

2006  
アニュアルレポート  
Vol.3

研究・教育成果報告

大阪大学  
大学院理学研究科  
高分子科学専攻

# 目次

巻頭言	1
高分子科学専攻の構成	2
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
21世紀COE「自然共生化学の創成」実績報告	18
インタラクティブ大学院教育成果報告	22
論文リスト	27
Original Papers	28
Review Articles	38
Books	38
Miscellaneous Publications	39

## 巻頭言

アルヴィン・トフラー氏の「第三の波」が世に出て、すでに 30 年近くが経過しようとしています。トフラー氏のいう第三の波は現在の日本の大学に確実に押し寄せています。近い将来に必ずやって来るであろう地球規模の環境破壊やエネルギー危機の問題を解決するために、科学に課せられた使命は重大で、大学は象牙の塔として無為を貪っていることを許されない立場にあります。この第三の波の圧力により、大学は最近様々な改革と取り組んでいます。当専攻においても、21 世紀 COE プログラム「自然共生化学の創成」、魅力ある大学院教育イニシアティブプログラム「インタラクティブ大学院教育」、および特別教育研究経費による「超分子のストレスと共生」などの研究・教育プロジェクトを梃子にして、時代の要請に応じるべく改革を進めております。以下で報告されますように、「自然共生化学の創成」では主たる専攻として取り組み、環境・エネルギー問題の根本的解決を目的とした全く新しい化学の創成を目指し、また、「インタラクティブ大学院教育」では、やはり新しい学問の創成に寄与しうる人材育成のため、様々な「相互作用」を取り込んだ大学院教育改革と取り組み、いずれも様々な成果を残して今年度で終了いたしました。他方、「超分子におけるストレスと共生」は、地域の公的研究機関・大学が連携し、相互に研究協力し合いながら、「超分子」という新しい研究対象と取り組むべく、今年度よりスタートしました。

このアニュアル・レポートは、以上のような当専攻での教育・研究に関する最近の取組を世に問うという趣旨で、3 年前から同じ理学研究科の化学専攻と歩調を合わせて始められました。我々の直面している問題は、現存する科学の小手先の応用で解決できるものではなく、理学研究科に所属する当専攻としては、抜本的に新しい科学の創成を目指し、またそのような科学の創成を指導する人材育成に微力ながら力を注いでおります。この激動の時代において、大学は今後どのような方向に進むべきか、この難問に対する解答の指針として、このレポートに対するご意見をお寄せいただければ、大変ありがたく存じます。

(平成 18 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 18 年度）

### 高分子合成・反応化学大講座

#### 高分子合成化学研究室

教授 青島貞人                      助教授 金岡鍾局

#### 高分子反応化学研究室

助教授 山本 仁                      講師 岡村高明

### 高分子構造・物性・機能論大講座

#### 高分子溶液学研究室

教授 則末尚志                      助手 寺尾 憲

#### 高分子物理化学研究室

教授 井上正志\*                      助教授 四方俊幸                      助手 浦川 理

#### 超分子科学研究室

教授 原田 明                      助手 山口浩靖                      助手 高島義徳

### 高分子凝集系科学大講座

#### 高分子固体構造論研究室

教授 奥山健二                      助教授 金子文俊                      助手 川口辰也

#### 高分子集合体科学研究室

教授 佐藤尚弘                      助手 橋爪章仁

### 情報高分子科学大講座（蛋白質研究所）

#### 蛋白質構造形成研究室

教授 後藤祐児                      助教授 高橋 聡                      助手 櫻井一正

#### 蛋白質結晶学研究室

教授 月原富武                      教授 松浦良樹\*\*                      助教授 楠木正巳  
助手 田中秀明

#### プロテオミクス総合研究センター超分子構造解析学研究系

教授 中川敦史                      助教授 鈴木 守                      助手 山下栄樹

\* 平成 19 年 1 月 1 日付けで京都大学化学研究所助教授より教授として着任

\*\*平成 18 年 10 月 1 日付けで助教授より教授へ昇任

# 研究活動概要 (2006年度)

## 各研究室の研究活動

21世紀 COE「自然共生化学の創成」

インタラクティブ大学院教育

## 高分子合成化学研究室

<スタッフ> 青島貞人(教授) 金岡鍾局(助教授)

<研究のキーワード>

- (1) 高分子合成 (2) リビングカチオン重合 (3) 不均一リビング重合  
(4) 酸化鉄 (5) 種々のルイス酸 (6) 星型ポリマーと金ナノ微粒子触媒

<平成 18 年度の主な研究活動概要>

当研究室では、「緻密に組織化され、特殊な機能や高い性能を有する」高分子材料を創製するために、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。特に最近、種々のルイス酸開始剤による新しいリビングカチオン重合の検討を開始した。ルイス酸(ハロゲン化金属)の種類としては、従来の Al 以外に、Fe, Ti, Sn, Ga, In, Zn, Zr, Hf, Bi, Si, Ge 等のハロゲン化物がリビング重合を可能にし、しかもルイス酸の種類により重合挙動やリビング性が大きく異なることを見いだした。本年はそれらの特異性を明らかにすると共に、全く新しい系として金属酸化物を用いた不均一リビングカチオン重合を検討した。また、星型ポリマーによると金ナノ微粒子触媒の創製も試みた。

(1) 以前の研究で、ルイス酸として四塩化スズを用いたところ、添加塩基存在下で極めて分子量分布の狭いリビングポリマーが得られるだけでなく、 $10^3$  倍以上重合が加速されることを見いだした。本年度は、この系を用い、従来リビング重合が困難とされていたモノマーのカチオン重合を検討した。その結果、右図に示すように、アミドやジエステル等の極性官能基を有するモノマー、スチレン類のような反応性の小さなモノマー、逆に反応性が高すぎるモノマー(-メチル VE)からもリビングポリマーを得ることができ、四塩化スズ開始剤系の特異性を明らかにすることができた。

Possibilities of Living Cationic Polymer with  $\text{SnCl}_4$  / Added Base

**Selective Polymer of Various Monomers**

- Polar Monomers with Amides, Malonates, ...
- Less Reactive Monomers such as Styrenes
- $\alpha$ -Methyl Vinyl Ethers

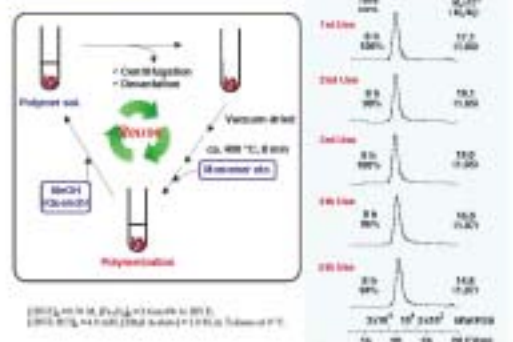
$\text{SnCl}_4$  vs.  $\text{Et}_3\text{AlCl}_2$

$\text{SnCl}_4$	○	○	○
$\text{Et}_3\text{AlCl}_2$	×	×	△

○ : Living Polymer  
△ : Partly Living Polymer  
× : Non-Living Polymer

(2) 上述のような均一系とは異なり、固体酸(金属酸化物)を用いた不均一リビング重合の検討も行った。これまで、イオン重合での不均一触媒リビング系の成功例はない。用いた触媒は、2種の酸化鉄( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )である。前者は赤さび、後者は砂鉄の主成分であり、いずれも環境への負荷はほとんど無い。

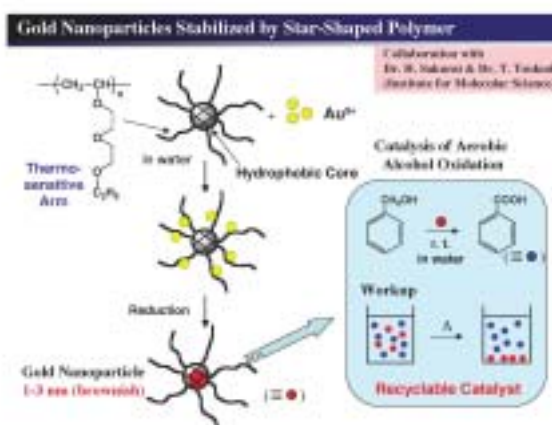
Reuse of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$



また、不均一系のため触媒の除去が非常に簡単であり、特に後者は磁石の使用により効率的に分離が可能であった。従来の触媒除去には莫大な手間と費用が必要で、副産物も多かったことを考えると、極めて有効な系である。得られたポリマーの分子量分布は極めて狭く ( $M_w/M_n \sim 1.05$ )、重合はリビング性を有していた。また、前頁図に示すように、触媒は少なくとも5回再利用を行った後も初回とほぼ同じ活性・反応挙動を示すことが確認された。さらに、室温付近の比較的高温条件や未精製溶媒中でのリビング重合も可能なことがわかった。

(3) 星型ポリマーの合成では、生長末端近傍の溶媒和の状態を制御することを考え、上記リビング重合系に二官能性モノマーを添加することにより星型ポリマーを選択的合成した(最適条件では、出発の枝ポリマーは定量的に反応し、星型ポリマーの分子量分布も  $M_w/M_n=1.1$  程度と狭くなった)。さらに、他のルイス酸や種々の反応条件下での合成も検討し、(i) 従来法では数時間を要したポリマー間反応が、 $FeCl_3$  を用いて加速すると十数秒で完結し、コアがコンパクトな星型ポリマーが合成できたり、(ii) 反応溶媒の検討により、非常に枝の数の多い星型ポリマーの合成が可能となった。

一方、エーテル鎖が金イオンと弱い相互作用することとコアの疎水性を利用して、1~3nmの金ナノ微粒子の創製にも成功した(右図)。生成した金ナノ微粒子は、室温、水中で、空気中の $O_2$ を酸素源としたベンジルアルコールの酸化反応触媒となり、繰り返し使用が可能な温度応答性触媒となることが初めて示された。



#### < 参考文献 >

- 1) Kanazawa, A. *et al.* Heterogeneously Catalyzed Living Cationic Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether Using Iron (III) Oxide, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 2420-2421.
- 2) Aoshima, S. *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)*, **2007**, 45, 1801-1813.
- 3) Kanazawa, A. *et al.* Fast Living Cationic Polymerization of Vinyl Ethers with Iron(III) Chloride in the Presence of a Cyclic Ether: Most Active and Environmentally Benign Catalyst for the Living Cationic Polymerization of Vinyl Ethers, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2006**, 44, 5795-5800.
- 4) Okabe, S. *et al.* Microscopic Behavior of Block and Gradient Copolymer Aqueous Solutions, *Macromolecules*, **2006**, 39, 1592-1597.
- 5) Osaka, N. *et al.* Micro- and Macro-Phase Separations of Hydrophobically Solvated Block Copolymer Aqueous Solutions Induced by Pressure and Temperature, *Macromolecules*, **2006**, 39, 5875-5884.
- 6) Shibata, T. *et al.* Quantitative Synthesis of Star-Shaped Poly(Vinyl Ether)s with a Narrow Molecular Weight Distribution by Living Cationic Polymerization, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 7495-7504.

## 高分子反応化学研究室

<スタッフ> 山本 仁(助教授) 岡村高明(講師)

<研究のキーワード>

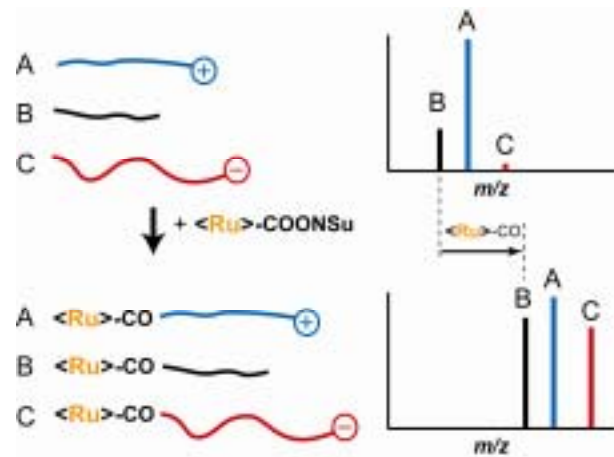
(1) 高分子錯体 (2) 金属蛋白質 (3) 水素結合 (4) 非天然型アミノ酸  
(5) 光スイッチング (6) アミノ酸配列決定 (7) イオン伝導性高分子

<平成18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タンパク質のアミノ酸配列決定

今年度は昨年度の成果を踏まえ、タンパク質のアミノ酸配列決定を行った。一般に用いられているペプチドマスフィンガープリンティング(PMF)法ではタンパク質を酵素消化し得られるペプチド断片を質量分析で検出・同定する。ペプチドのイオン化はそれぞれのpI(酸性度)に依存するため、場合によっては検出できない程、検出感が低下してしまう。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イオン化のしやすさはペプチドの種類に依存しなくなり結果的に構成するアミノ酸配列を漏れなく決定することが可能となった。



### モリブデン・タングステン酵素モデルの NH...S 水素結合による反応性制御

分子内 NH...S 水素結合を有するモリブデン・タングステン酵素モデル錯体を合成し、酵素の基質であるトリメチルアミン-N-オキシドの還元反応を行った。下図に示した反応で水素結合による加速がみられ、単離したジオキソタングステン(VI)錯体では NH...S 水素結合により W=O 結合が安定化され、基質に対する反応性が低下することが明らかとなった。

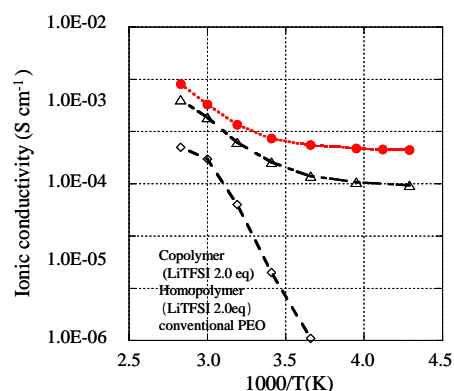
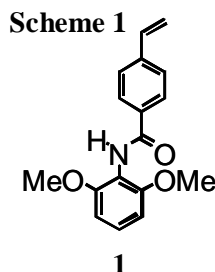




## 低い活性化エネルギーの分子運動を利用した新規イオン導電性高分子の開発

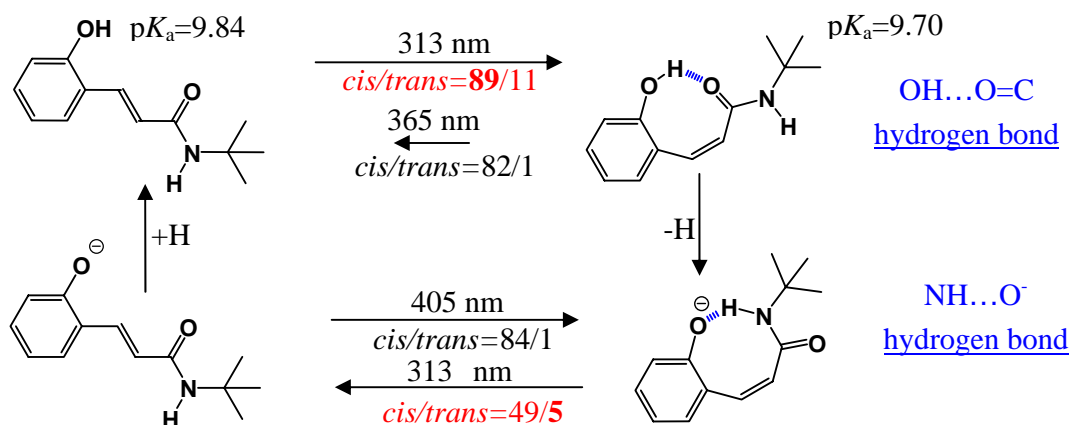
低障壁固体高分子電解質のイオン伝導度向上を目的として、側鎖回転型のモノマー (1) と種々のモノマーとの共重合を行った。その結果、*N*-フェニルマレイミドとの共重合体において、本電解質の特徴である低温領域における良好なイオン導電性を保持したまま、イオン伝導度を向上できることを見出した。

他のモノマーとの共重合体の伝導度測定の結果、主鎖の剛直性と伝導度の活性化エネルギーに相関があり、主鎖が剛直であるほど伝導度の温度依存性は小さくなると考えられる。



## 光による水素結合のスイッチング

光刺激による化学的性質の制御を目指し、桂皮酸骨格の光異性化による水素結合スイッチング分子を合成した。この分子は 313nm の紫外光により *trans-cis* 異性化反応を起こし、*cis* 体においてフェノール性水酸基とアミド NH が近接し、 $pK_a$  の低下を引き起こす。また、*cis* 体のフェノラートアニオンは同じ 313nm 紫外光により、*cis-trans* 異性化を起こすことを見出した。これらの結果から、*cis-trans* 異性化反応と水素化 - 脱水素化反応を組み合わせた光サイクルを単一波長の光で実現できることを明らかにした。



### < 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, N. Ueyama, *Analyst* **2007**, *132*, 358-364.
2. K. Baba, T. Okamura, C. Suzuki, H. Yamamoto, T. Yamamoto, M. Ohama, N. Ueyama, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 894-901.
3. K. Baba, T. Okamura, H. Yamamoto, T. Yamamoto, M. Ohama, N. Ueyama, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8365-8371.

## 高分子溶液学研究室

<スタッフ> 則末尚志(教授) 寺尾 憲(助手)

<研究のキーワード>

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

<平成 18 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。

**櫛形高分子電解質の水溶液中における主鎖の剛直性** 側鎖重合度 15 のポリスチレンから成るポリマクロモノマー(PSPMM)からそのスルホン化物(NaPSSPMM)を調製し、塩化ナトリウム水溶液中におけるコンホメーションを光散乱及び固有粘度の測定により調べた。図 1 に示した 0.05M NaCl 水溶液中における NaPSSPMM とトルエンおよびシクロヘキサン中における PSPMM の  $z$ -平均自乗回転半径  $\langle S^2 \rangle_z$  の重量平均主鎖重合度( $N_w$ )依存性より NaPSSPMM の  $\langle S^2 \rangle_z$  が PSPMM のそれに比べて著しく大きいことが見出された。みみず鎖モデルを用いた解析の結果、NaPSSPMM の主鎖の Kuhn の統計セグメント長  $\lambda^1$  が有機溶媒中における PSPMM のそれと比べて約 1 桁大きくなり、NaPSSPMM の主鎖が高い剛直性をもつことが分かった。固有粘度の解析からも同様の主鎖の高い剛直性が示された。この剛直性の原因として、側鎖-側鎖間の静電反発及び、フェニル基をスルホン化したことによる主鎖近傍における立体障害の増大が考えられる。

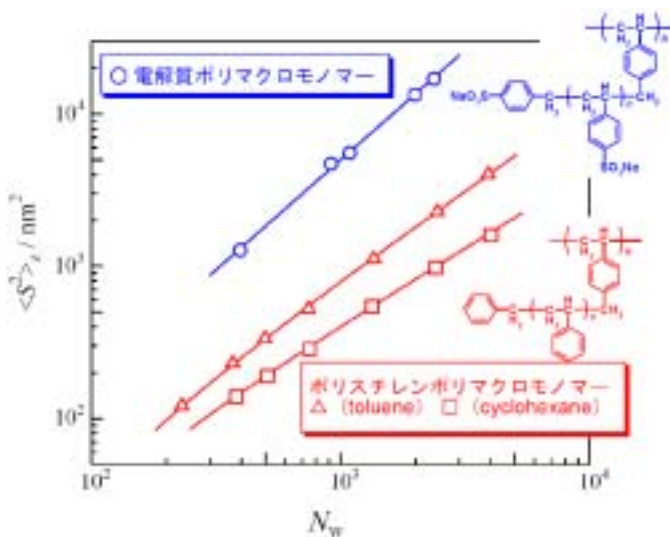


図 1. 0.05M NaCl 水溶液中における NaPSSPMM ( ) とトルエン ( ) およびシクロヘキサン ( ) 中における PSPMM の  $\langle S^2 \rangle_z$  の  $N_w$  依存性。

**溶液中におけるコラーゲンモデルペプチド三重らせん構造の熱安定性** コラーゲンモデルペプチドのシーケンスとその 3 重らせん - 1 本鎖の転移温度との関係はこれまで主に 3 重らせん構造そのものの安定性の観点から議論されることが主であった。しかしながら水溶液中での転移温度は 2 状態間の自由エネルギーの差によって決ま

るため、本研究では主に 1 本鎖状態での溶液中における分子形状についての知見を得ることを目的として、(Gly-X-Y)<sub>n</sub>【X,Y はプロリン(Pro)又は 4-(R)-ヒドロキシプロリン(Hyp)】水溶液の小角 X 線散乱 (SAXS) 測定を行った。図 2 に SAXS 測定より得られた 75 での(Gly-X-Y)<sub>n</sub> の回転半径 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ を示す。 $n = 5$  および 9 のそれぞれの連鎖長に対する $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ は X と Y の位置にある Pro と Hyp の違いにほとんど依存しないこと、またその絶対値は変性たんぱく質について知られる値に非常に近いことが分かった。さらに溶液の密度測定から、3 重らせんから 1 本鎖への転移に伴う際の吸着水量の変化が(Gly-Pro-Hyp)<sub>n</sub> と(Gly-Hyp-Hyp)<sub>n</sub> の間でかなり異なることが見出された。

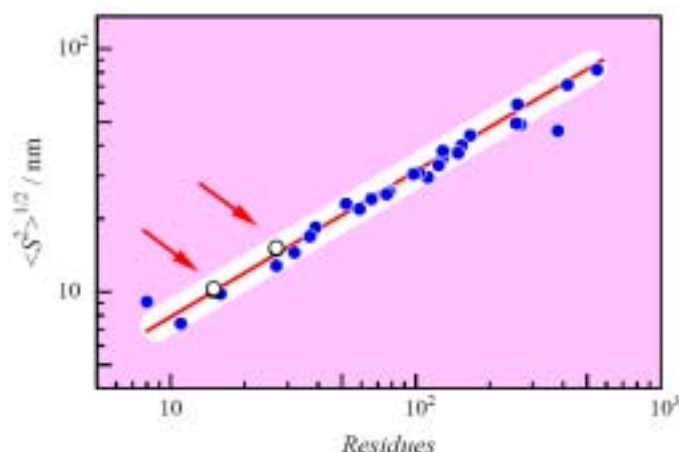


図 2. 水中 75 における(Gly-X-Y)<sub>n</sub> の回転半径 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ の分子量依存性。は変性たんぱく質について知られる文献値[Kohn et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **101**, 12491 (2004).]

**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** 図 3 に化学構造を示す ATPC は 1,4-ジオキサン中で半屈曲性高分子として振舞うことが知られている。溶液中での鎖の固さの原因として隣接する側鎖間の水素結合が関与していることが示唆されているが、鎖の広がりや溶媒の水素結合性との関係について調べられた例はほとんど無い。本研究では高分子内および高分子 - 溶媒分子間の水素結合が高分子の広がりやどのような影響を与えているのか検討するために ATPC とは強い水素結合を作らないと考えられる 1,4-ジオキサンと ATPC のカルボニル基と水素結合性を持ち、かつ円二色性の測定が可能な 2-エトキシエタノールを溶媒に用い、ATPC の希薄溶液挙動を光散乱法及び固有粘度法によって調べた。みみず鎖モデルに基づいて固有粘度と回転半径を解析した結果、ATPC の主鎖の Kuhn 統計セグメント長 $\lambda^1$ が DMSO 中におけるアミロースのそれと比べて約 4 倍程度大きいことが分かった。一方で 2-エトキシエタノール中での $\lambda^1$ は 1,4-ジオキサン中よりも幾分か小さくなるに留まり、またこれらの溶媒中における円二色性にはほとんど違いが見られなかった。これらのことから 1,4-ジオキサン中で存在が示唆されている隣接する側鎖間の水素結合だけでなくフェニルカルバメート基の嵩高さが ATPC 鎖の広がりや鎖の固さに影響を与えていることが示された。

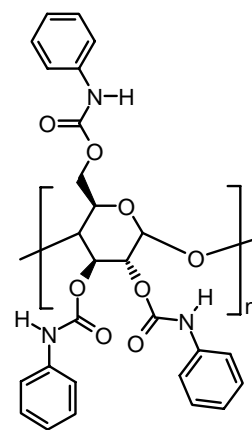


図 3. ATPC の化学構造

< 参考文献 >

1. J. Yashiro and T. Norisuye, *Polym. Bull.*, **56**, 467-474 (2006).
2. R. Hagino, J. Yashiro, M. Sakata, and T. Norisuye, *Polym. J.*, **38**, 861-867 (2006).

## 高分子物理化学研究室

<スタッフ> 井上正志(教授) 四方俊幸(助教授) 浦川 理(助手)

<研究のキーワード>

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

<平成18年度の主な研究活動概要>

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

ポリ N-イソプロピルアクリルアミド (P(NIPAm)) は側鎖に親水的なアミド基と疎水的なイソプロピル基を有する。その水溶液は 32 の下限臨界相溶温度 (LCST) を境にして、低温側では透明な液体、高温側では白濁液体になる鋭敏な相変化を示す。この相転移挙動は、P(NIPAm)の協同的な水和・脱水和に起因すると考えられてきたが、それを実証する研究はなかった。我々は、さまざまな温度で P(NIPAm)水溶液の高周波誘電緩和測定を行い、相転移に伴う水和数の変化を調べた結果、単量体当たりの水和数は 30 以下では 12 程度で、LCST 近傍でその数が急激に減少することを見出した(図1参照)。<sup>1</sup> 一方、単量体である NIPAm は LCST 型の相転移を示さないことが知られているが、その水和数は 6 程度で 40 以上の温度までの変化しないことも分かった。したがって、協同的な水和・脱水和が生じるのは単量体が最小数以上連鎖的につながることが必要であることが明らかになった。<sup>2</sup>

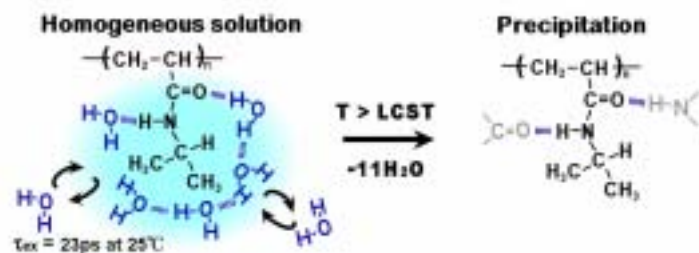


図1. P(NIPAm)の LCST (32 )を境にした協同的な水和・脱水和の模式図

これまでに知られていた界面活性剤紐状ミセルは、炭素数が 16 程度のアルキル鎖を有するカチオン性界面活性剤が形成するものがほとんどであった。我々は、炭素数 14 のアルキル鎖を有するアニオン性界面活性剤テトラデシル硫酸ナトリウムがトルイジン誘導体などの添加物を含む水溶液中で長く安定な紐状ミセルを形成し、それらがかみ合うことによってその溶液が顕著な粘弾性を示すことを見出した。<sup>3</sup> さら



に添加物として高分子を導入することによって、高分子を内部に取り込んだアニオン性ハイブリッド紐状ミセルを構築することにも初めて成功した（図2参照）。

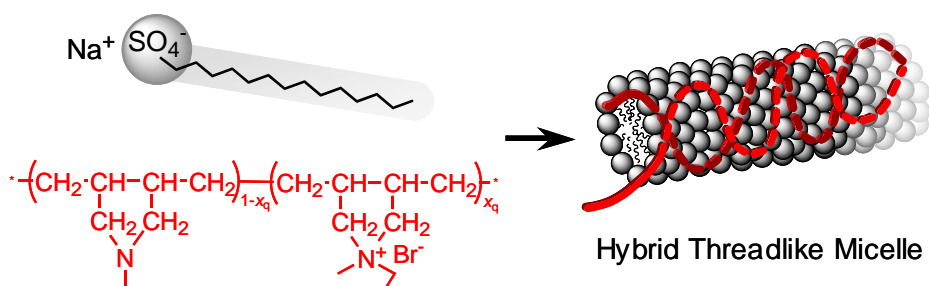


図2. アニオン性ハイブリッド紐状ミセル形成の模式図

高分子ブレンドの高性能化を目指して、相溶性ブレンドであるポリ酢酸ビニル (PVAc) / ポリエチレンオキシド (PEO) 系<sup>4</sup>に分子間水素結合を導入することを試みた。具体的には、PVAc を部分的にけん化することで酢酸ビニルとビニルアルコールの共重合体 P(VAc-co-VOH)へと変換し、それを PEO とブレンドした。この系では、図3に示すような水酸基 エーテル基間および水酸基同士の間で水素結合の形成が期待できる。このブレンドの粘弾性測定から各成分の最長緩和時間を決定した。ブレンド組成を一定に保ち水酸基含率  $f_{OH}$  を増加させると  $\tau$  は増加し、水素結合の形成により分子運動が遅延されることがわかった。また、各成分高分子の  $\tau$  が異なる  $f_{OH}$  依存性を持つことも判明した。この現象については図3に示した2種類の水素結合の競合を考えると定性的に説明できた。さらに、 $\tau$  の温度依存性を詳しく解析し、各成分がブレンド中で持つ実効ガラス転移温度  $T_{g,eff}$  を決定した。2つの  $T_{g,eff}$  の差が  $f_{OH}$  の増加により減少したことから、分子間水素結合の形成により成分高分子間での協同運動性が上昇することが示唆された。

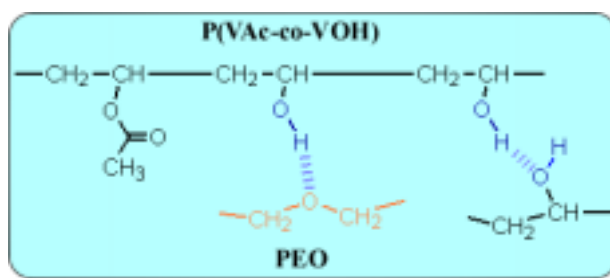


図3. 分子間水素結合の模式図

< 参考文献 >

- 1) Ono, Y.: Shikata, T., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10030-10031.
- 2) Ono, Y.: Shikata, T., *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 1511-1513.
- 3) Nakamura, K.: Shikata, T., *Langmuir* **2006**, *22*, 9853-9859.
- 4) Urakawa, O.: Ujii, T.: Adachi, K., *J. Non-Cryst. Solids* **2006**, *352*, 5042-5049.

## 超分子科学研究室

<スタッフ> 原田 明(教授)、山口浩靖(助手)、高島義徳(助手)

<研究のキーワード>

(1) 超分子 (2) ポリロタキサン (3) ダイナミクス  
(4) 機能化抗体 (5) 生体機能関連触媒 (6) 高感度センサー

<平成 18 年度の主な研究活動概要>

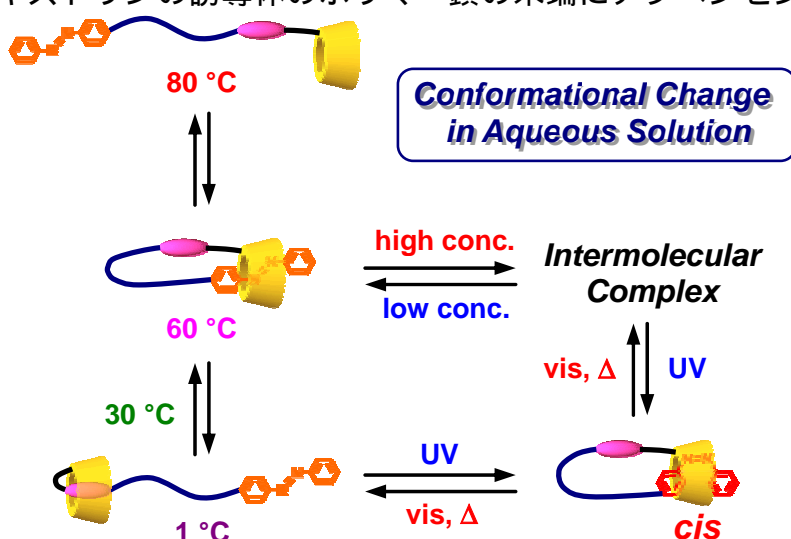
先にわれわれはシクロデキストリンがポリエチレングリコール(PEG)を取り込み、ポリロタキサンを形成することを見だし、報告した。今回、シクロデキストリンに PEG 鎖を桂皮酸誘導体を介して結合し、PEG 鎖がシクロデキストリンに取り込まれるダイナミクスを観察した。またそのポリマー末端にアゾベンゼンを有するポリマーを合成し、光を照射し、異性化をさせた場合の変化について検討した。さらに抗体を用いて高感度センサーやエネルギー変換システムの開発を行った。

### (1) シクロデキストリン-ポリマー錯体のダイナミクス

シクロデキストリンに桂皮酸誘導体を介して PEG 鎖を結合することにより、桂皮酸部分はシクロデキストリンの環内に自己包接し、それにともなって PEG 鎖も取り込まれる。この系に競争ゲストであるアダマンタン誘導体を 0.5 当量添加すると、PEG 鎖がシクロデキストリンの環を出入りする様子を NMR で観測することができた。交換速度は NMR のタイムスケールと同程度であるが、ポリマー鎖が長くなる程、交換速度は遅くなることがわかった。<sup>1</sup>

### (2) シクロデキストリン-ポリマー錯体の光による制御

先に述べたシクロデキストリンの誘導体のポリマー鎖の末端にアゾベンゼン基<sup>2,3</sup>を結合させ、その熱、及び光による越境を検討した。この分子は低温ではシクロデキストリン環に結合した桂皮酸部分がシクロデキストリンに取り込まれるが、室温付近では主にアゾベンゼン部分に取り込まれ、さらに高温では



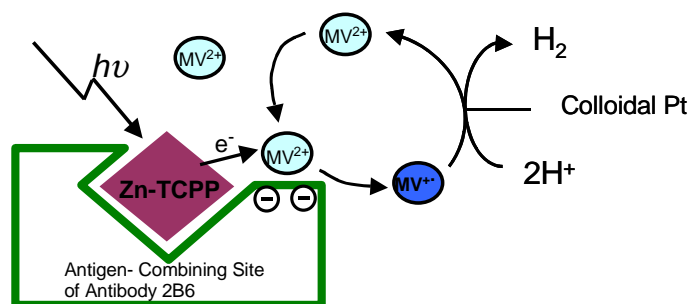
ポリマー鎖はシクロデキストリン環から離れることがわかった。この分子に光照射すると、アゾベンゼン部分がトランス体からシス体に異性化するが、シス体の場合は桂皮酸部分より強く取り込まれ、分子内で大環状構造を形成することを見いだした。<sup>4</sup>

### (3) 抗体を用いた高感度センサーの開発

トリニトロトルエン(TNT)に対して強く結合するモノクローナル抗体 3E1A6 に TNT が結合すると抗体由来の蛍光が消光され、この消光現象をモニターすることにより nM オーダーで TNT 検出が可能である。さらに我々は蛍光色素(フルオレセイン)修飾抗体と TNT 固定化カラムを組み合わせた高感度 TNT 検出システムを設計した。TNT の存在量を抗体に修飾した蛍光物質の発光で検出することによりさらに極微量の TNT の検出に成功した。

### (4) 抗体を用いたエネルギー変換システムの構築

水溶性の合成ポルフィリン(テトラカルボキシフェニルポルフィリン, TCPP)に結合するモノクローナル抗体<sup>5</sup>を数種類得た。そのうちの1種、抗体 2B6 は TCPP のみならず、その亜鉛錯体(Zn-TCPP)とも錯体を形成することがわかった。



抗体 - Zn-TCPP 錯体に電子アクセプターとしてメチルビオロゲン ( $MV^{2+}$ ) を添加すると、Zn-TCPP から  $MV^{2+}$  への光誘起電子移動<sup>6</sup> が促進され、安定な電子移動生成物(ラジカルカチオン種)が得られることを見出した。このポルフィリン - 抗体錯体を光増感剤として使い、白金コロイド存在下、新規水素発生システムを構築することができた。<sup>7</sup>

#### <参考文献>

- (1) Y. Inoue, M. Miyauchi, H. Nakajima, Y. Takashima, H. Yamaguchi, A. Harada, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 8994 (2006).
- (2) I. Tomatsu, A. Hashidzume, A. Harada, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 2226 (2006).
- (3) I. Tomatsu, A. Hashidzume, A. Harada, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 4605 (2006).
- (4) Y. Inoue, P. Kuad, Y. Okumura, Y. Takashima, H. Yamaguchi, A. Harada, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 6396 (2007).
- (5) H. Yamaguchi, A. Harada, in *Nano-Redox Sites –Nano-Space Control and Its Applications–*, Hirao, T. Ed., Springer, Heidelberg, 263 (2006).
- (6) W. Deng, T. Onji, H. Yamaguchi, N. Ikeda, A. Harada, *Chem. Commun.*, 4212 (2006).
- (7) T. Onji, H. Ohara, H. Yamaguchi, N. Ikeda, A. Harada, *Chem. Lett.*, **35**, 1126-1127 (2006).

## 高分子固体構造論研究室

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

< 研究のキーワード >

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

< 平成 18 年度の主な研究活動概要 >

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

( 1 ) コラーゲンモデルペプチド LOG1, LOG2 の構造解析

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。ズレの原因の一つである分子間での疎水相互作用を検討するためにはモデルペプチドを用いた高分解能での構造データの蓄積が不可欠である。我々は最近、(Pro-Hyp-Gly)<sub>10</sub> の 5 番目及び 5,6 番目の triplet の Pro を Leu に置換した LOG1, LOG2 の高分解能解析に成功した [1]。統計解析によれば、一般に Leu 側鎖のコンフォメーション

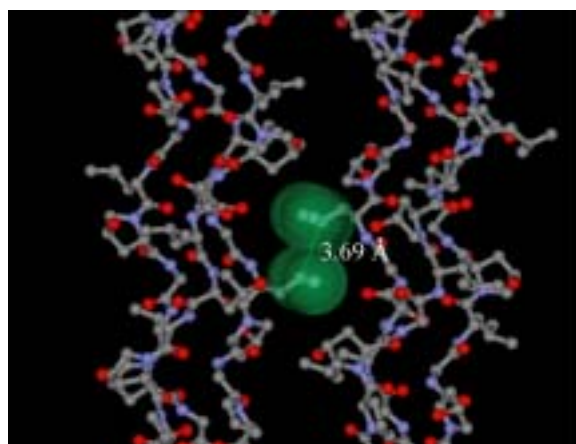


図 1 LOG2 における Leu---Leu 疎水相互作用

は (+)gauche-trans (64.0%), trans-(-)gauche (27.2%), (+)gauche-(-)gauche (2.7%) の 3 種類である。しかし、triple helix 中の LOG 配列における Leu 側鎖は、らせん軸から垂直方向に突き出たコンフォメーションである (+)gauche-trans しか立体化学的に取り得ないことが明らかになった。このコンフォメーションは、分子間相互作用の最も容易なコンフォメーションである。また、LOG2 結晶中の分子鎖間でこのコンフォメーションを利用した疎水相互作用を見つけた ( 図 1 )。Leu-Hyp-Gly 配列は、コラーゲンのアミノ酸配列の中では Pro-Hyp-Gly 配列の次に頻繁に現れる配列であり、天然コラーゲン中でもモデルペプチドで観測した相互作用が存在しているものと考えられるので、得られた結果は天然コラーゲンにおける 67 nm のズレの原因解明に大きく貢献できるであろう。

( 2 ) Hyp-Thr-Gly 配列による triple helix 安定化要因の検討

Gly-X-Y 配列における Y 位の Hyp は、らせん構造を安定化させるが X 位の Hyp は不安定化させることはよく知られている。しかし最近、深海に生息する *Riftia pachyptila* のクチクルコラーゲンでは、X 位に Hyp が集中しているにもかかわらず helix-coil 転移温度が非常に高いこと、また、Thr が Y 位に頻出することが分かっている。実際、既に



(Gly-Hyp-Thr)<sub>10</sub>の安定性が調べられており、これまでの予想に反してhelix-coil転移温度が高いことが分かり、その原因はThr側鎖とHyp側鎖の水酸基間の水素結合であろうと予想されていた。我々は高分解能構造に基づいて安定化の原因を検討しようとして一連のモデルペプチドを設計し、今回、その内の1つである(Pro-Pro-Gly)<sub>4</sub>-Hyp-Thr-Gly-(Pro-Pro-Gly)<sub>4</sub>の解析を行った[2]。その結果、Thrの水酸基が立体的にY位のHypの水酸基と同様の位置（例えば、(Pro-Hyp-Gly)<sub>11</sub>の構造[3]を参照）にあり、Hypの場合と同様に2つの水を介して同じ鎖のGlyのカルボニル基と水素結合して構造を安定化していることが分かった（図2）。また、予想されていたThrと隣接鎖のHypの水酸基同士の水素結合は認められなかった。現在、残りのホスト・ゲストペプチドである、ThrをVal, Ser, Asp等に代えたペプチドの単結晶化を行っており、これらの解析結果を総合して、Hyp-Thr-Gly配列における構造安定化要因を検討する。

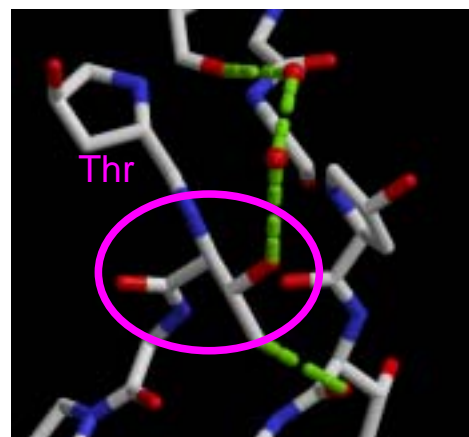


図2 Hyp-Thr-Gly配列における2つの水を介したThrのOH基と同じ鎖のGlyのC=O基との水素結合

### (3) シンジオタクチックポリスチレン(sPS)と有機ラジカル分子との結晶錯体形成

sPSの包接錯体結晶相が示すゲスト交換現象を利用すると、sPS結晶領域に種々の低分子化合物を導入することが可能である。この特徴を利用して、sPS結晶領域内へ代表的な有機ラジカル分子であるTEMPOを組み込むことを試みた。

図3に、TEMPOを導入したsPSフィルムの熱重量分析結果を示す[4]。ゲスト脱離に伴う重量減少は、単位格子当たり二つのゲスト分子を含む通常の錯体結晶から予想される値（約13%）よりはるかに大きな21%である。この違いはゲスト交換の際の結晶構造変化に対応している。TTGG連鎖形態をとる主鎖間距離が拡大して、包接錯体結晶相が単位格子当たり4ゲスト分子を含む結晶構造へと変化する。高濃度に有機ラジカルが包接されているため、sPSフィルムは著しく幅広いESRシグナルを示す。

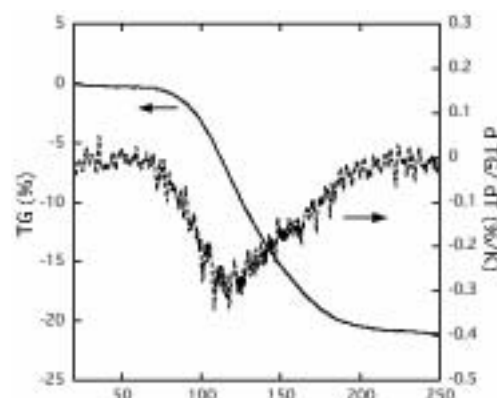


図3 sPS-TEMPO包接錯体結晶相の熱重量分析結果

#### <参考文献>

1. K. Okuyama, H. Narita, T. Kawaguchi, K. Noguchi, *Biopolymers*, 2007, in press.
2. N. Jiravanichanun, K. Mizuno, H. P. Bächinger and K. Okuyama, *Polymer J.*, **38**, 400-403 (2006).
3. K. Okuyama, C. Hongo, R. Fukushima, G. Wu, H. Narita, K. Noguchi, Y. Tanaka, and N. Nishino, *Biopolymers*, **76**, 367-377 (2004).
4. F. Kaneko, Y. Uda, A. Kajiwara, and N. Tanigaki, *Macromol. Rapid Commun.*, **27**, 1643-1647 (2006).

## 高分子集合体科学研究室

<スタッフ> 佐藤尚弘(教授) 橋爪章仁(助手)

<研究のキーワード>

- (1) 高分子会合体 (2) 両親媒性高分子 (3) 高分子と糖との相互作用  
(4) 新規付加重合体 (5) 球状タンパク質 (6) らせん高分子

<平成18年度の主な研究活動概要>

18年度には、両親媒性高分子<sup>1)-3)</sup>、高分子と糖との相互作用、新規付加重合体の合成と分子特性化<sup>4)</sup>、球状タンパク質および二重らせん多糖の熱変性と再性、高分子酸と高分子塩基との複合体等に関する研究を実施した。研究に用いた実験手法は、光散乱法、沈降平衡法、蛍光法、多角度光散乱検出器付きサイズ排除クロマトグラフィー(SEC-MALS)、粘度測定、円二色性測定などで、複数の実験情報を組み合わせて、複雑な構造を有する高分子や高分子会合体・複合体の特性化を行い、それらの物性・機能との関係を明らかにすることを目指した。

### 両親媒性高分子が水溶液中で形成するミセル構造

疎水基としてヘキシル基あるいはドデシル基、親水性基としてスルホン基を側鎖に有する両親媒性ランダム共重合体が水溶液中で形成するミセルの会合定数が、水溶液にメタノールを添加することにより減少する様子を、沈降平衡法と静的・動的散乱法により定量的に調べた。またドデシル基を有する共重合体とヘキシル基を有する共重合体の会合定数の違いも評価した。ヘキシル基を有する共重合体の場合には、メタノール含量の増加とともに、高分子鎖の会合数自身も減少した。

### 球状タンパク質および二重らせん多糖の熱変性と再性

食品等の増粘剤として利用されている二重らせん多糖のザンサンは、低イオン強度の水溶液中で加熱するとその二重らせんの変性が起こることはよく知られている。ただし、ザンサン濃度が0.1%以上の場合には、らせん構造の崩壊は部分的で2量体から単量体への解離は起こらなかった。また、熱変性後に溶液を冷却すると、2量体の解

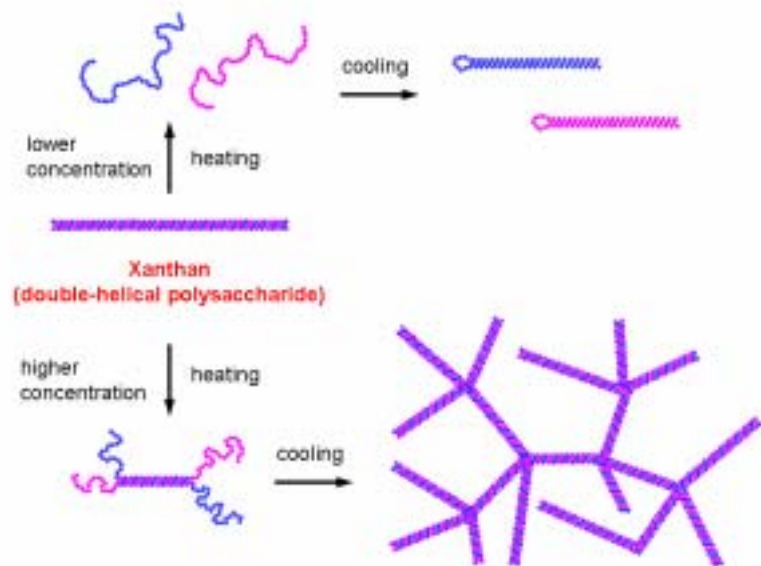


図1 二重らせん多糖ザンサンの熱変性と再性の模式図

れた末端間で二重らせん構造が形成され、棒状セグメントからなる網目構造を有する会合体が形成されることが以前の研究からわかっている。今回、ザンサン濃度を0.1%以下にして多角度光散乱検出器付サイズ排除クロマトグラフィー（SEC-MALS）測定を行ったところ、加熱により2量体から単量体への解離が起こり、さらに冷却により単量体が鎖中央部で折れ曲がって分子内で二重らせん構造を形成することが判明した（図1参照）。

加えて、牛乳の主要成分である $\beta$ -ラクトグロブリンの熱変性後に冷却して形成される会合体についても SEC-MALS 測定により調べ、大小2種類の会合体が形成されていること、大会合体は小会合体がさらに分岐状に会合した構造を持っているとして矛盾のないことを示した。

### 新規付加重合体の分子特性化

高分子主鎖中にトランスアゾ基を有するポリ(プロピオンアルデヒドアジン)(pPrAz)は、紫外光の照射によりアゾ基がシス体に異性化することが知られている。pPrAzの溶液中での光異性化前後におけるポリマー形態について、粘度測定によって詳細に調査した。光異性化によって分子量はわずかに減少したが、粘度はほとんど低下しなかった。回転異性体近似モデルによる解析から、観測された粘度の結果は、トランス体よりもシス体の方が特性比が顕著に大きいことが原因であることが明らかとなった。

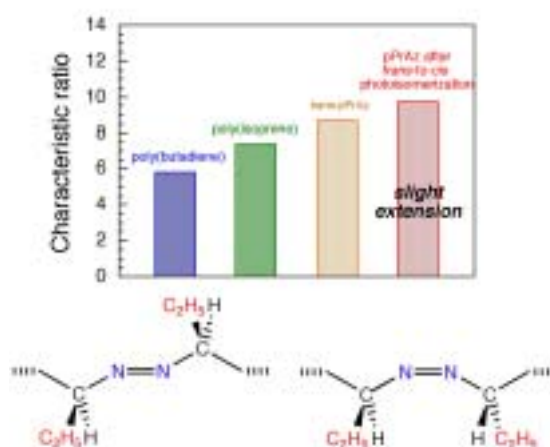


図2 . ジエンポリマーの特性比と pPrAz のトランス、シスユニット

### 高分子と糖との相互作用

最近、芳香族アミノ酸残基を有するポリメタクリルアミドやポリアクリルアミドが水溶液中において糖と相互作用することを見いだした。ポリマーと種々の糖との相互作用を<sup>1</sup>H NMRなどによって調べた結果、メチル- $\beta$ -ガラクトシドがもっとも強く相互作用し、CH- $\pi$ 相互作用が重要であることが示された。さらに、グルコースの存在下、有機および無機分岐ポリマーを合成し、得られたポリマーの糖の認識能についても調査した。

#### <参考文献>

- (1) A. Hashidzume, A. Kawaguchi, A. Tagawa, K. Hyoda, and T. Sato, *Macromolecules*, **39**, 1135 (2006).
- (2) T. Kawata, A. Hashidzume, and T. Sato, *Macromolecules*, **40**, 1174 (2007).
- (3) R. Nojima, A. Hashidzume, and T. Sato, *Macromol. Symp.*, **249-250**, 502 (2007).
- (4) A. Hashidzume, Y. Ueno, and T. Sato, *Polym. J.*, **38**, 1152 (2006).

## 21 世紀 COE プログラム「自然共生化学の創成」実績報告

拠点リーダー 原田 明

### (1) 研究業績概要

本 21 世紀 COE プログラムは「自然共生化学の創成」と題して、自然と人間が共生して持続可能な社会を構築するという目標のもとに開始された。本 COE プログラムが開始された当初はまだ、日本では「自然との共生のもとに持続可能な社会をつくる」という考えはなく、斬新なものであった。その後、全国的にこの考えは広まり、「共生」と言うことが社会での 1 つのキーワードとしてとりあげられた。

化学においてもこれまでグリーンケミストリーやサステイナブルケミストリーなど、外国から導入された化学が取り上げられてはいたが、「自然共生化学」というわが国独自の考えによる化学の創成は、世界で初めてのことであり、大いに世界にアピールした。

特に大阪大学では古くから「光化学」や「天然物化学」、「高分子化学」や「触媒化学」など自然共生化学の創成に繋がる重要な研究がなされており、本 21 世紀 COE が開始されてからそのような研究が、先をリードする形でスタートし、さらに他のグループも次々とこの方向での研究が開始した。「光」、「水」、「触媒」、「生物」、「分子社会学」をキーワードとし、それぞれの研究分野で自然共生に繋がる研究が精力的におし進められた。

例えば、水を溶媒に使用した触媒反応の開発や、光で進む反応、生物を用いた化学反応やさらには分子と分子との集合体を經由した化学反応の開発など、従来には見られなかった取り組みが次々となされた。特に後半には広範な化学の分野でそれぞれがさまざまなコンセプトを駆使して、「自然共生化学の創成」に向けて最大限の努力をし、素晴らしい成果をあげた。

- 1 簡単な合成化合物を用いた人工光合成系の構築
- 2 タンパク質と合成化合物の組み合わせによる人工光合成系の構築
- 3 毒性の無い金属錯体触媒の開発
- 4 無駄が無く、欲しいものが効率的に得られる触媒系の開発

- 5 天然の酵素の構造や機能の解明とそのメカニズムを利用した新たな人工系の構築
- 6 光を用いた不斉反応の開発
- 7 光や熱、圧力や音など外部刺激に応答する分子や分子集合系の開発
- 8 光を用いて水から水素を発生するシステムの開発
- 9 効率の良い燃料電池の開発

など、研究例には際限がない。

このような観点からの研究に自ら手を動かし、研究に従事した若手研究者や博士課程の学生にとってこの「自然共生化学の創成」プログラムは研究の指針でも有り、自らの研究の位置づけや方向付け、さらには目標設定に大きな役割を果たした。

21世紀 COE プログラムは5年足らず（実質的には4年）という短い期間にも関わらず、若い研究者や博士課程の学生の熱意と努力によって、「自然共生化学」という新たな分野が創成された。今後はこの新たな分野をさらに発展させ、社会において実質的な成果があがることを信じる。

## （2）教育プログラム実施計画の総括

平成14年11月、本 COE プログラムの立ち上げ会が開かれた。その際、全体計画と研究実施計画、教育実施計画について説明が行われた。その時の実施計画を振り返りながら、5年間のプログラムが終了しようとしている現在、総括を試みたい。

立ち上げの会では、教育実施計画についてまず以下のことが述べられた。

『基礎、応用、学際領域を含む幅広い化学の教育研究を独自の理念に基づいて担ってきた理学、工学、基礎工学研究科が連携し、化学研究分野の最先端で活躍する大学院博士後期課程学生を対象に、自然共生化学という化学の新しい方向を模索するプロセスの中で、創造性豊かな活力ある人材を養成することを目的とした教育プログラムを実施する。』

これは、教育プログラムの目的を述べたものであり、具体的な実施計画は以下の項目からなっている。最初に掲げたのが目標で、その後矢印の次に書いたものが目標達成のための教育プログラム、その後矢印の次に書いたものが実施された教育プログラムである。

優秀な学生を一人でも多く 国内はもとより海外からも

自然共生化学フェロー フェロー(RA)

主体的に考え企画運営する力を

学生によるシンポジウムの企画運営 国際シンポジウム

リサーチ プロポーザル 若手研究支援

視野を広く世界に広げて

海外インターンシップ インターンシップ

英語環境を日常化

英語による化学教育カリキュラム 研究科ごとに実施

外国人研究者による講演会 ノーベル賞受賞者や京都賞受賞者による講演等さまざまな機会に数多くの外国人研究者による講演会が行われた。

### 3 研究科の交流

博士論文審査への複数部局参画 他研究科からの副査教授要請  
幅広く実現した

博士論文公聴会の合同開催 文字通りの企画は実現しなかったが、  
3 研究科合同の優秀論文発表会の形でその趣旨を実現した

### 自然共生化学の創成

「エコケミストリー特論(英語)」 自然共生化学特論

外国人客員教授による集中講義 様々な機会に外国客員教授により英語での講義が行われた。

### 教育プログラム推進のために

アドバイザリーオフィスはコアメンバーの会がつとめることにし、適宜  
対応した

海外教育研究拠点 海外教育研究拠点形成

## 大阪大学国際教育研究センター

海外教育研究拠点の形成と運営      拠点の形成の基礎固めは進んだ  
といえる

留学生の受け入れ・相談窓口      指導教授が個別対応した  
国際基準に対応した教育プログラムや教育研究運営組織の調査研究、開  
発、実施

国際研究連携      インターンシップなどを通して個別に実現した

以上のことから大きく捕らえると、3研究科共通のプログラム、例えばフェロ  
ーシップ、国際シンポジウム、海外インターンシップ、自然共生化学特論など  
は順調に進み成果を上げた。

3研究科合同での博士発表会の開催、研究会や講演会の開催等で、これまで  
あまり交流のなかった3研究科の職員や学生が交流する機会が与えられ、研究  
科間の壁は一気に取り払われた。途中から始まった共同研究においても研究科  
を超えて実施され、大きな成果をあげた。本プログラムにおいてもグローバル  
化に対応して、学生や若手研究者に対してまずは英語での講義や講演から始ま  
り、年2回、全体で9回わたる国際会議の開催において英語での研究発表や討  
論など実践として取り組み、毎回目を見張るばかりの進歩が見られた。

日本の大学において、大学院教育に対しこれほどの予算措置が図られたこと  
はかつてなく、大阪大学化学系3研究科がその支援を得て5年間に取り組んだ  
活動は、大きな成果をもたらしたといえる。

今後は、これまでの成果をもとに、さらに大阪大学化学系3研究科がさらに  
国際化するための活動中核の形成とソフトウェアの開発が望まれるものと思  
われる。



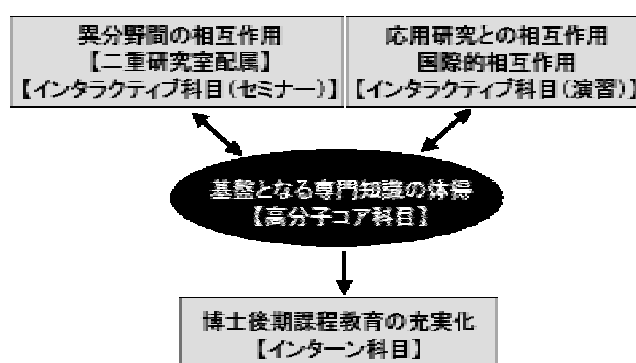
# 「魅力ある大学院教育」イニシアティブ 教育プログラム 成果報告

教育プログラムの名称 : インタラクティブ大学院教育  
主たる専攻 : 大阪大学理学研究科高分子科学専攻  
実施期間 : 平成 17 年 10 月 ~ 平成 19 年 3 月

## 1. 目的及び概要

当専攻では、高分子を基礎から理解した研究者や、新しい分野の開拓に寄与する大学教員の養成を目標として、大学院教育を遂行している。本プログラム以前の大学院教育改革としては、コア科目の導入による基礎科目の充実化、他研究科や海外の研究者との交流（21 世紀 COE や特色 GP などによる）、博士後期課程学生によるリサーチプロポーザル発表、定員の充足などを中心に検討してきた。しかし、昨今の大学院教育では、ともすれば細分化された狭い専門分野に偏ってしまいがちであり、その大きなバリアを打ち破ることが困難であった。そこで本プログラムでは、従来の基礎教育重視の方針を損なうことなく、大学院生の視野を他分野へも広げること、および国際性や企業等での応用研究にも対応できる能力の開拓を主な目的とした。そしてこれらを実現するために、(1)異なる専門分野間の相互作用による活性化、(2)国際交流、(3)企業等の研究者との相互作用による活性化、(4)カリキュラムの再検討、という点を中心に検討を行った。具体的な内容や成果は後述するが、多くの方々の協力により、1 年半という短期間ながら多数の試みがトライでき、非常に貴重なデータを得ることができた。有効であった一例を示すと、本年度の修論発表会において、自分の結果を表現する力、論理・展開力、質問に対する解答力に、従来に比べ大きな進歩がみられ、多数の教員から高い評価をもらうことができた。これは、企業や海外の研究者、他大学や他分野の研究者と頻りに討論してきた成果と考えられる。是非、これらの結果をふまえて、次年度以降の大学院教育に活かしていきたいと考えている。下記には、本プログラム全体の概念図を示す。

## インタラクティブ大学院教育



< インタラクティブ大学院教育プログラムの概念図 >

## 2. プログラムの概要

実施内容の概略を下記に簡単にまとめる（各項目の詳細は次節 3. を参照）。

- (1) 異なる専門分野間の相互作用による活性化：各大学院生は、自分の専門およびそれと大きく異なる分野の 2 つの研究室に配属され（二重研究室配属）、各研究室の TA の補佐のもと、副研究室主催のリサーチセ



ミナー・雑誌会に参加した。さらに、その会で自身の研究の進捗状況等を発表し、副配属研究室の指導教員からも研究指導を受けた。

- (2) **国際交流(及び国際学会の開催)**: 従来当専攻内で行ってきた国際学会(OUMS)を、大学院生主体(全員参加)の学会として平成19年2月に開催した。分野も多分野にわたるよう工夫し、院生は国際学会運営の補助も体験した。必修である演習の受講者は全員アブストラクトを作成し、英語でポスター発表を行った。その際、外国人講師に発表者との討論をしていただき、採点も依頼した。これにより、学生の国際性を養い、外国の研究動向を理解させることができた。また、さらなる国際交流の充実化として、国内、海外の大学等への短期留学、海外での国際学会における参加・発表を支援した。
- (3) **企業等の研究者との相互作用による活性化**: 企業で活躍されている4名の研究者を講師とし、少人数での演習を行った。また、自分の研究進捗状況を説明し、企業の研究者の立場からアドバイスを受けた。TVアナウンサーによるプレゼンテーションの基礎技術の授業・演習も行った。その結果、資料の作成技術、コミュニケーション能力、発表能力等のスキルが向上した。
- (4) **カリキュラムの再検討と新教科書の作成**: 新規コア科目ないし必修科目(博士前期課程)として、情報高分子科学、インタラクティブセミナー、インタラクティブ演習(および各種選択科目:同特別セミナー、特別演習など)を、平成18年度正式に開講した。さらに、新しいカリキュラムに対応する新教科書「高分子科学(共立出版)」を企画し、原稿を作成した。

### 3. 詳細な実施状況の説明

#### (1) 異なる専門分野間の相互作用による活性化

専攻所属の10研究室を、化学系(3研究室)・物理系(4研究室)・生物系(3研究室)の3分野に分類し、博士前期・後期課程の全大学院生(約80名)を主・副研究室に配属させた。さらに副研究室主催のリサーチセミナー・雑誌会に参加し、その会で自身の研究の内容等を発表し、副配属研究室の指導教員からも研究指導を受けた。指導教員には採点を依頼し、インタラクティブセミナーの単位とした。これにより、従来陥りやすかった一研究室内での狭い専門分野に偏った閉鎖的な教育の解消に役だったと考えられる。



一方、3年前から始めたリサーチプロポーザルでは、博士後期課程の入学者に具体的な自身の研究テーマと研究計画を立案させ、全教員参加の発表会で発表・質疑応答を行った。学生の個性を引き出す試みで、良く機能している。

また、他の大学等におられる他分野の研究者との相互作用のために、国内留学も以下のように多数行った。

- 主な国内留学先(平成17年度): 日本原子力研究開発機構原子力科学研究所、東京大学大学院理学研究科、東京医科歯科大学生体材料工学研究所、愛媛大学総合科学研究支援センター、東京大学物性研究所、横浜国立大学工学部物質工学科、東京工業大学大学院理工学研究科、九州大学理学研究院凝集系科学専攻、名古屋大学大学院工学研究科、東京理科大学理学部化学科。
- 主な国内留学先(平成18年度): 名古屋大学大学院工学研究科、福井大学大学院工学研究科、長岡技術科学大学物質・材料系、大型放射光施設 SPring-8、高エネルギー加速器研究機構、創価大学大学院工学研究科、つくば中央農業総合研究所、京都工芸繊維大学、信州大学大学院総合工学系研究科、早稲田大学。

## (2) 国際交流及び国際学会の開催

### (i) 大学院生主体の国際学会開催

従来当専攻内で行ってきた国際学会を、大学院生主体（全員参加）の学会として開催した。学会全体のテーマも化学、物理学、生物学の全分野にわたるようし、招待講演者もその趣旨で選んだ。インタラクティブ演習（必修科目）の受講者は全員アブストラクトを作成し、英語でポスター発表を45分間行った。その際、外国人講師に発表者との討論をしてもらい、採点を依頼し、演習の単位の一部に加えた。

#### 国際学会名：OUMS '07 (Osaka University Macromolecular Symposium, 2007)

日程：2007年 2月19日～21日 場所：大阪大学銀杏会館

テーマ：Chemistry, Physics, and Biology in Macromolecular Science

参加者100名（海外からの研究者：14名、国内からの研究者：46名、大学院学生：40名）

招待講演者：Hideo Akutsu (Osaka University), Jordi Bella (University of Manchester), Rengaswami Chandrasekaran (Purdue University), Taihyun Chang (Pohang University of Science and Technology), Haiqing Guo (Peking University), Tadashi Inoue (Osaka University), Tony David James (University of Bath), Eric W. Kaler (University of Delaware), Shokyoku Kanaoka (Osaka University), Seigou Kawaguchi (Yamagata University), Takaki Koide (Niigata University of Pharmacy and Applied Life Sciences), Masaru Matsuo (Nara Women's University), Atsushi Nakagawa (Osaka University), Taco Nicolai (Universite de Maine), Hyun-jong Paik (Pusan National University), Shinichi Sakurai (Kyoto Institute of Technology), Steven O. Smith (Stony Brook University & Osaka University), Gert R. Strobl (University of Freiburg), Wei-Yin Sun (Nanjing University), Satoshi Takamizawa (Yokohama City University), Yoshinori Takashima (Osaka University).

大学院学生によるポスター発表：65件（インタラクティブ演習受講者は全員参加）



### (ii) 海外短期留学、海外での国際学会発表支援

さらなる国際交流の充実化のために、海外の大学等への短期留学および海外での国際学会における参加・発表（総計23名）を支援した。下記にそのリストを示す。

- 海外留学先（平成17年度）：Moscow State University, Moscow, Russia
- 海外留学先（平成18年度）：Karolinska Institutet, Stockholm, Sweden; 忠北大学校薬学大学, 大韓民国; University of Montreal, Montreal, Canada; Universite de Maine, Maine, France
- 海外での国際学会発表支援（平成17年度）：Atranta, USA (ACS); Honolulu, USA (PacifiChem)
- 海外での国際学会発表支援（平成18年度）：Budapest, Hungary (European Chemistry Congress); Busan, Korea (IUPAC); San Francisco, USA (ACS); University of Munich, Germany (ICMRBS); Chicago, USA (ACS); Torino,

Italy (International Cyclodextrin Symposium); Quebec City, Canada (International Conference on Crystallization of BioMacromolecules)

### (3) 企業等の研究者との相互作用による活性化: インタラクティブ演習 (および同特別演習)

多様な相互作用による研究活動の活性化を目指し、平成17年度後半から、3種類の演習を合わせて [ 企業の研究者、プレゼンテーション基礎講座、海外の研究者 (前出) ] インタラクティブ演習を行った。

#### (i) 企業等の研究者による少人数演習

非常勤講師として招聘した企業の主任研究員が指導する少人数クラスで、講師の講演の後、各大学院生が自身の研究の進捗状況を報告し、その報告内容について議論した。

#### (ii) プレゼンテーションのための基礎技術講座

講師 小野田リカ先生 (TV アナウンサー)

タイトル「プレゼンテーションのための基礎技術」

内容 腹式呼吸、声の出し方、発音、滑舌、鼻濁音など 口頭発表のための基礎技術

#### (iii) インターンシップ

企業に出向いて指導を受けるインターンシップも試みた。平成17年度は博士後期課程学生、18年度は前期課程学生が、それぞれ10日間程度、松下電工にてインターンシップを行った。

### (4) カリキュラムの再検討 (新規カリキュラムの開講および新教科書の作成)

専攻内でカリキュラムの見直しに関する会議を行ない、大学院科目の再構築を行った。高分子科学者の拠りどころとする基礎的知識を修得させるために、高分子コア科目として、従来の「高分子有機化学」、「高分子物理化学」、「高分子凝集科学」だけでなく「情報高分子科学」が必要となり、平成18年度より新規コア科目 (必修科目) とした。

また、他の必修科目として、インタラクティブセミナー、インタラクティブ演習を開講、選択科目として、インタラクティブ特別セミナー、インタラクティブ特別演習、インタラクティブインターンシップを開講した。平成18年度の受講者は、情報高分子科学28名、インタラクティブ演習28名、インタラクティブ特別演習12名、インタラクティブセミナー54名、インタラクティブ特別セミナー21名であった。



### (5) 社会への情報提供 他

当専攻のホームページ中に当プログラムにより行った詳細な内容や報告書類を公開中である。

<http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/graduate/mms/initiatives/index.html>

(文責: 青島)



論文リスト  
(2006 年分)

---

## Original Papers

---

- O-1** Quantitative Synthesis of Star-Shaped Poly(vinyl ether)s with a Narrow Molecular Weight Distribution by Living Cationic Polymerization  
T. Shibata, S. Kanaoka, and S. Aoshima  
*J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 7497-7504 (2006).
- O-2** Fast Living Cationic Polymerization of Vinyl Ethers with Iron(III) Chloride in the Presence of a Cyclic Ether: Most Active and Environmentally Benign Catalyst for the Living Cationic Polymerization of Vinyl Ethers  
A. Kanazawa, Y. Hirabaru, S. Kanaoka, and S. Aoshima  
*J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **44**, 5795-5800 (2006).
- O-3** Microscopic Behavior of Block and Gradient Copolymer Aqueous Solutions: 1. Dynamic Light Scattering Study  
S. Okabe, K. Seno, S. Kanaoka, S. Aoshima, and M. Shibayama  
*Macromolecules*, **39**, 1592-1597 (2006).
- O-4** Micro- and Macro- Phase Separations of Hydrophobically Solvated Block Copolymer Aqueous Solutions Induced by Pressure and Temperature  
N. Osaka, S. Okabe, T. Karino, M. Shibayama, Y. Hirabaru, and S. Aoshima  
*Macromolecules*, **39**, 5875-5884 (2006).
- O-5** Small-Angle Neutron Scattering Study on Block and Gradient Copolymer Aqueous Solutions  
S. Okabe, K. Seno, S. Kanaoka, S. Aoshima, and M. Shibayama  
*Polymer*, **47**, 7572-7579 (2006).
- O-6** Structural Transition in Block and Gradient Copolymer Aqueous Solutions.  
S. Okabe, C. Fuse, S. Sugihara, S. Aoshima, and M. Shibayama  
*Physica B*, **385-386**, 756-758 (2006).
- O-7** SANS Study of Hydrophobic Effects on Pressure-Induced Micro- and Macrophase Separations of Block Copolymers.  
N. Osaka, S. Okabe, T. Karino, Y. Hirabaru, S. Aoshima, and M. Shibayama  
*Physica B*, **385-386**, 749-751 (2006).
- O-8** O-Atom-Transfer Oxidation of [Molybdenum(IV) Oxo{3,6-(acylamino)<sub>2</sub>-1,2-benzenedithiolato<sub>2</sub>}<sup>2-</sup> Promoted by Intramolecular NH...S Hydrogen Bonds  
K. Baba, T. Okamura, C. Suzuki, H. Yamamoto, T. Yamamoto, M. Ohama, and N. Ueyama

- Inorg. Chem.*, **45**, 894-901 (2006).
- O-9** Synthesis and Crystal Structure of Cd(II) Complex with One-dimensional Chain Structure  
G. Wu, X. -F. Wang, T. Okamura, W. -Y. Sun, and N. Ueyama  
*Chin. J. Inorg. Chem.*, **22**, 37-40 (2006).
- O-10** Syntheses, Structures, Near-Infrared and Visible Luminescence, and Magnetic Properties of Lanthanide-Organic Frameworks with an Imidazole-Containing Flexible Ligand  
Z. -H. Zhang, Y. Song, T. Okamura, Y. Hasegawa, W. -Y. Sun, and N. Ueyama  
*Inorg. Chem.*, **45**, 2896-2902 (2006).
- O-11** Photoinduced Switching of Intramolecular Hydrogen Bond between Amide NH and Carboxyl Oxygen  
T. Matsuhira, H. Yamamoto, A. Onoda, T. Okamura, and N. Ueyama  
*Org. Biomol. Chem.*, **4**, 1338-1342 (2006).
- O-12** Synthesis and Crystal Structure of Two Lanthanide Complexes with Benzene- carboxylic Derivatives  
Z. -H. Zhang, S.-Y. Wan, T. Okamura, W. -Y. Sun, and N. Ueyama  
*Z. Anorg. Allg. Chem.*, **632**, 679-683 (2006).
- O-13** Preparation, Crystal Structure and Properties of Novel Mn(III) Complex with 1,3,5-Benzenetriacetic Acid  
H. -F. Zhu, X. -F. Wang, T. Okamura, W. -Y. Sun, and N. Ueyama  
*J. Coord. Chem.*, **59**, 429-435 (2006).
- O-14** Poly[hexabromobis[ $\mu_3$ -1,3,5-tris(imidazol-1-ylmethyl)-2,4,6-trimethylbenzene] Trimercury(II)]  
X. -F. Wang, Y. Lv, T. Okamura, W.-Y. Sun, and N. Ueyama  
*Acta Cryst.*, **E62**, m1124-m1126 (2006).
- O-15** Metal-Organic Architectures of Silver(I), Cadmium(II), and Copper(II) with a Flexible Tricarboxylate Ligand  
H. -F. Zhu, J. Fan, T. Okamura, Z. -H. Zhang, G. -X. Liu, K. -B. Yu, W. -Y. Sun, and N. Ueyama  
*Inorg. Chem.*, **45**, 3941-3948 (2006).
- O-16** Silver(I) Ion Assisted Assembly of One-Dimensional Polyrotaxanes Incorporating Cucurbit[6]uril.  
Z. -B. Wang, H. -F. Zhu, M. Zhao, Y. -Z. Li, T. Okamura, W. -Y. Sun, H. -L. Chen, and N. Ueyama  
*Cryst. Growth Des.*, **6**, 1420-1427 (2006).

- O-17** Dinuclear Zinc(II) Complex with Novel Tripodal Polyamine Ligand: Synthesis, Structure and Kinetic Study of Carboxy Ester Hydrolysis  
L. -Y. Kong, H. -F. Zhu, T. Okamura, Y. -H. Mei, W.-Y. Sun, and N. Ueyama  
*J. Inorg. Biochem.*, **100**, 1272-1279 (2006).
- O-18** Syntheses, Structures, and Magnetic Properties of New Rare Earth Coordination Polymers Constructed by 1,3,5-Benzenetriacetic Acid  
Z. -H. Zhang, G. -X. Liu, T. Okamura, W. -Y. Sun, and N. Ueyama  
*Struct. Chem.*, **17**, 3-11 (2006).
- O-19** Lanthanide-Organic Frameworks with Flexible Triacid Ligand: Structural Variation Under Different Reaction Conditions  
Z. -H. Zhang, W. -L. Meng, T. Okamura, L. -Y. Kong, W. -Y. Sun, and N. Ueyama  
*Supramol. Chem.*, **18**, 317-325 (2006).
- O-20** Synthesis and Crystal Structure of Cobalt(II) and Cadmium(II) Complexes with the Flexible Tripodal Ligand 1,3,5-Tris(4-pyridylmethoxy)benzene  
G. Wu, Z. -H. Zhang, T. Okamura, W. -Y. Sun, and N. Ueyama  
*Z. Anorg. Allg. Chem.*, **632**, 1560-1565 (2006).
- O-21** Molecular Cage, One-Dimensional Tube and Two-dimensional Polycatenane obtained from Reactions of Flexible Tripodal Ligand 1,3,5-Tris(imidazol-1-ylmethyl)-2,4,6-Trimethylbenzene with Copper Salts  
W. -L. Meng, J. Fan, T. Okamura, H. Kawaguchi, Y. Lv, W. -Y. Sun, and N. Ueyama  
*Z. Anorg. Allg. Chem.*, **632**, 1890-1896 (2006).
- O-22** Syntheses, Crystal Structures, and Magnetic Properties of Novel Copper(II) Complexes with the Flexible Bidentate Ligand 1-Bromo-3,5-bis(imidazol-1-ylmethyl) Benzene  
W. -L. Meng, G. -X. Liu, T. Okamura, H. Kawaguchi, Z. -H. Zhang, W. -Y. Sun, and N. Ueyama  
*Cryst. Growth Des.*, **6**, 2092-2102 (2006).
- O-23** Synthesis and Crystal structure of Ag(I) Complex with One-dimensional Chain Structure  
Y. Wang, X. -F. Wang, T. Okamura, B. Xu, W. -Y. Sun, and N. Ueyama  
*Chin. J. Inorg. Chem.*, **22**, 1487-1490 (2006).
- O-24** Cadmium(II) and Copper(II) Complexes with Imidazole-Containing Tripodal Polyamine Ligands: pH and Anion Effects on Carbon Dioxide Fixation and Assembling  
L. -Y. Kong, H. -F. Zhu, Y. -Q. Huang, T. Okamura, X. -H. Lu, Y. Song, G. -X.



- Liu, W. –Y. Sun, and N. Ueyama  
*Inorg. Chem.*, **45**, 8098-8107 (2006).
- O-25** Dioxotungsten 1,2-Benzenedithiolate Complex Stabilized by NH...S Hydrogen Bonds  
K. Baba, T. Okamura, H. Yamamoto, T. Yamamoto, M. Ohama, and N. Ueyama  
*Inorg. Chem.*, **45**, 8365-8371 (2006).
- O-26** Syntheses, Structures, and Photoluminescence Properties of Metal(II) Halide Complexes with Pyridine-Containing Flexible Tripodal Ligands  
G. Wu, X. –F. Wang, T. Okamura, W. –Y. Sun, and N. Ueyama  
*Inorg. Chem.*, **45**, 8523-8532 (2006).
- O-27** Crystal Structures and <sup>77</sup>Se NMR Spectra of Molybdenum(IV) Areneselenolates Having Intramolecular NH...Se Hydrogen Bonds  
T. Okamura, K. Taniuchi, K. Lee, H. Yamamoto, N. Ueyama, and A. Nakamura  
*Inorg. Chem.*, **45**, 9374-9380 (2006).
- O-28** Enhancement of MALDI-MS Spectra of C-Terminal Peptides by the Modification of Proteins via an Active Ester Generated in Situ from an Oxazolone  
M. Yamaguchi, M. Oka, K. Nishida, M. Ishida, A. Hamazaki, H. Kuyama, E. Ando, T. Okamura, N. Ueyama, Sh. Norioka, O. Nishimura, S. Tsunasawa, and T. Nakazawa  
*Anal. Chem.*, **78**, 7861-7869 (2006).
- O-29** NMR Conformational Analysis of Proadrenomedullin N-Terminal 20 Peptide, a Proangiogenic Factor Involved in Tumor Growth.  
S. Lucyk, H. Taha, H. Yamamoto, M. Miskolzie, and G. Kotovych  
*Biopolymers*, **81**, 295-308 (2006).
- O-30** Synthesis and Evaluation of the Compounds Containing <sup>10</sup>B and <sup>19</sup>F Atoms as Boron Carrier and Imaging Agent  
Y. Hattori, K. Kurihara, Y. Niki, H. Kondoh, T. Asano, M. Kirihata, M. Takagaki, H. Yamamoto, Y. Yamaguchi, and T. Wakamiya  
*Peptide Science*, **2005**, 337-340 (2006).
- O-31** Chain Stiffness and Excluded-Volume Effects in Polyelectrolyte Solutions: Characterization of Sodium Poly(2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate) in Aqueous Sodium Chloride  
J. Yashiro, R. Hagino, S. Sato, and T. Norisuye  
*Polym. J.*, **38**, 57-63 (2006).
- O-32** Translational Diffusion Coefficient of Sodium Poly(2-acrylamido-2-methylpropane-

- sulfonate) in Aqueous Sodium Chloride  
 J. Yashiro and T. Norisuye  
*Polym. Bull.*, **56**, 467-474 (2006).
- O-33** Electrostatic Contributions to Chain Stiffness and Excluded-Volume Effects in Sodium Poly(2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate) Solutions  
 R. Hagino, J. Yashiro, M. Sakata, and T. Norisuye  
*Polym. J.*, **38**, 861-867 (2006).
- O-34** Circular Dichroism of Optically Active Poly(dialkylsilane) Aggregates in Microcapsules  
 K. Terao, N. Kikuchi, T. Sato, A. Teramoto, M. Fujiki, and T. Dobashi  
*Langmuir*, **22**, 7975-7980 (2006).
- O-35** Solution Properties of 1,3-Cyclohexadiene Polymers by Laser Light Scattering and Small-Angle Neutron Scattering  
 S. I. Yun, K. Terao, K. Hong, Y. B. Melnichenko, G. D. Wignall, P. F. Britt, and J. W. Mays  
*Macromolecules*, **39**, 897-899 (2006).
- O-36** Synthesis and Phase Behavior of Aqueous Poly(*N*-isopropylacrylamide-co-acrylamide), Poly(*N*-isopropylacrylamide-co-*N,N*-dimethylacrylamide) and Poly(*N*-isopropylacrylamide-co-2-hydroxyethyl methacrylate)  
 Z. Shen, K. Terao, Y. Maki, T. Dobashi, G. Ma, and T. Yamamoto  
*Colloid Polym. Sci.*, **284**, 1001-1007 (2006).
- O-37** Characterization of Model Branched Polymers by Multi-detector SEC in Good and Theta Solvents  
 B. S. Farmer, K. Terao, and J. W. Mays  
*Int. J. Polym. Anal. Char.*, **11**, 3-19 (2006).
- O-38** Anionic Hybrid Threadlike Micelle Formation in an Aqueous Solution  
 K. Nakamura and T. Shikata  
*Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 24802-24805 (2006).
- O-39** Threadlike Micelle Formation of Anionic Surfactants in Aqueous Solution  
 K. Nakamura and T. Shikata  
*Langmuir*, **22**, 9853-9859 (2006).
- O-40** Solvation and Dynamic Behavior of Cyclodextrins in Dimethylsulfoxide Solution  
 T. Shikata, R. Takahashi, T. Onji, Y. Satokawa, A. Harada  
*J. Phys. Chem. B*, **110**, 18112-18114 (2006).
- O-41** Hydration and Dynamic Behavior of Poly(*N*-isopropylacrylamide)s in Aqueous Solution:

A Sharp Phase Transition at the Lower Critical Solution Temperature

Y. Ono and T. Shikata

*J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 10030-10031 (2006).

- O-42** Dielectric Relaxation Behavior of Aqueous Solutions of Carbobetaines with Varying Inter-Charge Distances

Y. Ono and T. Shikata

*J. Phys. Chem. B*, **110**, 9426-9433 (2006).

- O-43** Hydration of Poly(ethylene oxide)s in Aqueous Solution as Studied by Dielectric Relaxation Measurements

T. Shikata, R. Takahashi, and A. Sakamoto

*J. Phys. Chem. B*, **110**, 8941-8945 (2006).

- O-44** Large Macro-Dipoles Generated in a Supramolecular Polymer of *N,N',N''*-Tris(3,7-dimethyloctyl)benzene-1,3,5-tricarboxamide in *n*-Decane

A. Sakamoto, D. Ogata, T. Shikata, O. Urakawa, K. Hanabusa

*Polymer*, **47**, 956-960 (2006).

- O-45** High Frequency Dielectric Behavior of Polyelectrolytes with Controlled Charge Densities in Aqueous Solution

K. Nakamura and T. Shikata

*Macromolecules*, **39**, 1577-1584 (2006).

- O-46** Effect of Molecular Sizes on the Cooperative Dynamics of Low Mass Compounds in Polystyrene

O. Urakawa, E. Ohta, H. Hori, and K. Adachi

*J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **44**, 967-974 (2006).

- O-47** Dynamic Heterogeneity in a Miscible Poly(vinyl acetate) / Poly(ethylene oxide) Blend

O. Urakawa, T. Ujii, and K. Adachi

*J. Non-Crystalline Solids*, **352**, 5042-5049 (2006).

- O-48** Dielectric Normal Mode Relaxation of Poly(propylene oxide) and Poly(butylene oxide) in Dilute and Semidilute Solutions

K. Nishimura, O. Urakawa, K. Adachi

*Polym.J.*, **38**, 1081-1088 (2006).

- O-49** Study of Interfacial Tension in Poly(ethylene oxide)/Polystyrene/Diblock Copolymer System by Electric Deformation Method

S. Moriya, S. Kawamoto, O. Urakawa, K. Adachi

*Polymer*, **47**, 6236-6242 (2006).

- O-50** Supramolecular Polymers Based on Cyclodextrins  
A. Harada  
*J. Polym. Sci. A. Polym.*, **44**, 5113-5119 (2006).
- O-51** Cyclodextrin-Based Supramolecular Polymers  
A. Harada, A. Hashidzume, and Y. Takashima  
*Adv. Polym. Sci.*, **201**, 1-43 (2006).
- O-52** Self-Threading of a Poly(ethylene glycol) Chain in a Cyclodextrin-Ring: Control of the Exchange Dynamics by Chain Length  
Y. Inoue, M. Miyauchi, H. Nakajima, Y. Takashima, H. Yamaguchi, and A. Harada  
*J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 8994-8995 (2006).
- O-53** Contrast Viscosity Changes upon Photoirradiation for Mixtures of Poly(acrylic acid)-Based  $\alpha$ -Cyclodextrin and Azobenzene Polymers  
I. Tomatsu, A. Hashidzume, and A. Harada  
*J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 2226-2227 (2006).
- O-54** Cyclodextrin-Based Side Chain Polyrotaxane with Unidirectional Inclusion in Aqueous Media  
I. Tomatsu, A. Hashidzume, and A. Harada  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 4605-4608 (2006).
- O-55** Novel Switchable Hydrogels via Supramolecular Cross-Linking of Adamantyl Containing LCST-Copolymers with Cyclodextrin Dimers  
O. Kretschmann, S. -W. Choi, M. Miyauchi, I. Tomatsu, A. Harada, and H. Ritter  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 4361-4365 (2006).
- O-56** Competitive Photoinduced Electron Transfer by the Complex Formation of Porphyrin with Cyclodextrin Bearing Viologen  
W. Deng, T. Onji, H. Yamaguchi, N. Ikeda, and A. Harada  
*Chem. Commun.*, 4212-4214 (2006).
- O-57** Cyclodextrin-Grafted Poly(phenylene ethynylene) with Chemical-Responsive Properties  
T. Ogoshi, Y. Takashima, H. Yamaguchi, and A. Harada  
*Chem. Commun.*, 3702-3704 (2006).
- O-58** Asymmetric Hydrogenation with Antibody-Achiral Rhodium Complex  
H. Yamaguchi, T. Hirano, H. Kiminami, D. Taura, and A. Harada  
*Org. Biomol. Chem.*, **4**, 3571-3573 (2006).
- O-59** Selection between Pinching-Type and Supramolecular Polymer-Type Complexes by  $\alpha$ -Cyclodextrin- $\beta$ -Cyclodextrin Hetero-Dimer and Hetero-Cinnamamide Guest Dimers

- H. Takahashi, Y. Takashima, H. Yamaguchi, and A. Harada  
*J. Org. Chem.*, **71**, 4878-4883 (2006).
- O-60** Rotaxanes with Unidirectional Cyclodextrin Arrays  
H. Yamaguchi, T. Oshikiri, and A. Harada  
*J. Phys. Condens. Matter*, **18**, S1809-S1816 (2006).
- O-61** Complex Formation of Cyclodextrins with Various Thiophenes and Their Polymerization in Water: Preparation of *pseudo*-Polyrotaxanes Containing Poly(thiophene)s  
Y. Takashima, K. Sakamoto, Y. Oizumi, H. Yamaguchi, S. Kamitori, and A. Harada  
*J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, **56**, 45-53 (2006).
- O-62** Spectroscopic Study on the Interaction of Cyclodextrins with Naphthyl Groups Attached to Poly(acrylamide) Backbone  
A. Harada, F. Ito, I. Tomatsu, K. Shimoda, A. Hashidzume, Y. Takashima, H. Yamaguchi, and S. Kamitori  
*J. Photochem. Photobiol., A*, **179**, 13-19 (2006).
- O-63** Enhancement of Photoinduced Electron Transfer from Porphyrin to Methyl Viologen by Binding of an Antibody for Porphyrin  
T. Onji, H. Ohara, H. Yamaguchi, N. Ikeda, and A. Harada  
*Chem. Lett.*, **35**, 1126-1127 (2006).
- O-64** Synthesis of a Water-Soluble Iridium(III) Complex with pH and Metal Cation Sensitive Photoluminescence  
K. Konishi, H. Yamaguchi, and A. Harada  
*Chem. Lett.*, **35**, 720-721 (2006).
- O-65** Formation of Chiral Supramolecular Polymer Based on Modified Cyclodextrin by Host-Guest Interactions  
A. Miyawaki, M. Miyauchi, Y. Takashima, H. Yamaguchi, and A. Harada  
*Kobunshi Ronbunshu*, **63**, 306-314 (2006).
- O-66** Redox-Responsive Hydrogel System Using the Molecular Recognition of  $\beta$ -Cyclodextrin  
I. Tomatsu, A. Hashidzume, and A. Harada  
*Macromol. Rapid Commun.*, **27**, 238-241 (2006).
- O-67** Interaction of Cyclodextrins with Side Chains of Water Soluble Polymers: A Simple Model for Biological Molecular Recognition and its Utilization for Stimuli-Responsive Systems  
A. Hashidzume, I. Tomatsu, and A. Harada  
*Polymer*, **47**, 6011-6027 (2006).

- O-68** Syntheses of Group 4 Transition Metal Complexes Bearing 2-Pyridinethiolate Ligands and their Catalytic Activities for Ethylene Polymerization  
Y. Takashima, Y. Nakayama, M. Hashiguchi, T. Hosoda, H. Yasuda, T. Hirao, and A. Harada  
*Polymer*, **47**, 5762-5774 (2006).
- O-69** Macromolecular Recognition by Cyclodextrins. Interaction of Cyclodextrins with Polymethacrylamides Bearing Hydrophobic Amino Acid Residues  
A. Hashidzume and A. Harada  
*Polymer*, **47**, 3448-3454 (2006).
- O-70** Polymer Formation Utilizing 'Crisscross' Addition (Crisscross Addition Polymerization) of Acetaldehyde Azine and 1,4-Phenylene Diisocyanate  
A. Hashidzume, J. Shiota, Y. Ueno, T. Noda, Y. Takashima, A. Harada, and M. Kamachi  
*Polymer*, **47**, 501-505 (2006).
- O-71** Revision of Collagen Molecular Structure  
K. Okuyama, X. Xu, M. Iguchi, and K. Noguchi  
*Biopolymers*, **84**, 181-191 (2006).
- O-72** Conformation of alloHyp at Y Position in the Host-Guest Peptide with Pro-Pro-Gly Sequence: Implication of the Destabilization of (Pro-alloHyp-Gly)<sub>10</sub>  
N. Jiravanichanun, N. Nishino, and K. Okuyama  
*Biopolymers*, **81**, 225-233 (2006).
- O-73** Threonine in Collagen Triple-Helical Structure  
N. Jiravanichanun, K. Mizuno, H. P. Bächinger, and K. Okuyama  
*Polymer J.*, **38**, 400-403 (2006).
- O-74** Helical Twists of Collagen Model Peptides  
K. Okuyama, G. Wu, N. Jiravanichanun, C. Hongo, and K. Noguchi  
*Biopolymers*, **84**, 421-432 (2006).
- O-75** 1,6,11,16-Tetraoxacycloeicosane-2,5,12,15-tetraone  
K. Noguchi, H. Kondo, Y. Ichikawa, J. Washiyama, and K. Okuyama  
*Acta Cryst.*, **C62**, o528-o530 (2006).
- O-76** Structural Study on Polymorphism of Cis-unsaturated Triacylglycerol: Triolein  
C. Akita, T. Kawaguchi, and F. Kaneko  
*J. Phys. Chem. B*, **110**, 4346-4353 (2006).
- O-77** Molecular Complex Formation of Syndiotactic Polystyrene with Stable Radical

Molecules

F. Kaneko, Y. Uda, A. Kajiwara, and N. Tanigaki  
*Macromol. Rapid Commun.*, **27**, 1643 -1647 (2006).

- O-78** Structural and Dynamical Properties of *n*-Alkane Molecules in Clathrate Phase of Syndiotactic Polystyrene

F. Kaneko, Y. Uda, T. Kawaguchi, K. Ute, and O. Yamamuro  
*Macromol. Symposia.*, **242**, 113 -119 (2006).

- O-79** Synthesis and Structural Analysis of Self-Associating Amphiphilic Statistical Copolymers in Aqueous Media

A. Hashizume, A. Kawaguchi, A. Tagawa, K. Hyoda, and T. Sato  
*Macromolecules*, **39**, 1135-1143 (2006).

- O-80** Remarkable Expansion of the Poly(acrylic acid) Chain by Acid-Base Complexation with Low Molecular Weight Amines

Y. Kimura and T. Sato  
*Polym. J.*, **38**, 190-196 (2006).

- O-81** Local Conformation of the Cellulosic Chain in Solution

H. Yanai and T. Sato  
*Polym. J.*, **38**, 226-233 (2006).

- O-82** Structural Analysis of Aggregates Formed by a Thermoresponsive Homopolymer in Dilute Aqueous Solutions

Y. Matsuda, T. Kawata, S. Sugihara, S. Aoshima, and T. Sato  
*J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys. Ed.*, **44**, 1179-1187 (2006).

- O-83** Stiffness and Conformational Transition of Poly{3-[(S)-2-methylbutoxy]phenyl isocyanate} in Dilute Solution

K. Yoshida, R. Hama, A. Teramoto, N. Nakamura, K. Maeda, Y. Okamoto, and T. Sato  
*Macromolecules*, **39**, 3435-3440 (2006).

- O-84** Characterization of pH-Dependent Micellization of Polystyrene-Based Cationic Block Copolymers Prepared by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Radical Polymerization

Y. Mitsukami, A. Hashizume, S. Yusa, Y. Morishima, A. B. Lowe, and C. L. McCormick  
*Polymer*, **47**, 4333-4340 (2006).

- O-85** Aggregation-Induced Circular Dichroism of Optically Active Polyfluorene Derivatives in Solution

L. Wu and T. Sato

*Kobunshi Ronbunshu*, **63**, 505-511 (2006).

- O-86** Hierarchical Amplification of Macromolecular Helicity in a Lyotropic Liquid Crystalline Charged Poly(phenylacetylene) by Nonracemic Dopants in Water and Its Helical Structure

K. Nagai, K. Sakajiri, K. Maeda, K. Okoshi, T. Sato, and E. Yashima

*Macromolecules*, **39**, 5371-5380 (2006).

- O-87** Conformational Analysis of Poly(propionaldehyde azine) in Dilute Solution

A. Hashidzume, Y. Ueno, and T. Sato

*Polym. J.*, **38**, 1152-1159 (2006).

---

### Review Articles

---

- R-1** リビング重合による刺激応答性ポリマーの合成

青島貞人, 金岡鍾局

*高分子論文集*, **63**, 71-85 (2006).

- R-2** 濡れ性が変わる相転移・ブロックコポリマーを用いた刺激応答性表面の創製・

塩野翔平, 金岡鍾局, 青島貞人

*熱測定*, **33**, 194-195 (2006).

- R-3** モデルペプチド単結晶を利用したコラーゲンの構造研究

本郷千鶴, 奥山健二

*日本物理学会誌*, **61**, 233-239 (2006).



---

## Books

---

- B-1** Polymers Involving Cyclodextrin Moieties  
A. Harada, A. Hashidzume, and M. Miyauchi  
*Cyclodextrins and Their Complexes: Chemistry, Analytical Methods, Applications*,  
Dodziuk H. Ed. Wiley (2006).
- B-2** Construction of Redox-Induced Systems Using Antigen-Combining Sites of Antibodies  
and Functionalization of Antibody Supramolecules  
H. Yamaguchi and A. Harada  
*Redox Systems under Nano-Space Control*, Hirao, T. Ed. Springer, Heidelberg,  
263-291 (2006).
- B-3** 基礎高分子科学  
原田 明, 佐藤尚弘ら (共著 83 名)  
高分子学会編, 東京化学同人, 東京 (2006).
- B-4** ポリロタキサン  
原田 明, 山口浩靖  
ナノマテリアル工学大系 第2巻「ナノ金属」 新展開編第2節「超分子金  
属錯体」[4], フジ・テクノシステム, 東京, 750-759 (2006).
- B-5** シクロデキストリンナノチューブ  
原田 明  
環状・筒状超分子新素材の応用技術, 高田十志和編, シーエムシー出版, 東京,  
125-137 (2006).
- B-6** バイオインスパイアードマテリアル  
原田 明, 山口浩靖, 高島義徳  
ファイバー スーパーバイオミメティックス ~ 近未来の新技术創成 ~ 第6  
編 第2章 第1節 2, NTS, 東京, 1086-1092 (2006).
- B-7** Crystal Structures of Chitosan/Hydrogen Halides Complexes Based on Synchrotron X-ray  
Fiber Diffraction  
K. Noguchi, M. Kanenari, A. Lertworasirikul, S. Yokoyama, K. Okuyama, and K.  
Ogawa  
*Advances in Chitin Science and Technology (Hanrimwon Printing Co. Ltd., Seoul)*  
41-43 (2006).
- B-8** 多糖類, 繊維状タンパク質

佐藤尚弘, 西成勝好

レオロジーデータハンドブック, 日本レオロジー学会編, 丸善, 東京,  
pp.89-96, 110-113 (2006).

**B-9** 静的光散乱

佐藤尚弘 (分担執筆)

若手研究者のための有機・高分子測定ラボガイド, 野瀬卓平, 堀江一之, 金谷  
利治編, 講談社, 東京, pp.196-205 (2006).

---

### Miscellaneous Publications

---

**M-1** Temperature-Sensitive Liposome and Temperature-Sensitive Drug Release System

K. Kono and S. Aoshima

PCT Int. Appl.: WO 2006118278 (2006)

**M-2** Process for Producing Polyalkenyl Ether

S. Aoshima, I. Nakazawa, K. Sato, M. Ikegami, S. Kanaoka, T. Yoshida, Y.  
Matsuda, and A. Kanazawa

US Patent: US2006194935 (2006).

**M-3** 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  
特願 2006-305048 (2006).

**M-4** 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

特願 2006-305056 (2006).

**M-5** モデルペプチドの高分解能解析から分かった天然コラーゲンの分子構造

奥山健二

生産と技術, **58**, 51-53 (2006).

**M-6** コラーゲンの分子構造 まだ、教科書の Rich & Crick 構造を信じますかー

奥山健二

現代化学, **8月号**, 25-30 (2006).

---

### Translations

---

**T-1** 失われた位相を求めて

Q. Shen, Q. Hao, and S. Gruner 著, Macromolecular Phasing (Physics Today, 59,  
No.3, 2006) 奥山健二

パリテイ, **10月号**, 4-13 (2006).

大阪大学大学院理学研究科高分子科学専攻  
2006 アニュアルレポート Vol.3

---

平成 19 年 6 月 15 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

---