}$



酢酸エチル、酢酸メチル中
 $h=0.39\text{nm}$ $L=7.8\text{nm}$



MIBK中
 $h=0.45\text{nm}$ $L=9.0\text{nm}$

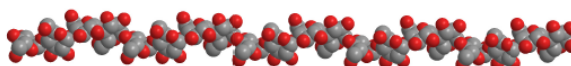


図 1. さまざまな溶媒中における 20 量体 ATPC のアミロース骨格の全長の比較。(ただし内部回転角には 4/1 らせんを仮定)

アミローストリス(ブチルカルバメート)(ATBC)の希薄溶液物性

アミロースの 3 つの水酸基を *n*-ブチルカルバメート基で置換したアミローストリス(*n*-ブチルカルバメート)(ATBC)がアルコール類やエーテル類に非常に高い溶解性

を示すこと、さらにその固有粘度が比較的低い分子量でも強く溶媒に依存する、すなわち高分子主鎖の堅さ或いは局所の構造が溶媒に依存することを見出した。ATBC がもつ NH 基と C=O 基間の水素結合、或いはこれらのサイトと溶媒分子との水素結合が ATBC 分子の広がりやコンホメーションに顕著な影響を与えていることが示唆される。図 2 のクラツキープロットを含む ATBC の希薄溶液挙動を詳細に検討した結果メタノール中で持続長 5 nm 程度の比較的屈曲性の高い鎖として振舞うのに対し、テトラヒドロフラン(THF)中では持続長 45 nm の典型的な剛直性鎖として振舞うことが見出された。

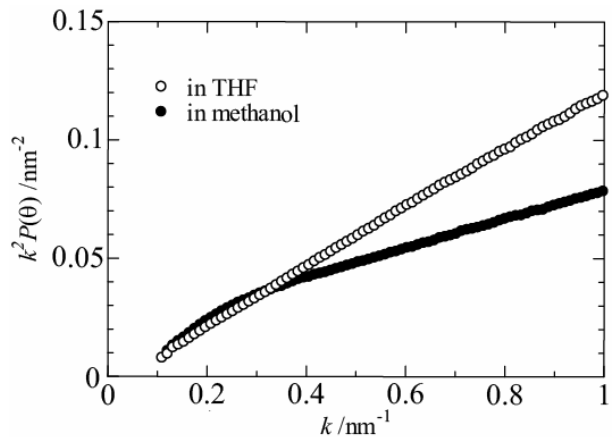


図 2. 重量平均分子量 54800 の試料のクラツキープロット。

櫛形高分子電解質の水溶液中における側鎖の広がり

分子内に非常に高密度な負電荷をもつ櫛形高分子であるポリスチレンスルホン酸ポリマクロモノマーナトリウム塩(NaPSSPMM、図 3 に分子の模式図を示す)が水溶液中においてどのような形態をとるのかを放射光小角 X 線散乱法を用いて調べた。図 4 に側鎖重合度 15 で主鎖重合度が異なる 3 試料の 0.05M NaCl 水溶液中におけるクラツキープロットを示す。実線は図中に示したサイズの円筒の散乱関数である。比較的短い側鎖長にもかかわらずその太さは同じ側鎖長を持つ非電解質ポリマクロモノマーのそれと比べ 10% 以上大きい。このことは側鎖間の静電反発が主鎖だけでなく側鎖も伸長させることを意味する。

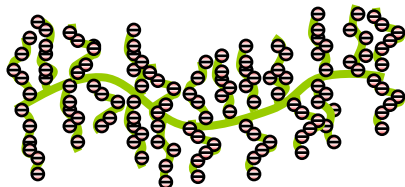


図 3. 電解質ポリマクロモノマー分子の模式図

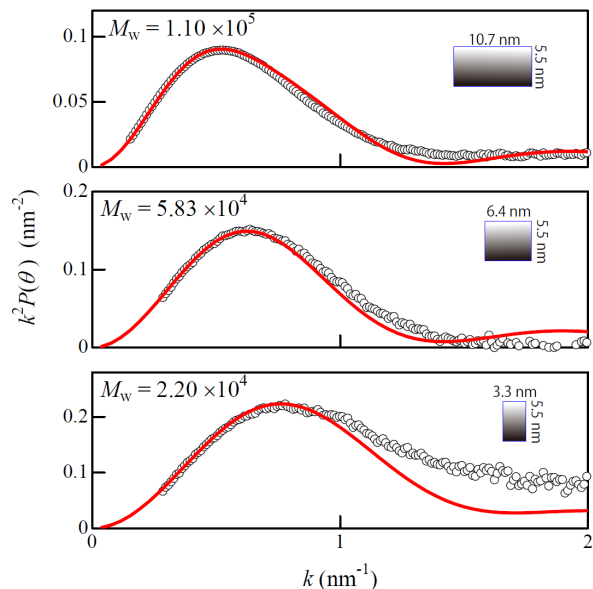


図 4. 0.05 M NaCl 水溶液中における NaPSSPMM のクラツキープロット。図中の実線は円筒に対する計算値。

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19年度の主な研究活動概要>

当研究室では、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。

I. 高分子ブレンドのダイナミクス 高分子ブレンドについて、そのダイナミクスを理解するためには、濃度揺らぎの効果と分子運動の協同運動性に関する知見を得ることが不可欠である。これらを精査するためには、ダイナミクスが極端に異なる組み合わせ、すなわちガラス転移温度が大きく異なる高分子/高分子ブレンドや、分子量が小さい低分子との混合系を利用することが有効である。今年度の研究では、1) ガラス転移温度が大きく異なる高分子/高分子ブレンドとして、ポリ(4-*t*-ブチルスチレン)/ポリイソプレン均一ブレンド(PtBS/PI)、2) 分子量が小さい低分子を用いた高分子/低分子ブレンドとして、炭酸ガス可塑化系について研究を行った。

1) PtBS/PI ブレンドについて、粘弾性測定、誘電分散測定を行い、濃度揺らぎが各成分高分子のダイナミクスへ及ぼす影響について検討を行った。実験に先だち、小角X線散乱法により、測定温度範囲では均一相であることを確認した。その結果、短時間域で緩和するポリイソプレンの誘電ノーマルモードには時間温度換算則が成立せず、この時間域では濃度揺らぎが凍結されていることが示唆された¹。また、射光法による流動複屈折測定装置を開発し、粘弾性との同時測定により成分高分子の粘弾性緩和を個別に評価することに成功した。

2) 炭酸ガス可塑化系 加圧により炭酸ガスを高分子に溶解させ、高分子ダイナミクスへの影響を誘電緩和法により検討した。その結果、誘電ノーマルモードとして観測される高分子の大規模運動については、濃度揺らぎの効果を受けないことが明らかになった²。つぎに、誘電セグメントモードについて検討したところ、従来の高沸点の低分子を用いた高分子/低分子ブレンドでは、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のに対し、炭酸ガス可塑化系では、緩和時間分布が全く広がらないことが判明した。この結果は、従来の濃度揺らぎの効果の解釈では説明できず、濃度揺らぎの効果には分子サイズが重要であることを示すものである。

II. 高分子及び糖の水和構造 環状オリゴ糖である、 α -、 β -、さらにシクロデキストリン(CD)の水酸基を幾つかの度合いでメチル化とヒドロキシプロピル化した化学修飾CDの水溶液中での水和数を高周波誘電緩和測定法によって評価した。化学修飾前はCD中のグルコース環当たりの水和数は6程度であったが、完全メチル化によって15程度にまで増加することが明らかになり、化学修飾CDが示すより高い溶解性の原因は水和数の増加によって説明された。³

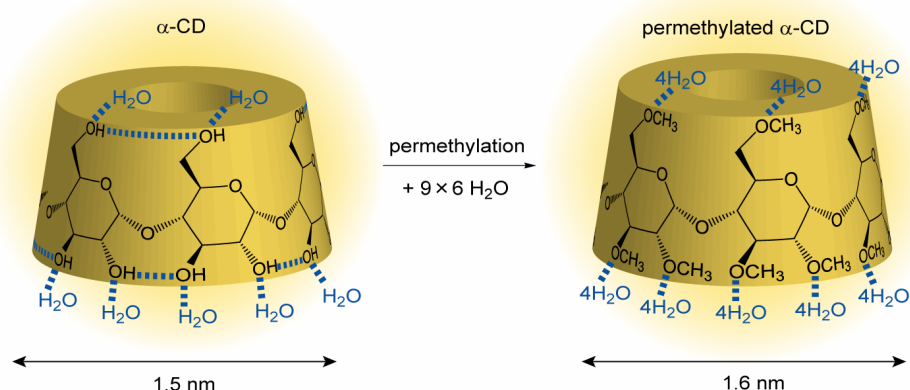


Figure 1. Schematic illustration of transference in the hydration states from plain α -CD into permethylated α -CD.

III. 水素結合と高分子の分子運動特性 分子間で水素結合可能な高分子の分子運動特性を、誘電緩和と粘弾性緩和測定により評価した。具体的にはポリ酢酸ビニル (PVAc) を部分的に鹸化した共重合体 (酢酸ビニルとビニルアルコールの共重合体) P(VAc-VOH)を研究対象とした。水酸基含率 f_{OH} の増加に伴い、ガラス転移温度 T_g と誘電的セグメント緩和時間 τ_{seg} が増加し、両者は良い対応関係を示すことがわかった。一方、粘弾性緩和測定により求めた終端緩和時間 τ_e も、 f_{OH} の増加により増大したが、その増加の割合が τ_{seg} と比べ大きくなることもわかった。この結果より、長寿命の水素結合会合体の形成が示唆された。

高分子に低分子可塑剤を混合した系において、成分ダイナミクスを詳細に検討した。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) と 4-pentyl-4'-cyanoterphenyl (5CT) (Figure 2)を用い、高分子にはポリスチレン (PS)を用いた。そして、誘電測定により低分子の運動を、粘弾性測定により PS の運動を独立に評価した。その結果、各成分の緩和時間が同じ温度依存性を持つことがわかり、PS の (セグメント) 運動と 5CB や 5CT の回転運動が完全に協同的であると結論した。

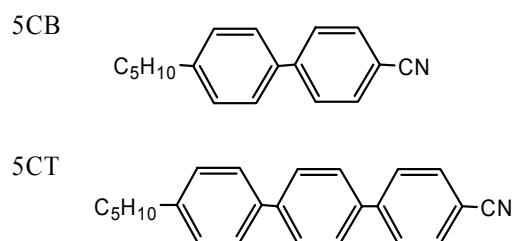


Figure 2 Chemical structures of 5CB and 5CT.

< 参考文献 >

- (1) H. Watanabe, Y. Matsumiya, J. Takada, H. Sasaki, Y. Matsushima, A. Kuriyama, T. Inoue, K. H.Ahn, W. Yu, and R. Krishnamoorti, *Macromolecules* **40**, 5389-5399 (2007).
- (2) Y. Matsumiya, T. Inoue, H. Watanabe, S. Kihara, and M. Ohshima, *Nihon Reoroji Gakkaishi* **35**, 155-161 (2007).
- (3) T. Shikata, R. Takahashi, and Y. Satokawa, *J. Phys. Chem. B* **111**, 12239-12247 (2007).

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19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、さまざま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、その自己組織化を利用して様々な構造や機能を有する抗体超分子を構築してきた。平成19年度はCDを用いて環状エステルを重合し、ポリエステルを得る過程で、CDが重合触媒として機能するだけでなく、高分子鎖を取り込みシャペロン様の機能を示すことを見出した。また抗体を触媒とした物質変換やエネルギー変換を行い、光エネルギーを用いて水から水素を発生するシステムを構築した。

(1) シクロデキストリンを用いた環状エステルの重合(シャペロン様機能)

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。今回、ラクトンの重合後、さらにラクトンモノマーを加え加熱することにより、さらに重合が進行し、より高重合度のポリエステルが得られることを見出した。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んだ(Figure 1)。その機構はタンパク質の生成の機構によく似たシャペロン様の機能であることを見出した。

(2) 光による超分子錯体の構造制御

trans-スチルベンを修飾した β -CDダイマーとゲストダイマーを用いて可逆的な超分子錯体系の構築を試みた。得られた錯体に350 nmの光照射したところ、光照射前の方が分子サイズは小さく、光照射後は濃度に依存して分子サイズの増大が観測された。このことから、光照射前

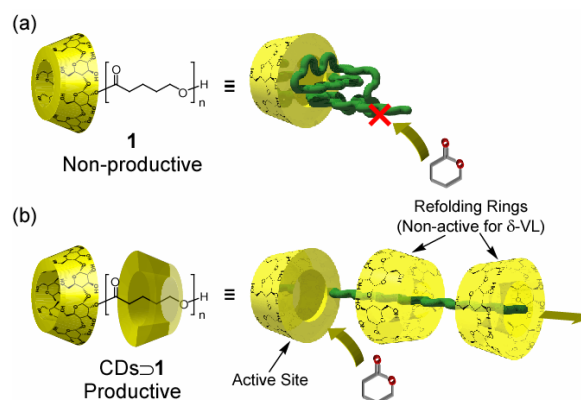
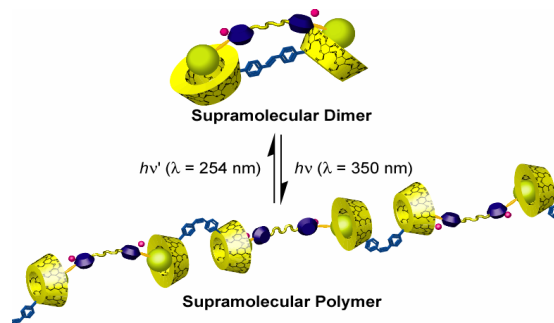


Figure 1. Schematic representations of the mechanism for reinitiating the polymerization of δ -VL by **1** or CDs>1 in bulk at 100 °C.

Scheme 1. Photoisomerization behavior of supramolecular complexes formed by stilbene-linked β -CD dimer with a guest dimer.



には挟み込み型の超分子ダイマーを形成し、光照射後には超分子ポリマーに変化することがわかった (Scheme 1)。

(3) カーボンナノチューブを利用したヒドロゲル形成

単層カーボンナノチューブ(SWNT)の可溶化・機能化を目的として、SWNT 表面に β -CD を導入した β -CD-SWNT 複合体を合成した。ドデシル基を側鎖に導入したゲストポリマーを混合すると SWNT ヒドロゲルの形成を確認した。一方、競争ゲストの添加により、ゲルはゾルへと転移する現象が見られた (Scheme 2)。

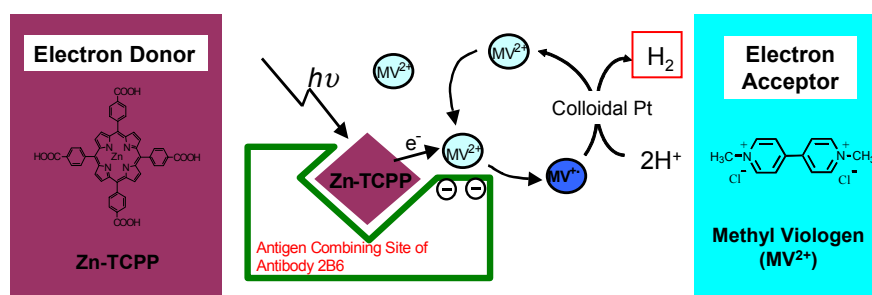
(4) 人工筋肉分子を志向した超分子錯体

差し違い型 CD ダイマーを合成し、溶媒を変化させたときの構造変化を観察した。その結果、有機溶媒中では収縮状態にあり、水が混合されると伸張状態へと変化することがわかった (Figure 2)。

(5) ポルフィリン - 抗体複合体によるエネルギー変換

水溶性の合成ポルフィリンに対するモノクローナル抗体の一種、抗体2B6はポルフィリン亜鉛錯体と複合体を形成し、ポルフィリンの励起寿命を長寿命化させるとともにポルフィリンから電子アクセプターへの電子移動を促進させることがわかった。この系にプロトンの還元触媒として白金コロイドを添加し、新たな水素発生システム (Scheme 3) を構築した。

Scheme 3. A hydrogen evolution system constructed by using the complex of monoclonal antibody with porphyrin, methyl viologen, and Pt colloid.



< 参考文献 >

- (1) M. Osaki, Y. Takashima, H. Yamaguchi, and A. Harada, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 14452-14457 (2007).
- (2) M. Osaki, Y. Takashima, H. Yamaguchi, and A. Harada, *Macromolecules* **40**, 3154-3158 (2007).
- (3) P. Kuad, A. Miyawaki, Y. Takashima, H. Yamaguchi, and A. Harada, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 12630-12631 (2007).
- (4) T. Ogoshi, Y. Takashima, H. Yamaguchi, and A. Harada, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 4878-4879 (2007).
- (5) S. Tsukagoshi, A. Miyawaki, Y. Takashima, H. Yamaguchi, and A. Harada, *Org. Lett.* **9**, 1053-1055 (2007).

Scheme 2. Gel to sol transition upon addition of a competitive guest or a competitive host.

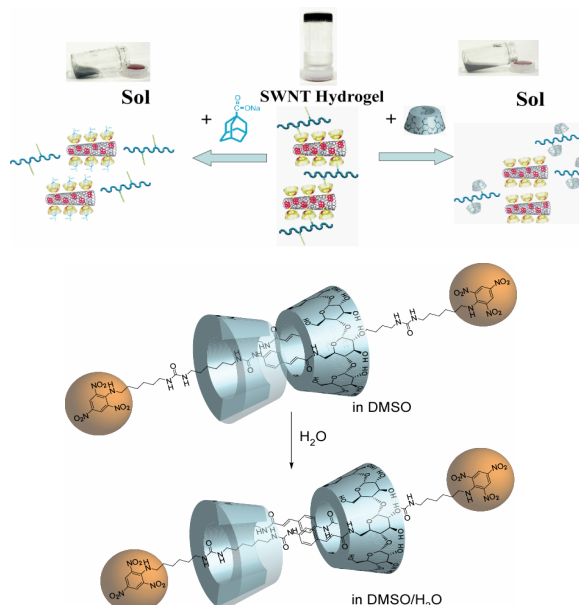


Figure 2. A schematic representation of an artificial molecular muscle using CD.

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) 包接化合物

<平成19年度の主な研究活動概要>

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

(1) コラーゲン繊維における D-stagger 構造の解明

天然コラーゲン分子は分子軸方向に67 nmだけ隣の分子とズレて繊維を形成する。そのため、300 nmの長さのコラーゲン分子でも無限の長さのロープとなり得る。この厳密なズレの原因については古くより検討されてきたが、未だに満足のいく解は得られていない。その原因の一つは繊維形成時の単位構造であるコラーゲンの分子構造が間違っていたことにもある。我々は、我々の提案している7/2-helix構造が正しいとの確信を最近得た。そこで、この分子構造とコラーゲン配列中の荷電側鎖を持つアミノ酸(Arg, Lys, Glu, Asp)の分布に基づき、平行に並べた2つのコラーゲン分子が分子軸方向に何残基ズレた時、静電エネルギーが安定になるかを調べた。I型コラーゲンは $\alpha 1$ 鎖2本と $\alpha 2$ 鎖1本から成るヘテロトライマーであり、3本鎖間のズレ(1残基 stagger)を考慮する際、3種類の組み合わせについて考える必要がある。一方、同様の D-stagger 構造をとるII型、III型は $\alpha 1$ 鎖3本から成るホモトライマーであり、1種類の組み合わせだけである。また、I型の $\alpha 1$ 鎖3本でも同様の D-stagger 構造をとることが知られている。これらホモトライマーについて、次のようなほぼ共通した結果が得られた。

これらホモトライマーでは、コラーゲン分子中の(+)荷電と(-)荷電のアミノ酸の数の違いから静電相互作用エネルギーが全体的にシフトすることは有っても、1D(=670 Å、233~235残基数に相当)だけズレた所が、相互作用エネルギーのローカルミニマムに対応していた(Fig.1)。このことから、D-stagger構造形成の主たる要因はコラーゲン分子間の静電相互作用であると考えた。

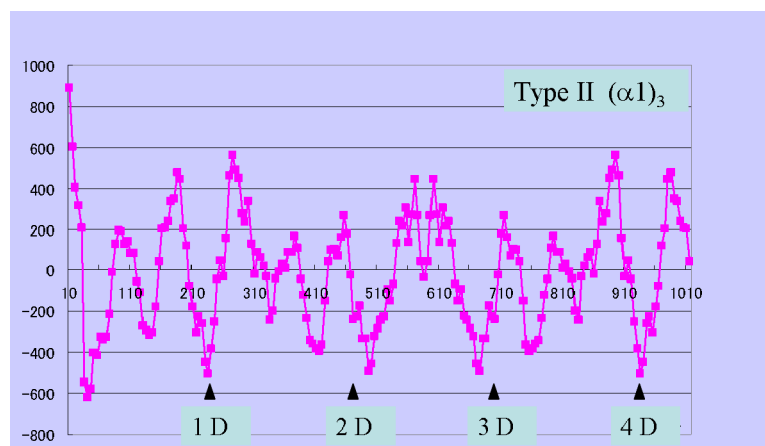


Fig.1 ヒト Type II 型コラーゲンの分子間静電相互作用エネルギー。縦軸は任意スケールのエネルギー、横軸は平行に並べた2分子間の分子軸方向のズレ。

(2) 小角 X 線回折による D-周期に対するテロペプチドの影響

我々は、コラーゲンのらせん部分のアミノ酸配列が D-stagger 構造をとるべくコードされていると考え、らせん部分のアミノ酸配列を用いて上記(1)の研究を行っている。本研究では、非らせん部分である両末端のテロペプチドを、切断箇所の異なる複数の酵素により切断した種々のアテロコラーゲン(テロペプチド部分を除いたコラーゲン)から繊維を再構成して、D-周期が現れるかどうかを小角 X 線回折実験により検討した。その結果、アテロコラーゲンでも長周期(D)はコラーゲン繊維の場合と変わらず、また、水分含量減少により、コラーゲン繊維の場合と同様に 68 nm から 65 nm へと減少していくことがわかった。

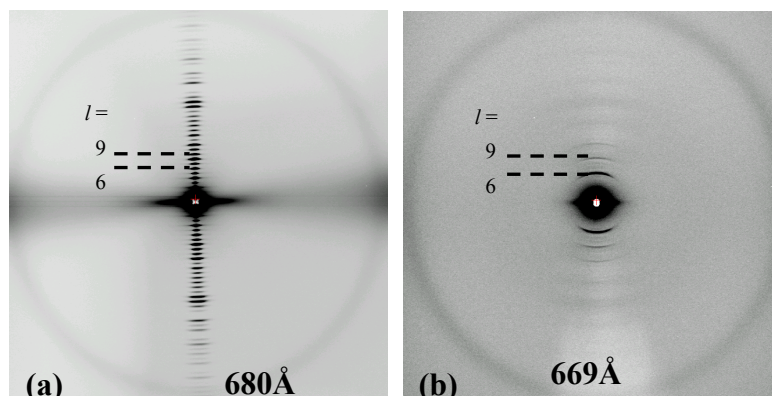


Fig.2 (a) Wallaby の尻尾の腱、(b)ペプシン処理した I 型コラーゲンの押し出し成型試料の小角回折 (SPring-8, BL40B2)。点線は 6 層線、9 層線の反射を示す。

(3) 不凍糖蛋白質の構造化学的研究

南氷洋に生息する魚類の血中に含まれている不凍糖蛋白質(AFGP)は、恒常的に氷点下である環境において血液を凍結から防ぐ役割を担っている。分子量にもとづいて 8 種類に分類されている AFGP は、何れにおいても主鎖は(Ala-Ala-Thr)の繰り返し構造であり、Thr には糖鎖が結合している。AFGP は血液中の氷の表面に付着して、氷の結晶成長を抑制することが明らかになってきた。今回、付着前後での構造変化を、小角 X 線散乱並びに赤外 ATR 分光法を用いて調べた。水溶液中では AFGP 5(13kDa)の回転半径 R_g は、同程度の分子量をもつ球状蛋白リゾチーム(14kDa)の R_g 約 1.7nm と比較してかなり大きく(表 1)、AFGP はかなり広がった分子形態である。過冷却度を大きくしても赤外吸収や X 線散乱ともに顕著な変化は生じないが、氷の発生により ヘリックスに由来する赤外バンドは不連続的な強度増大を示し、氷表面に付着する際に AFGP の分子形態が大きく変化することが明らかになった。

表 1. R_g (nm) の温度依存性

温度 (°C)	AFGP 8 (2.6kDa)	AFGP 5 (13kDa)
-10	1.7	3.7
-5	1.7	3.6
0	1.6	3.4

<参考文献>

- (1) Y. Uda, S. Zepeta, F. Kaneko, Y. Matsuura, and Y. Furukawa, *J. Phys. Chem. B.* **111**, 14355 -14361 (2007).

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) 両親媒性高分子 (2) ランダム共重合体 (3) ブロック共重合体
(4) テレケリック高分子 (5) ミセル化 (6) 増粘効果

<平成19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19年度は、次の研究を行った：(1) 疎水化高分子電解質のミセル化と増粘効果；(2) 疎水化テレケリック高分子の会合挙動；(3) 両親媒性ブロック共重合体のミセル化挙動；(4) 球状タンパク質の温度誘起会合；(5) 両親媒性高分子電解質とノニオン性界面活性剤との相互作用。以下では、これらのうち、(1)、(2)、および(5)について紹介する。

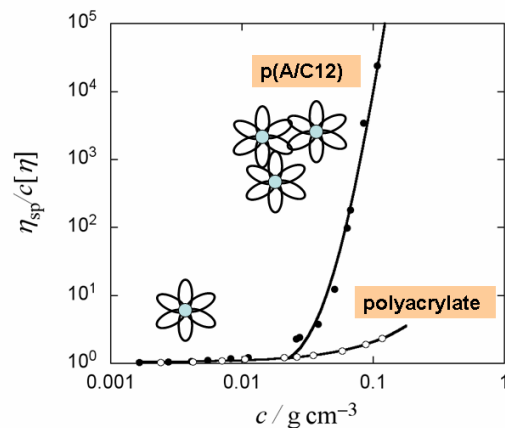
疎水化高分子電解質のミセル化と増粘効果

両親媒性ランダム共重合体は、塩水溶液中で星形ミセルを形成する。ただし、全ての疎水基がミセルコア内に取り込まれているわけではない。この共重合体水溶液の濃度を増加させていくと、ある濃度以上で溶液粘度が急激に増加する(右図参照)。この増粘効果の起源を静的・動的散乱法により調べた。

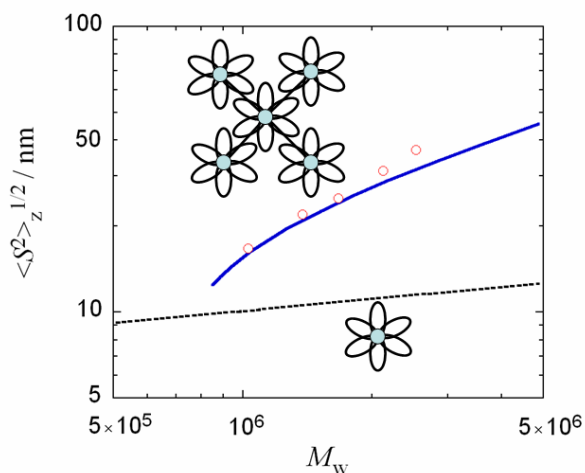
希薄溶液中に存在する花形ミセルは、濃度増加にともなって、ミセルコア内に取り込まれていない疎水基間でランダムに会合する。動的散乱法より見積もられたその会合体の自己拡散係数と溶液粘度の濃度依存性が、ランダム会合体に関するカスケード理論により首尾一貫して説明されたことより、この花形ミセルのランダム会合が、増粘効果の起源であると結論した。電解質モノマーとしてスルホン基とカルボキシ基を有する2種類の両親媒性ランダム共重合体では、後者の方がより低濃度で顕著な増粘効果が観測されたが、これは単位花形ミセルの会合数が後者の方が多く、ミセルコア内に取り込まれていない疎水基間の接触数が多いので会合しやすかったためと考えられる。

疎水化テレケリック高分子の会合挙動

両末端に疎水基を有する親水性高分子は、希薄水溶液中で花形ミセルを形成する典型例と考えられてきた。ところが、ある疎水化テレケリック高分子の水溶液について静的散乱測定を行ったところ、かなり希薄な濃度領域において、孤立した花形ミセ



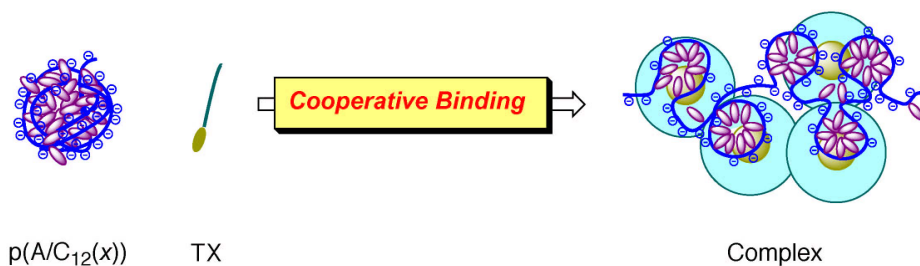
ルに期待されるよりも大きいサイズの会合体形成が認められた。これは、希薄領域においてもテレケリック鎖が一部ブリッジ鎖となって花形ミセルの会合が起こっていることを示している。ミセル会合体の会合数と回転半径の濃度依存性は、会合性高分子の理論に基づき、定量的に説明できることを実証した(右図参照)。



両親媒性高分子電解質とノニオン性界面活性剤との相互作用

水溶液中において、水溶性高分子と界面活性剤は、静電相互作用や疎水性相互作用、あるいは水素結合などによって相互作用し、様々な形態の複合体を形成する。本研究では、疎水性相互作用に焦点を絞り、異なる疎水基含量を有する両親媒性ランダム共重合体および異なる分子量を有する両親媒性交互共重合体とノニオン性界面活性剤との相互作用を前端解析連続キャピラリー電気泳動 (FACCE) および、動的光散乱を用いて調査した。FACCE とは、通常のキャピラリーゾーン電気泳動とは異なり、サンプルを含む泳動バッファーを用いて電気泳動を行うため、サンプル濃度の変化がほとんどなく、平衡系を調べるために有効な測定法である。

比較的高い疎水基含量の両親媒性高分子電解質は、水溶液中で主鎖が高度に折りたたまれ、ミセルを形成することが知られている。ノニオン性界面活性剤の存在下、動的光散乱を測定することにより、両親媒性高分子電解質はノニオン性界面活性剤と相互作用し、主鎖がいくらかアンフォールドしてコンプレックスが形成することがわかった(下図参照)。さらに、FACCE によって得られた結果から、両親媒性高分子電解質とノニオン性界面活性剤との混合物について作製した等温吸着図から、この相互作用は協同的であることが分かった。疎水基含量の異なる両親媒性ランダム共重合体の等温吸着図を比較したところ、疎水基含量が 50 mol %以上のポリマーの方が疎水基含量が 38 mol %以下のポリマーよりも協同性が強いことが分かった。一方、分子量の異なる両親媒性交互共重合体の等温吸着図を比較したところ、協同性は分子量にほとんど依存しないことが明らかとなった。



<参考文献>

- (1) R. Nojima, T. Sato, X. Qiu, and F. M. Winnik, *Macromolecules*, **41**, 292-294 (2008).
- (2) A. Hashidzume, S.-i. Watanabe, and Y. Morishima, *Langmuir*, **23**, 2191-2197 (2007).

論文リスト
(2007 年分)

Original Papers

- O-1** Heterogeneously Catalyzed Living Cationic Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether Using Iron (III) Oxide
A. Kanazawa, S. Kanaoka, and S. Aoshima
J. Am. Chem. Soc. **129**, 2420-2421 (2007).
- O-2** Thermosensitive Gold Nanoclusters Stabilized by Well-Defined Vinyl Ether Star Polymers: Reusable and Durable Catalysts for Aerobic Alcohol Oxidation
S. Kanaoka, N. Yagi, Y. Fukuyama, S. Aoshima, H. Tsunoyama, T. Tsukuda, and H. Sakurai
J. Am. Chem. Soc. **129**, 12060-12061 (2007).
- O-3** Infrared Spectroscopic Investigation of Poly(2-methoxyethyl vinyl ether) during Thermosensitive Phase Separation in Water
Y. Maeda, H. Yamauchi, M. Fujisawa, S. Sugihara, I. Ikeda, and S. Aoshima
Langmuir **23**, 6561-6566 (2007).
- O-4** Pressure-Induced Reentrant Micellization of Amphiphilic Block Copolymers in Dilute Aqueous Solutions
N. Osaka, S. Miyazaki, S. Okabe, H. Endo, A. Sasai, K. Seno, S. Aoshima, and M. Shibayama
J. Chem. Phys. **127**, 94905-94909 (2007).
- O-5** Cell Attachment to PET Films Coated with a Thermosensitive Block Copolymer with Different Chemical Composition
T. Takamoto, K. Yasuda, T. Tsujino, S. Sugihara, S. Kanaoka, S. Aoshima, and Y. Tabata
J. Biomat. Sci., Polym. Ed. **18**, 1211-1222 (2007).
- O-6** Synthesis and Molecular Structures of S-2-FcNHCOC₆H₄SH and [M^{III}(OEP)(S-2-FcNHCOC₆H₄)] (Fc = Ferrocenyl, M = Fe, Ga): Electrochemical Contributions of Intramolecular NH \cdots O=C and NH \cdots S Hydrogen Bonds
T. Okamura, T. Iwamura, H. Yamamoto, and N. Ueyama
J. Organomet. Chem. **692**, 248-256 (2007).

- O-7** Synthesis, Crystal Structure and Photoluminescence Property of Zinc(II), Cadmium(II), and Lead(II) Complexes with Bidentate Ligand: 1-(1-Imidazolyl)-4-(imidazol-1-ylmethyl)benzene (IIMB)
Q. Chu, L.-Y. Kong, T. Okamura, H. Kawaguchi, W.-L. Meng, W.-Y. Sun, and N. Ueyama
Z. Anorg. Allg. Chem. **633**, 326-331 (2007).
- O-8** Synthesis, Crystal Structure and Nonlinear Optical Property of Cadmium(II) and Copper(II) Complexes with Novel Chiral Ligand
Y.-W. Sheng, Y. Wang, T. Okamura, W.-Y. Sun, and N. Ueyama
Chem. Commun. **10**, 432-436 (2007).
- O-9** High Sequence-Coverage Detection of Proteolytic Peptides Using a Bis(terpyridine)ruthenium(II) Complex
A. Ito, T. Okamura, K. Masui, M. Kaneko, R. Masui, K. Ake, S. Kuramitsu, M. Yamaguchi, H. Kuyama, E. Ando, S. Norioka, T. Nakazawa, S. Tsunasawa, H. Yamamoto, and N. Ueyama
Analyst **132**, 358-364 (2007).
- O-10** Structure Variation of Mercury(II) Halide Complexes with Different Imidazole-Containing Ligands
X.-F. Wang, Y. Lv, T. Okamura, H. Kawaguchi, G. Wu, W.-Y. Sun, and N. Ueyama
Cryst. Growth Des. **7**, 1125-1133 (2007).
- O-11** Anion Effect on Structure of Silver(I) Complexes with New Unsymmetrical Tripodal Ligand
J. Xie, Y.-Q. Huang, T. Okamura, W.-Y. Sun, and N. Ueyama
Z. Anorg. Allg. Chem. **633**, 1211-1216 (2007).

- O-12** Simultaneous Detection of N-Terminal Fragment Ions in a Protein Mixture Using a Ruthenium(II) Complex
A. Ito, T. Okamura, H. Yamamoto, N. Ueyama, M. Yamaguchi, H. Kuyama, E. Ando, S. Tsunasawa, K. Ake, R. Masui, S. Kuramitsu, T. Nakazawa, and S. Norioka
Rapid Commun. Mass Spectrom. **21**, 2647-2653 (2007).
- O-13** New Metal-Organic Frameworks with Large Cavities: Selective Sorption and Desorption of Solvent Molecules
Y. Wang, Y.-Q. Huang, G.-X. Liu, T. Okamura, M. Doi, Y.-W. Sheng, W.-Y. Sun, and N. Ueyama
Chem. Eur. J. **13**, 7523-7531 (2007).
- O-14** Syntheses, Structures and Luminescent Properties of Three Silver(I) Complexes with a Novel Imidazole-Containing Schiff Base Ligand
X.-H. Lu, Y.-Q. Huang, L.-Y. Kong, T. Okamura, W.-Y. Sun, and N. Ueyama
Z. Anorg. Allg. Chem. **633**, 2064-2070 (2007).
- O-15** Specific Isolation of N-Terminal Fragments from Proteins and Their High-Fidelity *de novo* Sequencing
M. Yamaguchi, T. Obama, H. Kuyama, D. Nakayama, E. Ando, T. Okamura, N. Ueyama, T. Nakazawa, S. Norioka, O. Nishimura, and S. Tsunasawa
Rapid Commun. Mass Spectrom. **21**, 3329-3336 (2007)..
- O-16** Anion and Additive Effects on the Structure of Mercury(II) Halides Complexes with Tripodal Ligand
X.-F. Wang, Y. Lv, Z. Su, T. Okamura, G. Wu, W.-Y. Sun, and N. Ueyama
Z. Anorg. Allg. Chem. **633**, 2695-2700 (2007).
- O-17** Viscoelastic and Dielectric Behavior of a Polyisoprene/poly(4-tert-butyl styrene) Miscible Blend
H. Watanabe, Y. Matsumiya, J. Takada, H. Sasaki, Y. Matsushima, A. Kuriyama, T. Inoue, K. H. Ahn, W. Yu, and R. Krishnamoorti
Macromolecules **40**, 5389-5399 (2007).

- O-18** Observation of Phase Separation with Rheological Measurement
J. Takada, H. Sasaki, Y. Matsushima, A. Kuriyama, Y. Matsumiya, T. Inoue, and H. Watanabe
Nihon Reoroji Gakkaishi **35**, 221-224 (2007).
- O-19** Dielectric Behavior of *cis*-Polyisoprene in Carbon Dioxide under High Pressure
Y. Matsumiya, T. Inoue, H. Watanabe, S. Kihara, and M. Ohshima
Nihon Reoroji Gakkaishi **35**, 155-161 (2007).
- O-20** Small Angle Neutron Scattering Study of Polyelectrolyte Conformation Incorporated into Hybrid Threadlike Micelles under Strong Shear Flows
K. Nakamura and T. Shikata
J. Phys. Chem. B **111**, 12411-12417 (2007).
- O-21** Hydration and Dynamic Behavior of Cyclodextrins in Aqueous Solution
T. Shikata, R. Takahashi, and Y. Satokawa
J. Phys. Chem. B **111**, 12239-12247 (2007).
- O-22** Contrary Hydration Behavior of *N*-Isopropylacrylamide to its Polymer, P(NIPAm), with a Lower Critical Solution Temperature
Y. Ono and T. Shikata
J. Phys. Chem. B **111**, 1511-1513 (2007).
- O-23** Phase Separation of Binary Polymer Blends under an Electric Field
H. Hori, O. Urakawa, O. Yano, and Q. Tran-Cong-Miyata
Macromolecules **40**, 389-394 (2007).
- O-24** Relationship between Segmental Dynamics and Tracer Diffusion of Low Mass Compounds in Polyacrylates
S. Maji, O. Urakawa, and K. Adachi
Polymer **48**, 1343-1351 (2007).
- O-25** A Chemical-Responsive Supramolecular Hydrogel from Modified Cyclodextrins
W. Deng, H. Yamaguchi, Y. Takashima, and A. Harada
Angew. Chem. Int. Ed. **46**, 5144-5147 (2007).

- O-26** An Artificial Molecular Chaperone: Poly-*pseudo*-rotaxane with an Extensible Axle
M. Osaki, Y. Takashima, H. Yamaguchi, and A. Harada
J. Am. Chem. Soc. **129**, 14452-14457 (2007).
- O-27** External Stimulus-Responsive Supramolecular Structures Formed by a Stilbene Cyclodextrin Dimer
P. Kuad, A. Miyawaki, Y. Takashima, H. Yamaguchi, and A. Harada
J. Am. Chem. Soc. **129**, 12630-12631 (2007).
- O-28** Supramolecular Hemoprotein Linear Assembly by Successive Interprotein Heme-Heme Pocket Interactions
H. Kitagishi, K. Oohora, H. Yamaguchi, H. Sato, T. Matsuo, A. Harada, and T. Hayashi
J. Am. Chem. Soc. **129**, 10326-10327 (2007).
- O-29** Thermal and Photochemical Switching of Conformation of Poly(ethylene glycol)-Substituted Cyclodextrin with an Azobenzene Group at the Chain End
Y. Inoue, P. Kuad, Y. Okumura, Y. Takashima, H. Yamaguchi, and A. Harada
J. Am. Chem. Soc. **129**, 6396-6397 (2007).
- O-30** Chemically-Responsive Sol-Gel Transition of Supramolecular Single-Walled Carbon Nanotubes (SWNTs) Hydrogel Made by Hybrids of SWNTs and Cyclodextrins
T. Ogoshi, Y. Takashima, H. Yamaguchi, and A. Harada
J. Am. Chem. Soc. **129**, 4878-4879 (2007).
- O-31** Face Selective [2] and [3] Rotaxanes: Kinetic Control of Threading Direction of Cyclodextrins
T. Oshikiri, Y. Takashima, H. Yamaguchi, and A. Harada
Chem. Eur. J. **13**, 7091-7098 (2007).
- O-32** Macromolecular Recognition: Interaction of Cyclodextrins with an Alternating Copolymer of Sodium Maleate and Dodecyl Vinyl Ether
D. Taura, A. Hashidzume, and A. Harada
Macromol. Rapid Commun. **28**, 2306-2310 (2007).

- O-33** Self-Threading and Dethreading Dynamics of Poly(ethylene glycol)-Substituted Cyclodextrins with Different Chain Lengths
Y. Inoue, M. Miyauchi, H. Nakajima, Y. Takashima, H. Yamaguchi, and A. Harada
Macromolecules **40**, 3256-3262 (2007).
- O-34** Polymerization of Lactones Initiated by Cyclodextrins: Effects of Cyclodextrins on the Initiation and Propagation Reactions
M. Osaki, Y. Takashima, H. Yamaguchi, and A. Harada
Macromolecules **40**, 3154-3158 (2007).
- O-35** Contraction of Supramolecular Double-Threaded Dimer Formed by α -Cyclodextrin with a Long Alkyl Chain
S. Tsukagoshi, A. Miyawaki, Y. Takashima, H. Yamaguchi, and A. Harada
Org. Lett. **9**, 1053-1055 (2007).
- O-36** Preparation and Properties of Rotaxanes Formed by Dimethyl- β -Cyclodextrin and Oligo(thiophene)s with β -Cyclodextrin Stoppers
K. Sakamoto, Y. Takashima, H. Yamaguchi, and A. Harada
J. Org. Chem. **72**, 459-465 (2007).
- O-37** Supramolecular Polymers Formed by Bifunctional Cyclodextrin Derivatives
A. Miyawaki, Y. Takashima, H. Yamaguchi, and A. Harada
Chem. Lett. **36**, 828-829 (2007).
- O-38** Polymerization of Lactones and Lactides Initiated by Cyclodextrins
M. Osaki, Y. Takashima, H. Yamaguchi, and A. Harada
Kobunshi Ronbunshu **64**, 607-616 (2007).
- O-39** Unique Side Chain conformation of a Leu Residue in a Triple-Helical Structure
K. Okuyama, H. Narita, T. Kawaguchi, K. Noguchi, Y. Tanaka, and N. Nishino
Biopolymers **86**, 212-221 (2007).

- O-40** WinLALS Series for Helical Polymers Running on Windows PCs
K. Okada, P. Boochathum, K. Noguchi, and K. Okuyama
Z. Kristallogr. **222**, 306-307 (2007).
- O-41** Incoherent Quasielastic Neutron Scattering Study on the Polymorphism of Tristearin: Dynamical Properties of Hydrocarbon Chains
C. Takechi, T. Kawaguchi, F. Kaneko, O. Yamamuro, H. Akita, M. Ono, and M. Suzuki
J. Phys. Chem. B **111**, 9706 -9710 (2007).
- O-42** Adsorption-Induced Conformational Changes of Antifreeze Glycoproteins at the Ice/Water Interface
Y. Uda, S. Zepeta, F. Kaneko, Y. Matsuura, and Y. Furukawa
J. Phys. Chem. B **111**, 14355 -14361 (2007).
- O-43** Micellar Structure of Amphiphilic Statistical Copolymers Bearing Dodecyl Hydrophobes in Aqueous Media
T. Kawata, A. Hashidzume, and T. Sato
Macromolecules **40**, 1174-1180 (2007).
- O-44** Reversed Micelle of Polybutadiene Living Anions in Cyclohexane
Y. Matsuda, R. Nojima, T. Sato, and H. Watanabe
Macromolecules **40**, 1631-1637 (2007).
- O-45** Control of Helical Structure in Random Copolymers of Chiral and Achiral Aryl Isocyanides Prepared with Pd–Pt μ -Ethynediyl Complexes
F. Takei, K. Onitsuka, S. Takahashi, K. Terao, and T. Sato
Macromolecules **40**, 5245-5254 (2007).
- O-46** Association–Dissociation Equilibrium of an Amphiphilic Polyelectrolyte in Aqueous Solution
R. Nojima, A. Hashidzume, and T. Sato
Macromol. Symp. **249-250**, 502-508 (2007).

- O-47** Temperature-Induced Chiroptical Changes in a Helical Poly(phenylacetylene) Bearing *N,N*-Diisopropylaminomethyl Groups with Chiral Acids in Water
K. Nagai, K. Maeda, Y. Takeyama T. Sato, and E. Yashima
Chem. Asian J. **2**, 1314-1321 (2007).
- O-48** Structure of Aggregates Formed by a Thermally Denatured Protein After Quench
A. Kondo and T. Sato
Kobunshi Ronbunshu **64**, 452-457 (2007).
- O-49** Cooperative Binding of Nonionic Surfactant to Hydrophobically Modified Polyanions as Studied by Frontal Analysis Continuous Capillary Electrophoresis
A. Hashidzume, S.-i. Watanabe, and Y. Morishima
Langmuir **23**, 2191-2197 (2007).
- O-50** Mesophase Separation and Probe Dynamics in Protein-Polyelectrolyte Coacervates
A. B. Kayitmazer, H. B. Bohidar, K. M. Mattison, A. Bose, J. Sarkar, A. Hashidzume, P. S. Russo, W. Jaeger, and P. L. Dubin
Soft Matter **3**, 1064-1076 (2007).

Review Articles

- R-1** New Stage in Living Cationic Polymerization: An Array of Effective Lewis Acid Catalysts and Fast Living Polymerization in Seconds
S. Aoshima, T. Yoshida, A. Kanazawa, and S. Kanaoka
J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. (Highlight), **45**, 1801-1813 (2007).
- R-2** Inorganic-Organic Calcium Carbonate Composite of Synthetic Polymer Ligands with an Intramolecular NH \cdots O Hydrogen Bond
N. Ueyama, K. Takahashi, A. Onoda, T. Okamura, and H. Yamamoto
Top. Curr. Chem. **271**, 155-193 (2007).
- R-3** Formation and Physicochemical Features of Hybrid Threadlike Micelles in Aqueous Solution
K. Nakamura and T. Shikata
ChemPhysChem **8**, 2568-2574 (2007).

Books

- B-1** 刺激応答性ポリマー
青島貞人
ナノバイオ大事典, 山根恒夫ら監修, テクノシステム, 227-230 (2007).
- B-2** Synthesis of Stimuli-Responsive Polymers by Living Polymerization:
Poly(*N*-isopropylacrylamide) and Poly(vinyl ethers)
S. Aoshima and S. Kanaoka
Adv. Polym. Sci. **210**, 169-208 (2007).
- B-3** 水素結合性ポリマー配位子の炭酸カルシウム結晶への結合
上山憲一, 岡村高明, 山本 仁
バイオミネラルリゼーションに倣う新機能材料の創成, シーエムシー出版,
東京, 130-144 (2007).
- B-4** 高分子化学 (第5版)
佐藤尚弘, 他, 共立出版, 東京, (2007).

Miscellaneous Publications

- M-1** イソブチレン系重合体の製造方法
多和田誠, 青島貞人
特願 2007-300833 (2007).
- M-2** 触媒作用を有する金担持微粒子、その製造方法及びそれを用いた酸化方法
青島貞人, 金岡鍾局, 矢木直人, 福山由希子, 櫻井英博, 佃達哉, 角山
寛規
PCT Int. Appl.: JP 2007/000503 (2007).
- M-3** 固体酸触媒を用いたアルケニルエーテル重合体の製造方法
青島貞人, 金岡鍾局, 金澤有紘
PCT Int. Appl.: JP 2007/000504 (2007).
- M-4** Material for Transfer of Substance in Liquid Comprising Polymer Blend
S. Aoshima, S. Kanaoka, K. Nakajima, and T. Uesaka
PCT Int. Appl.: WO 2007018138, A1 20070215, AN 2007:173723 (2007).

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 2007

平成 20 年 6 月 12 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
