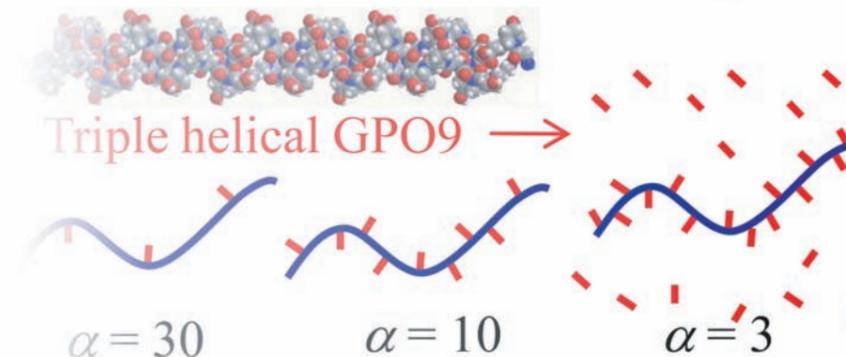
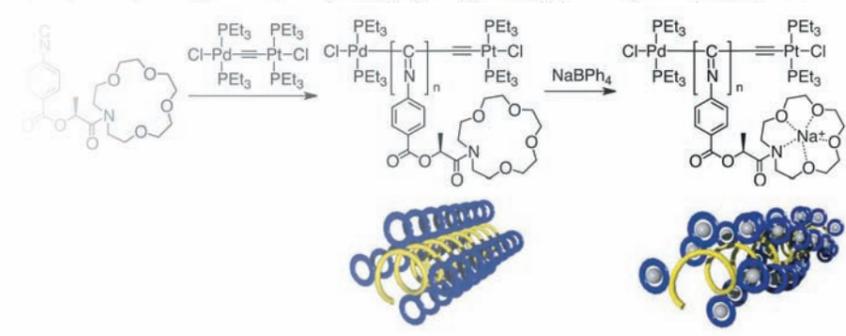
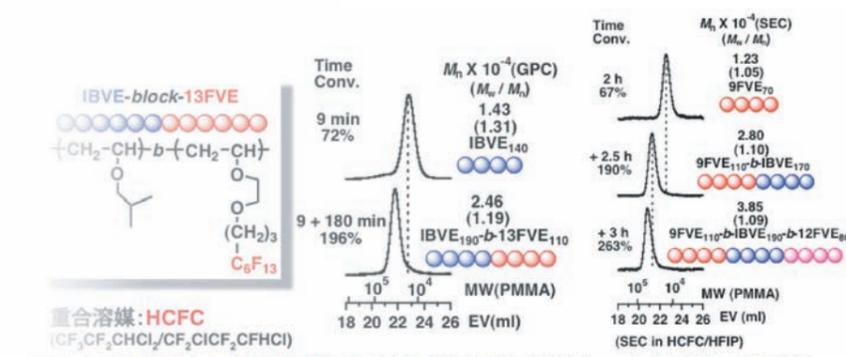
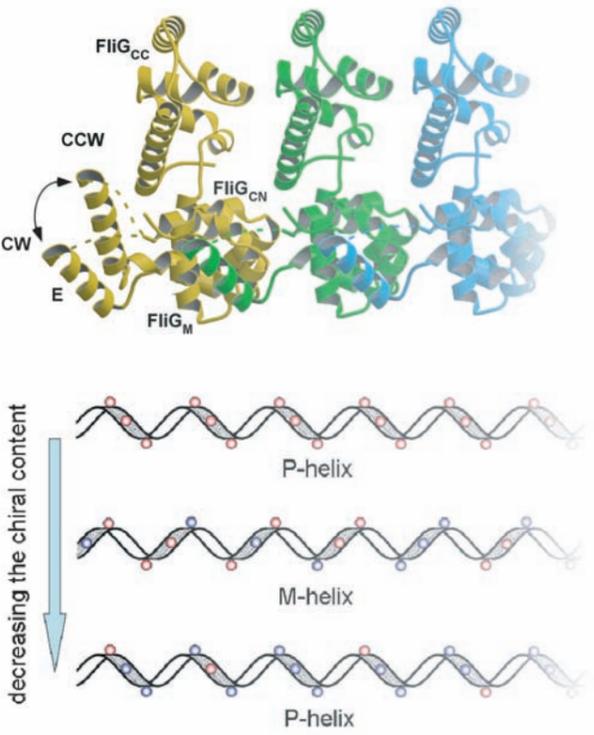
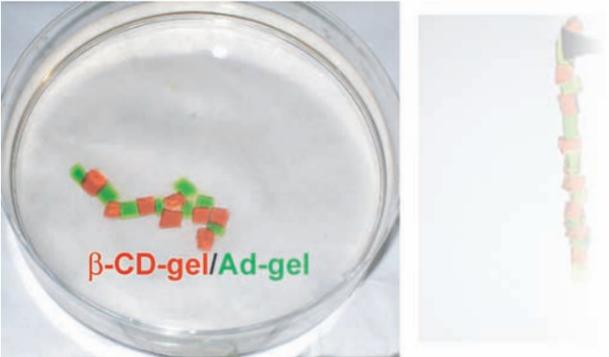
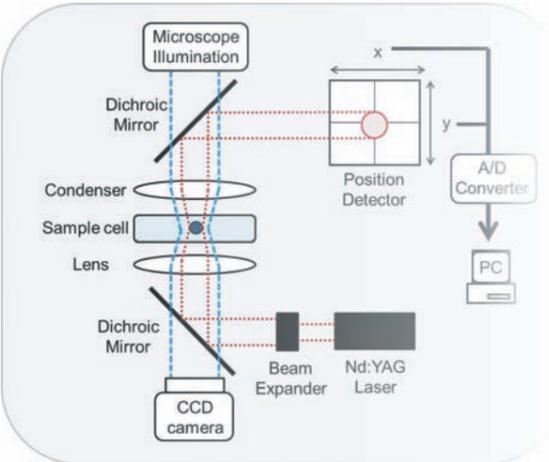


大阪大学 大学院理学研究科 高分子科学専攻

アニュアルレポート 2010



アニュアルレポート 2010

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	18
Original Papers	19
Review Articles	24
Books	25
Miscellaneous Publications	25

巻頭言

平成 22 年度の科学は、小惑星探査機「はやぶさ」の帰還のニュースから始まった。行方不明になっても決して諦めず、さまざまな工夫を重ね、ついに帰還を果たしたことに、人々は深い感動を覚え、科学技術への関心を高めた。強いリーダーシップと柔軟な発想のみがなせる偉業であった。悲しいニュースとしては、翌年 3 月 11 日、東北地方太平洋沖地震とそれに伴う大津波、そして福島第一原子力発電所事故が発生した。4 月 28 日現在、死者 14、575 人、不明 11、3241 人と報じられている。自然の力と科学技術の見直しが求められる。

専攻内のニュースでは、国際化拠点整備事業（グローバル 30）により 10 月から留学生の受け入れがスタートし、多方面からのご尽力により順調に進展している。3 月には、多大な成果をあげた連携融合事業「超分子におけるストレスと共生」が無事に終了した。超分子の形成過程の研究を通じて、社会が要請する責任感・使命感・倫理観を持ち、かつ、高度な研究のイニシアティブをとれる人材の育成を目指したプロジェクトであった。このため、大阪大学近郊の高度研究機関と連携し、基礎理学から産業界に至る一連の連携研究体の中で、教員の監督・指導の下、大学院生や社会人に対し、多分野・多環境での連携研究を権限とともに責任を持たせて運営させる手法がとられた。

「はやぶさ」カプセルの大気圏突入では、アブレーションと呼ばれる耐熱材を空力加熱によって熱分解させる方法が用いられた。炭素繊維などを混ぜた強化プラスチックが、表面から順番に加熱を受け炭化し、耐熱材自身が分解して蒸発することにより熱を取り除いていくしくみである。原発事故でも、高分子を用いた種々の対策が議論されている。人々に夢を与え、人類を窮地から救う高分子である。困難な時代を乗り越えるために、高分子の可能性の拡大とともに、強いリーダーシップを有する人材の育成に今後も努めたい所存である。

(平成 22 年度専攻長 井上正志)

高分子科学専攻の構成（平成 22 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 今田勝巳

准教授 金子文俊

助教 川口辰也

高分子集合体科学研究室

教授 佐藤尚弘

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

准教授 昆隆英

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 (2010 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) 新規開始剤系
(4) 刺激応答性ポリマー (5) 分解性交互共重合体 (6) 融合マテリアル

<平成22年度の主な研究活動概要>

当研究室ではこれまでカチオン重合を系統的に検討し、新しいリビング重合開始剤系の開発やわずかな刺激に高感度に応答する高分子の選択的合成などを行ってきた。今年度は、(1)ひき続き新規リビング重合開始剤系の検討、(2)リビング重合による新規含フッ素ポリマーの精密合成及び有機溶媒中における UCST 型相分離の検討、(3)高感度かつ特異的な刺激応答性を示すスマートフィルムの創製などを行った。

(1) まず立体規則性及び分子量 (分布) の両方を制御したポリマーを合成するため、新しい開始剤系の開発を検討した。今年度は、このような開始剤系設計の足がかりとなり得る、硫酸鉄/アルコール開始剤系やルイス酸/アセチルアセトン開始剤系によるビニルエーテルの制御/リビングカチオン重合を見いだした。また、これまで重合制御が極めて困難とされてきたアルケン類として、ビニルシクロヘキサンの制御重合にも挑戦し、適当な触媒の選択及び触媒量の芳香族化合物の添加により、比較的高活性な反応が進行し、分子量分布

の狭いポリマーが定量的に得られることがわかった。さらに、側鎖がかさ高すぎて重合が全く進行しないモノマーであったジフェニルエチレンのカチオン共重合も可能になるなど、続々と新しい開始剤系、共重合系が見いだされた。

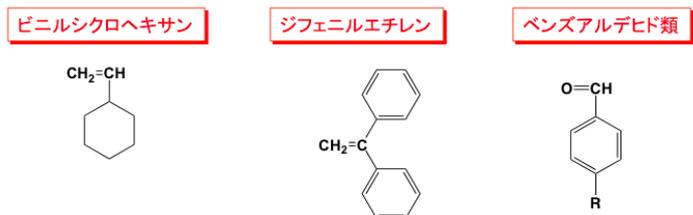


図1 新しく制御/リビングカチオン重合を検討したモノマー群

(2) これまで有用性や特異性が期待されていたが選択的な合成が困難であった含フッ素ポリマーを、リビングカチオン重合により精密合成し、多数の有機溶媒中での UCST 型相分離挙動、温度刺激により水・有機溶媒・含 F 溶媒中で可逆的にミセル化・ゲル化する系 (ブロックコポリマー使用) を見いだした。まず、含フッ素モノマーのカチオン重合をトルエン中で行ったところ、不均一系になり重合の制御が完全にはできな

かった。そこで含 F 溶媒中で重合を検討すると、最適条件下では均一系リビング重合が進行するようになった。興味深いことに、ポリマー側鎖中の F の数が多い時 (≥ 13) は有機溶媒に不溶であったが、9 または 12 の場合、多数の有機溶媒中で UCST 型相分離を示すことが見いだされた。また、これらの含 F セグメントを有するブロックや星型ポリマーが初めて精密合成された。

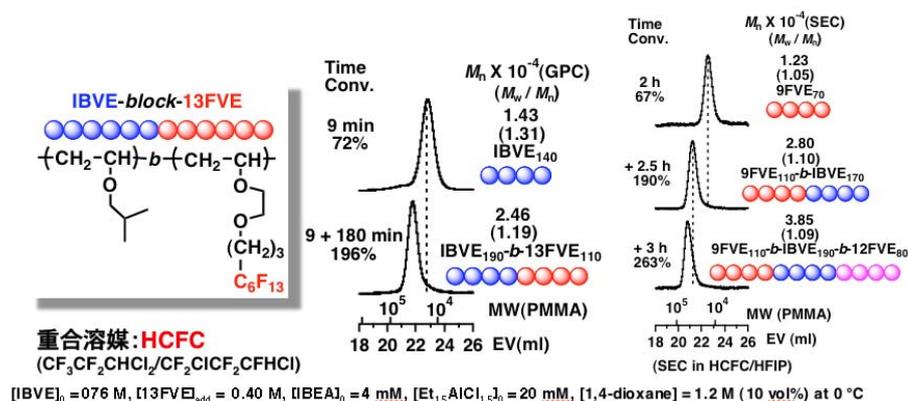


図2 新規な含フッ素ブロックコポリマー精密合成の例

(3) これまで我々は主に、昇温（ないし降温）により相分離する温度応答性リビングポリマーを各種合成し、それらの溶液中での特異的な挙動を検討してきた。今年度は、自立性のフィルムを創製するために脂環式側鎖を有するビニルエーテルとのブロックコポリマーを合成し、これらの系を用いた温度応答性フィルムを作製した。例えば、UCST 相分離型ブロックコポリマー及び LCST 相分離型ブロックコポリマーの混合系では、ある温度範囲でのみ親水性ないし疎水性を示す新しいタイプのスマートフィルムが得られた。

<参考文献>

1. Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S. Recent Progress in Living Cationic Polymerization of Vinyl Ethers, *Chem. Lett. (Highlight)* **2010**, *39*, 1232-1237.
2. Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S. Living Cationic Polymerization of Vinyl Ether with Methanol/Metal Chloride Initiating Systems, *Macromolecules* **2010**, *43*, 2739-2747; Stereospecific Cationic Polymerization of Vinyl Ethers Using Iron(II) Sulfate: A Stepping Stone to Stereospecific Living Cationic Polymerization, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 3702-3708.
3. 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.
4. Ishido, Y.; Aburaki, R.; Kanaoka, S.; Aoshima, S. Well-Defined Alternating Copolymers of Benzaldehydes with VEs, *Macromolecules* **2010**, *43*, 3141-3144; Controlled Cationic Copolymerization of Benzaldehyde with Isobutyl VE Using Base-Assisting System, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 1838-1843.
5. 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.
6. Shimomoto, H.; Fukami, D.; Kanaoka, S.; Aoshima, S. Fluorine-Containing Vinyl Ether Polymers, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 1174-1182; Fluorinated Vinyl Ether Homopolymers and Copolymers, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 2051-2058.

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>

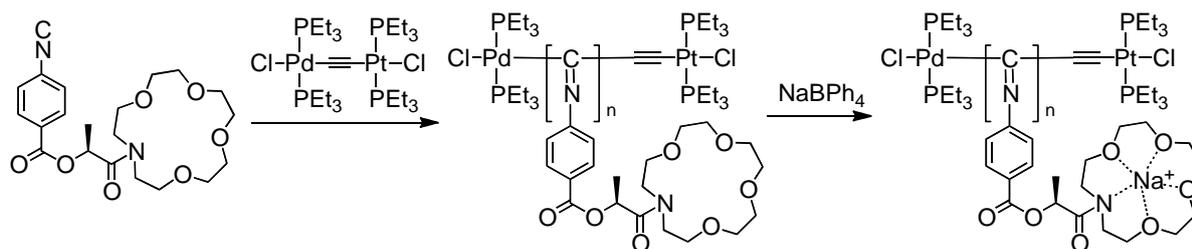
- (1) 高分子錯体 (2) 錯体触媒 (3) 不斉合成 (4) アセチリド錯体
(5) 金属蛋白質 (6) 酵素モデル (7) 水素結合

<平成 22 年度の主な研究活動概要>

当研究室では、遷移金属元素を活用した高分子科学を基軸として、新しい高分子合成反応の開拓と機能性高分子の創出に関する研究を行っている。今年度は、側鎖に機能性置換基を有するポリイソシアニドの合成と性質、光学活性高分子への展開を指向した不斉触媒反応の開発並びに金属酵素モデル錯体の合成と特性についての研究を中心に検討した。

アザクラウンエーテルを側鎖に有するポリイソシアニドの精密合成と性質

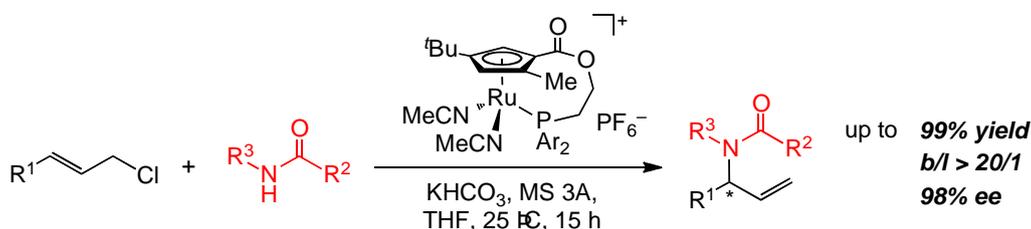
ポリイソシアニドは、溶液中でも 4_1 らせん構造を安定に保持する特徴的な高分子である。我々が独自に開発したパラジウム-白金複核アセチリド錯体によるアリールイソシアニドのリビング重合反応を利用して、側鎖にアザクラウンエーテルを有するポリイソシアニドを精密合成した。合成したポリマーの CD スペクトルでは主鎖のイミノ基に由来する強いコットン効果が現れ、一方向巻きのらせんを形成していることが確認された。このポリマーの溶液に種々の金属イオンを添加するとコットン効果の減少が観測されたが、ナトリウムイオンを添加した場合が最も顕著であった。この結果から、側鎖のアザクラウンエーテル部位への金属イオンの選択的な取り込みによるらせん構造の変化が示唆された。



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アミド化反応の開発

我々は、面不斉シクロペンタジエニルルテニウム錯体を触媒とする不斉アリル位置置換反応についての研究を行ってきた。最近、一置換塩化アリルに酸素求核剤を作用

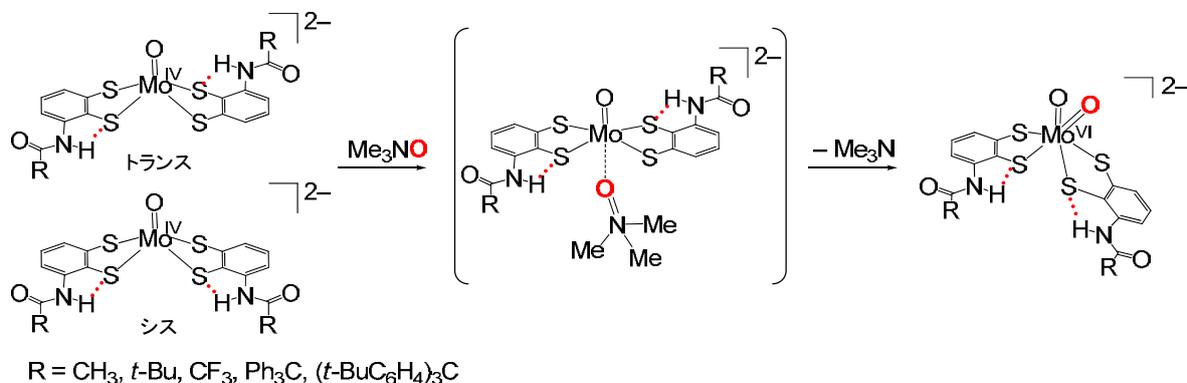
させると、高位置及びエナンチオ選択的に置換反応が進行して、光学活性なアリルアルコール誘導体を得られることを報告している。本触媒系が反応性の低い求核剤にも有効なことに着目し、弱い窒素求核剤であるアミドとの反応を検討した結果、光学活性な分岐型アリルアミドが高選択的に生成することを見出した。また、このルテニウム錯体が原子移動型ラジカル反応の触媒として機能することも明らかにした。



分子内 NH···S 水素結合を持つモリブデン酵素モデル錯体

モリブデン酸化還元酵素の活性部位は、モリブドプテリンという特異なジチオレン配位子を有し、モリブデンの4価と6価の酸化状態を用いて基質の酸化還元を行っている。ジチオレンの二つの硫黄の片方の近傍にはプテリン環の NH が存在し分子内 NH···S 水素結合の存在を示唆している。

酵素モデルとして、下図に示すようなジチオラートの片方の硫黄に NH···S 水素結合を有する錯体を合成し、置換基 R を CH₃、*t*-Bu、CF₃、Ph₃C、(*t*-BuC₆H₄)₃C と電子状態や嵩高さを系統的に変えて物性や反応性について調べた。



還元状態（4価）では、R が嵩高い場合を除いては置換基が互いにシス、トランス位にある異性体が凡そ 1:1 の比で存在していた。酵素の基質である Me₃NO を反応させると酸素原子移動反応がおこりジオキソモリブデン(VI)錯体を生じ、単離にも成功した。異性体は上図の1種類のみでオキソ配位子のトランス位に選択的に水素結合が形成された。この反応は NH···S 水素結合により加速され、生じた Mo^{VI}=O はトランス影響により安定化された。但し、R = CF₃ の場合は、特に強い NH···S 水素結合により反応中間体が安定化され、反応律速段階が次のトランス-シス異性化になるため、むしろ反応速度は低下した。ラマンスペクトルと IR の結果から水素結合が強い程、Mo^{VI}=O を安定化することが明らかとなった。

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) コラーゲンペプチド (2) 多糖類 (3) 分子形態と分子物性
(4) 分子内及び分子間相互作用 (5) 水素結合 (6) らせん構造

<平成22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）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（2）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（3）多糖誘導体濃厚溶液の液晶性及びその構造について調べた。以下では（1）と（2）について紹介する。

コラーゲンモデルペプチドと高分子電解質の相互作用

溶液中で可逆的な3重らせん—1本鎖のコンホメーション転移を示すコラーゲンモデルペプチドは、その両末端にイオン性基を持つ。これは温度に対して可逆的に変化する1価—3価の両性イオン種ともみなされ、高分子電解質との相互作用にも影響しうる。図1に化学構造を示す PPG5 はメタノール中で PAA と複合体を形成することを見出した。この複合体の溶解性は必ずしも高くはないが、PAA 大過剰（ $[AA]/[PPG5] = 98$ ）の条件下では透明な溶液が得られ、 30°C 以上高い温度まで3重らせんが安定に存在する。すなわち、複合体形成に伴い、コラーゲンモデルペプチドの3重らせん構造が著しく安定化されることが明らかにされた。

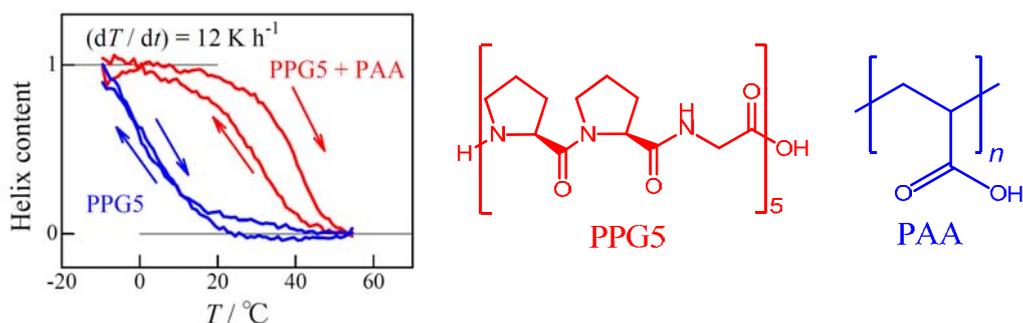


図1. 3重らせんモデルペプチド PPG5 及び PAA を加えたもの（ $[AA]/[PPG5] = 98$ ）のらせん分率の温度依存性。

他方、水中でヒドロキシプロリンを含むペプチドと高分子電解質が複合体は、 $[AA]/[PPG5]$ によらず高い溶解性をもつことを見出した。塩濃度 100 mM 及び 20 mM の水溶液中における小角 X 線散乱実験より、すべての GPO9 がコイル状態になる 75°C でポリアクリル酸ナトリウム NaPAA と GPO9 共に完全に分散するのに対し、GPO9 が3重らせん状態を取る 15°C では、 $[AA]/[GPO9]$ が 10 以上の範囲で、ほぼすべての GPO9 が NaPAA と複合体を形成することがわかった。複合体中の NaPAA 主鎖は、単

独の NaPAA より 2 倍程度、回転半径が大きくなることも明らかにされた。この複合化に伴う 3 重らせん融解温度の上昇は、純水中で 8-10°C 程度であるのに対し、塩濃度の上昇とともに著しく減少し、イオン強度 100 mM では、その差は 2 °C 程度である。また、ペプチド N 末端をアセチル化したものでは、3 重らせんの安定化は観測されなかったことから、3 重らせんペプチド-高分子電解質複合体の形成及び、それに伴う 3 重らせんの安定化には、N 末端と高分子電解質の静電的相互作用が重要であると結論される。

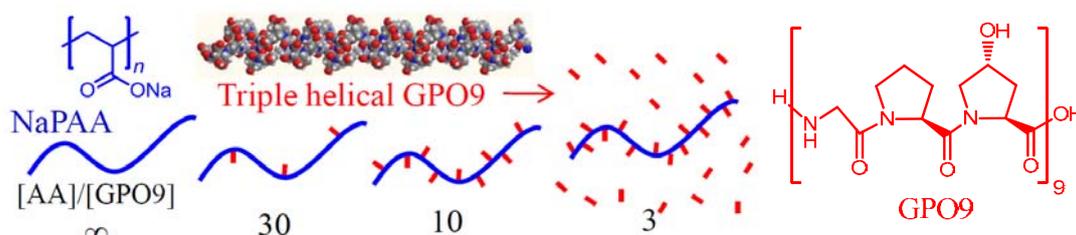


図 2. ポリアクリル酸ナトリウム (NaPAA) と 3 重らせんモデルペプチド GPO9 の相互作用の模式図。

光学活性溶媒中における多糖誘導体の形態

互いに光学異性体にある物質は、融点、沸点、密度、屈折率等ほとんど同じ物性を示すが、光学活性な高分子の溶媒として用いた場合、その高分子との相互作用には有意な差が期待される。我々は、低極性溶媒中で剛直らせん構造をとるアミロストリス (*n*-ブチルカルバメート) (ATBC) が、*D*-乳酸エチル中において、*L*-乳酸エチル中よりも約 50% 高い剛直性を示すことを見出した。他の溶媒中のデータとの比較より、この差は主に *D* 体中での高分子内水素結合が *L* 体中よりも 15% 多いことに起因する。この水素結合率の差は、溶解熱の差異としても検出された。

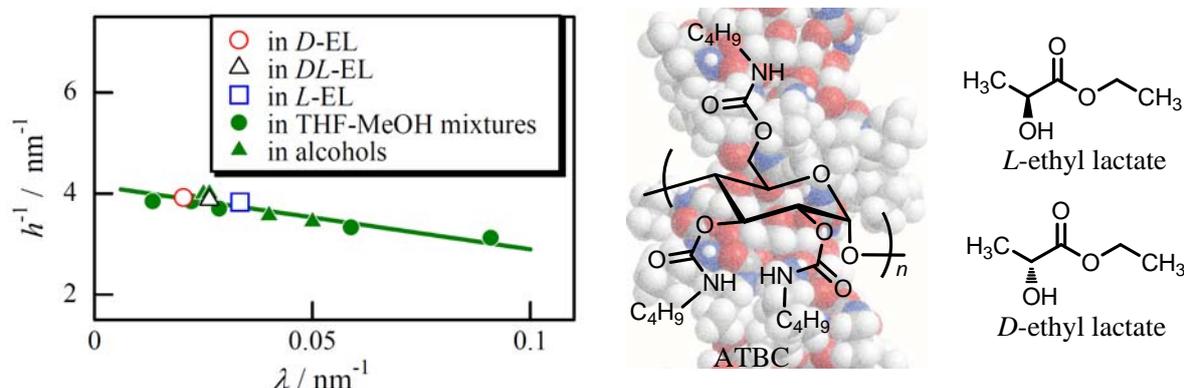


図 3. ATBC の *D*-及び *L*-乳酸エチル中での繰り返し単位当たりの経路長 h と剛直性パラメーター λ^{-1} の関係。

<参考文献>

1. 喜田裕介, 寺尾憲, 佐藤尚弘 *高分子論文集*, **2010**, 67, 686-689.
2. Tsuda, M.; Terao, K.; Nakamura, Y.; Kita, Y.; Kitamura, S.; Sato, T. *Macromolecules* **2010**, 43, 5779-5784.
3. Sano, Y.; Terao, K.; Arakawa, S.; Ohtoh, M.; Kitamura, S.; Norisuye, T. *Polymer* **2010**, 51, 4243-4248.

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22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 of 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) **高分子/低分子混合系** 力学緩和測定、複屈折測定、および幅広い時間域における誘電緩和測定を用いて、ガラス転移近傍における高分子-低分子間の協同運動性の発現機構について調べた。特に、協同運動性に及ぼす分子構造やサイズの影響について検討した¹⁾。

棒状低分子を高分子マトリックス中に溶解させた試料では、誘電緩和測定では、二つの緩和が観測された。低分子のサイズが高分子の屈曲性を表す Kuhn のセグメントサイズに近い場合 (サイズ比が 0.55 以上) には、低分子の回転運動と高分子鎖の運動を特徴付ける二つの緩和時間の温度依存性が一致することから、両者に協同性が発現することを見出した。さらに、サイズ比が 0.8 以下の場合には、協同的な運動モードに加え、非協同的な運動モード (ケージ内での揺らぎに帰属) が観測されること、さらにサイズ比が 0.8 以上になると非協同的な運動モードが消失することを実験的に見出すことができた。また、低分子の協同的回転運動は、高分子の Rouse セグメントの運動よりも一桁以上速いことを明らかにした。この結果は、高分子の運動と低分子の運動を支配する運動の素過程が存在することを強く示唆するものであり、ガラス領域

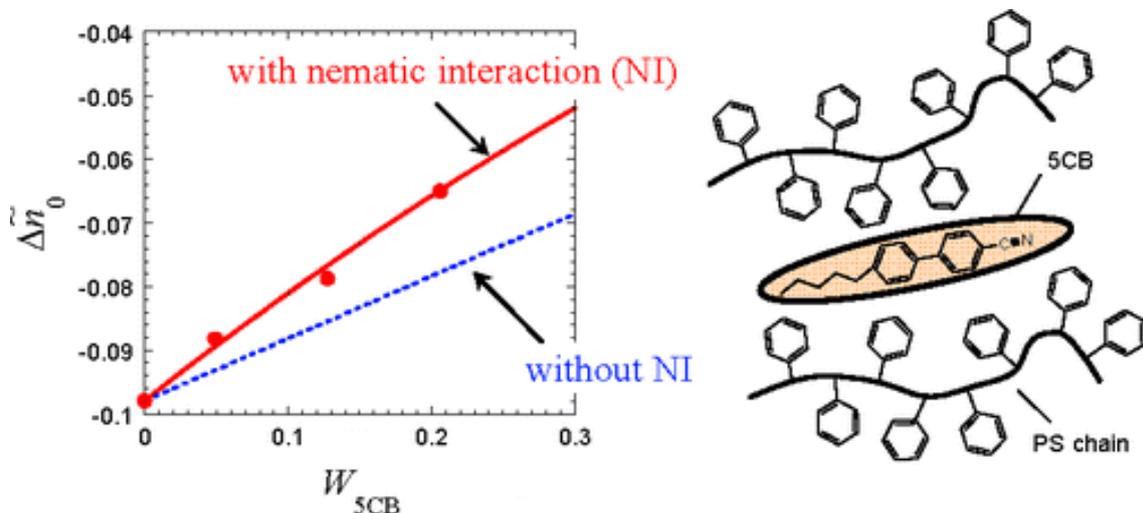


Figure 1. Concentration dependence of intrinsic birefringence, Δn_0 for PS/5CB blends.²⁾

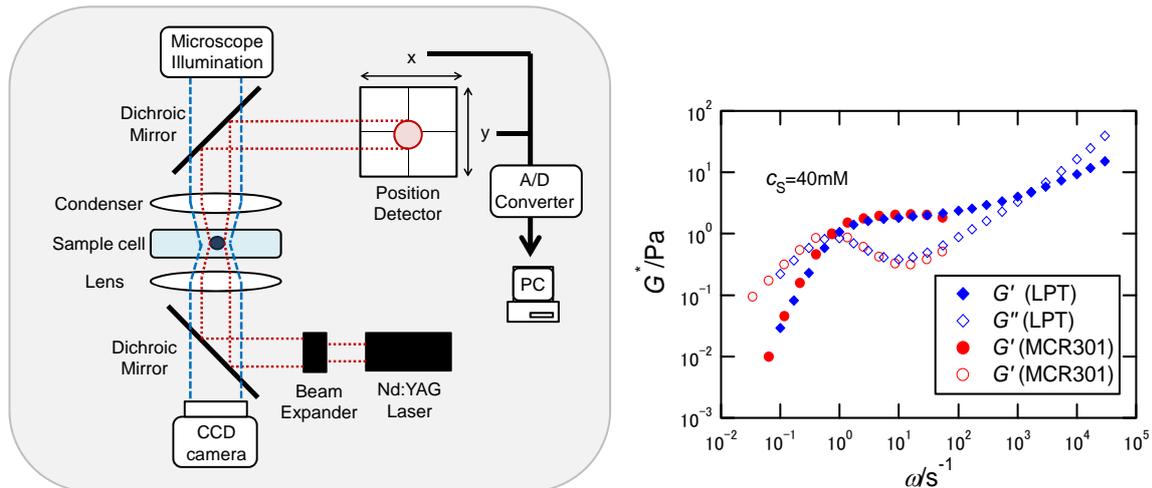


Figure 2. Block diagram of the apparatus based on Laser Particle Tracking method and complex shear modulus for CTAB/NaSal aqueous solution measured by LPT and conventional rheometer MCR301.³⁾

の分子ダイナミクスを理解するうえで重要な結果である。

分子間の配向相関（ネマチック効果）は、分子間の協同性発現の一つの要因と考えてきたが、複屈折測定から高分子と低分子間の分子配向相関を評価したところ、高分子間の相関の半分以下であることを明らかになり、配向相関は高分子/低分子混合系における協同運動性に直接的影響しないことを示した²⁾。高分子ガラスの研究手法として、低分子をプローブとして用いるプローブ法が用いられているが、この方法が根拠とする協同運動性の仮定について、その妥当性と限界を明確に示すことができた。

(2) **LPT 法を用いた動的粘弾性測定装置の製作** レーザーパーティクルトラッキング (LPT) 法とは、試料中にポリスチレン等のプローブ粒子を分散させ、そのブラウン運動による位置の揺らぎを測定し、粘弾性関数を求める方法である。この方法を用いると、高周波数域での測定や試料の局所的な測定が可能になる。当研究室では、LPT 法を用いた動的粘弾性測定装置を製作した³⁾。水、エチレングリコールで校正を行い、界面活性剤ひも状ミセル水溶液で測定を行った。プローブ粒子の揺らぎから、変位のパワースペクトル密度(PSD)を算出し、さらに PSD から高周波数域におよぶ複素ずり弾性率 $G^*(\omega)$ を求めた。算出された $G^*(\omega)$ は、汎用レオメーターによる測定、また、流動複屈折測定の結果とよく一致した。このように LPT 法により、粘弾性測定範囲を高周波数域に 3 桁程度拡大することに成功した。今後、水溶性高分子の会合体の局所ダイナミクスの解明等の研究に活用する予定である。

<参考文献>

1. O. Urakawa, S. Nobukawa, T. Shikata, T. Inoue, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **2010**, *38*, 41-46.
2. S. Nobukawa, O. Urakawa, T. Shikata, T. Inoue, *Macromolecules*, **2010**, *43*, 6099-6105.
3. K. Morishima, T. Inoue, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **2010**, *38*, 195-200.

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) 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) 超分子ヒドロゲル

<平成 22 年度の主な研究活動概要>

本研究グループではグルコースの環状オリゴマーであるシクロデキストリン (CD) を用いて様々な超分子や超分子ポリマーを構築し、その構造や機能について検討してきた。また、様々な機能性化合物に対する抗体 (モノクローナル抗体) を作製し、抗原-抗体反応を利用した抗体超分子の構築および機能化を行ってきた。平成 22 年度は超分子ヒドロゲルを用いた分子認識の巨視的自己組織化、光刺激応答性超分子ヒドロゲル、外部刺激による超分子構造体の構造制御、モノクローナル抗体を用いたキラル認識・分離システムなどを中心に研究を行ってきた。

(1) 分子認識による巨視的自己組織化

超分子形成 (分子認識) を巨視的な世界で実現するため、ゲルを用いて「分子認識」の可視化を試みた。土台となるゲルとしてポリアクリルアミドゲル(PAAMG)を用い、ホスト分子としては CD、ゲスト分子としてはβ-CD に強くとりこまれるアダマンタン (Ad) を用いた。ホスト分子を有するゲルはアクリルアミド、ビスアクリルアミドと CD モノマーとの共重合により作製した。

(図 1)

PAAMG 同士、ホスト分子 (CD) を有するホストゲル同士、ゲスト分子 (Ad) を有するゲストゲル同士は全く接着しないが、ホストゲルとゲストゲルを接触させると、強く結合した。ホストゲルとゲストゲルは非共有結合で結合しているにも関わらず、強く結合していることが明らかとなった。β-CD ホストゲルと Ad ゲストゲルをそれぞれ赤色と緑色に着色し、数 mm の立方体に切断し、水を加え、振とう機で攪拌したところ、ゲルは次々に結合し、集合体を形成した。この集合体をよく見てみると、赤色の隣には緑色、緑色の隣には赤色のゲルというように、交互に結合し、組織体を形成していることがわかった (図 2)。

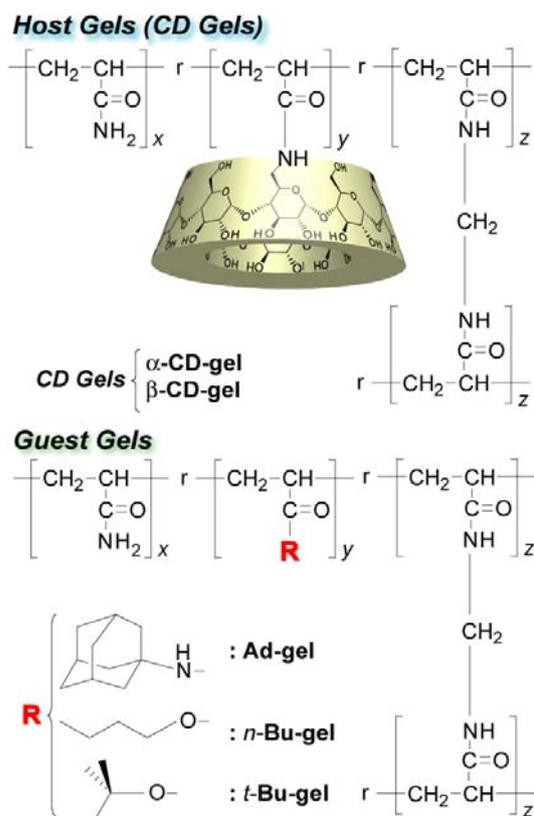


図 1. ホストゲルとゲストゲルの化学構造

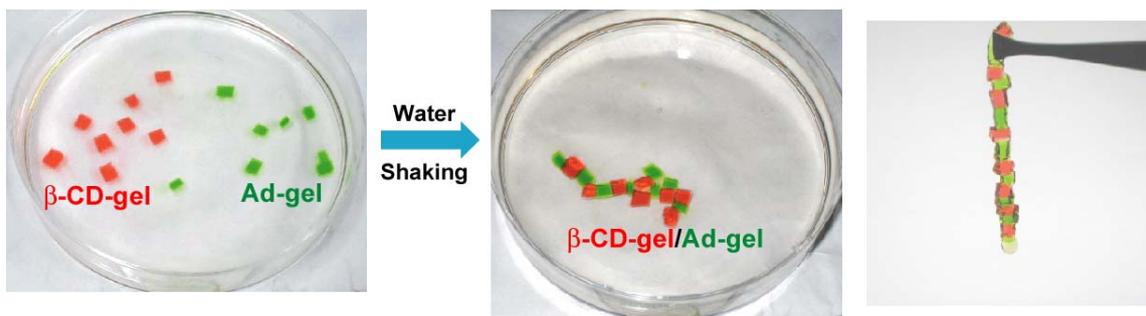


図2. β-CD ホストゲル (赤) と Ad ゲストゲル (緑) の巨視的な分子認識挙動.

(2) 光刺激応答性超分子ヒドロゲル

CD を有するホスト高分子とアゾベンゼンを有するゲスト高分子とを水中でゲルを形成し、このゲルに紫外線を照射すると、ゾルに転移することをみいだした。紫外光を照射すると、シス型に異性化するに従って、CD 環はアゾベンゼンからはずれ、ゾルに変化する光刺激応答性超分子ヒドロゲルの構築に成功した。

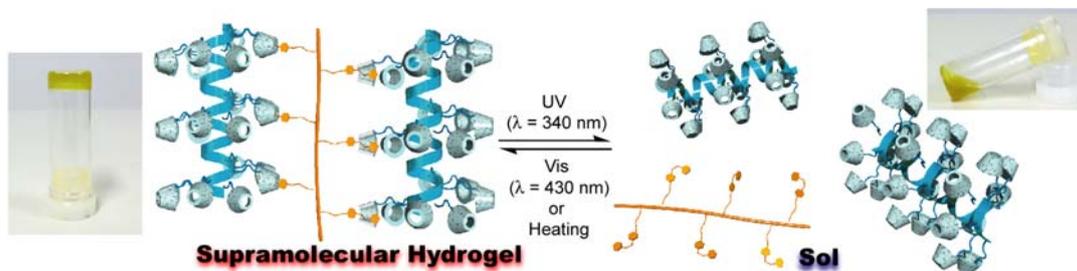


図3. 波長に依存して、相転移を示す超分子ヒドロゲル

(3) モノクローナル抗体を用いたキラル認識・分離システム

不斉触媒の不斉源として広く用いられているビナフチル誘導体の一方の光学異性体(右図)に対して強く結合するモノクローナル抗体を作製した。ビナフチル誘導体のラセミ体に抗体を添加し、限外濾過膜を介して遠心処理するだけで>98%の高純度で光学分割することに成功した。またビナフチル誘導体を導入した熱応答性高分子と抗体を用いることにより、一方の光学異性体の存在を可視化するシステムを構築することができた。

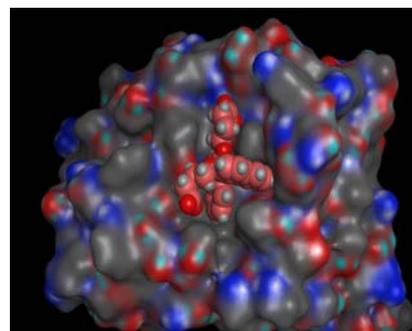
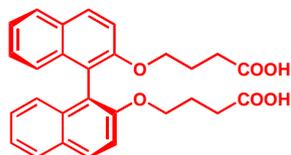


図4. (S)-ビナフチル誘導体と抗体(結合部位)との錯体の予測構造

<参考文献>

1. Harada, A.; Kobayashi, R.; Takashima, Y.; Hashidzume, A.; Yamaguchi, H. *Nature Chem.* **2011**, *3*, 34-37.
2. (a) *Nature*, **2010**, *468*, 479, Research Highlight, (b) L. Howes, *Chem. World*, *14*, November 2010.
3. Yamaguchi, H.; Kobayashi, R.; Takashima, Y.; Hashidzume, A.; Harada, A. *Macromolecules* **2011**, *44*, 2395-2399.
4. Tamesue, S.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Shinkai, S.; Harada, A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *122*, 7623-7626. *Nature Asia Materials*, Highlights.
5. Yamauchi, K.; Miyawaki, A.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 1040-1046. [*J. Org. Chem.* Featured Article]
6. Yamauchi, K.; Miyawaki, A.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1284-1286.

高分子固体構造論研究室

<スタッフ> 今田勝巳 (教授) 金子文俊 (准教授) 川口辰也 (助教)

<研究のキーワード>

- (1) 生体高分子複合体
- (2) 超分子機械
- (3) 細菌べん毛
- (4) 輸送装置
- (5) 構造解析
- (6) 包接化合物

<平成22年度の主な研究活動概要>

当研究室では、細菌べん毛モーターや蛋白質輸送装置の構造解析をベースにして生体高分子でできた分子機械の作動原理の研究を行っている。また、合成高分子と低分子の複合体構造と物性について主にX線回折と赤外分光法により研究している。

(1) FliG の構造と回転スイッチモデルの提案

べん毛モーターは通常は反時計回りに回転するが、外界の刺激に応答して、回転方向が変わる。回転方向の変換は、最終的にはモーターのトルク発生に直接関わる FliG 蛋白質が構造変化することで起こるが、どのように変化するか不明であった。そこで回転方向が時計回りにロックされた変異 FliG の MC ドメインフラグメントの構造を 2.3Å 分解能で解析した。野生型 FliG との構造比較から FliG の機能単位が FliG-MC であること、M ドメインと C ドメインをつなぐ α ヘリックスの構造変化が回転方向の変換に重要であることを明らかにし、回転方向スイッチの分子モデルを提案した¹。

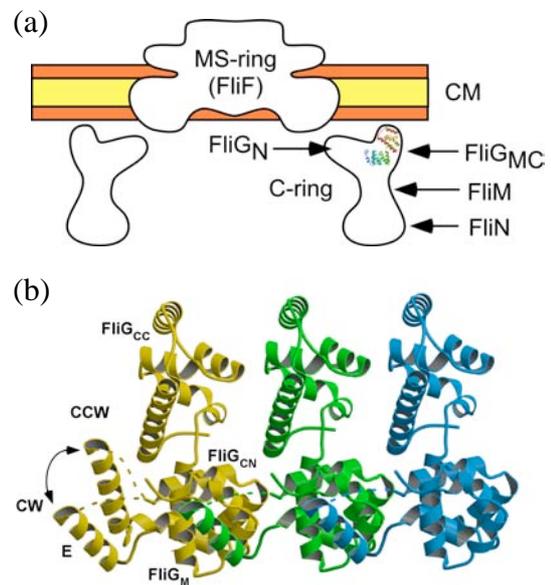


Fig.1 (a) べん毛モーター中の FliG の位置。(b) FliG MC ドメインの構造 (リボン表示) と回転方向スイッチモデル。

(2) FliI₆-FliJ の構造と ATP 合成酵素の類似性

べん毛基部に存在するべん毛蛋白質輸送装置は6種類の膜蛋白質と3種類の可溶性蛋白質で構成される。このうち、輸送に不可欠な可溶性蛋白質 FliJ と ATPase 活性を持つ FliI との複合体構造を電子顕微鏡で解析した。複合体は、FliI₆ 量体リング中央の穴に FliJ が刺さっていて、F 型 ATP 合成酵素とそっくりであった。これは、べん毛蛋白質輸

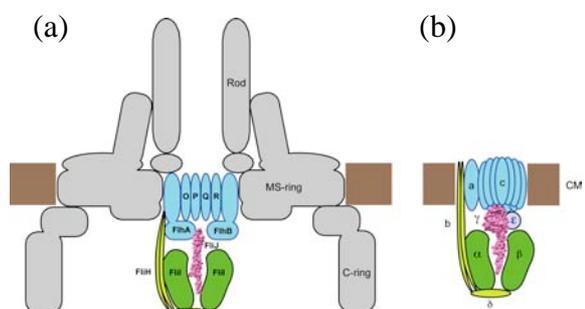


Fig.2 (a) べん毛蛋白質輸送装置。緑色は FliI、桃色は FliJ。(b) F 型 ATP 合成酵素。緑色は α/β subunit、桃色は γ subunit。

送装置が回転触媒機構を持つ ATP 合成酵素と類似の機構で作動することを示唆すると共に、両者が進化的に深い関係あることが明らかになった²。

(3) レジオネラ菌 IVB 型輸送装置蛋白質 DotD の構造

在郷軍人病を引き起こすレジオネラ菌が感染する時に働く IVB 型蛋白質輸送装置のコアは、少なくとも 5 種類の蛋白質で構成される。コア構成蛋白質のひとつである DotD の構造を 2Å 分解能で解析した³。IVB 型では初めての解析例である。IVB 型は IVA 型と近縁と考えられていたが、DotD が II 型および III 型輸送装置蛋白質と同じドメインを持つことが明らかになり、むしろ II、III 型に近いことが示された。さらに、別のコア構成蛋白質 DotI の結晶化にも成功した。

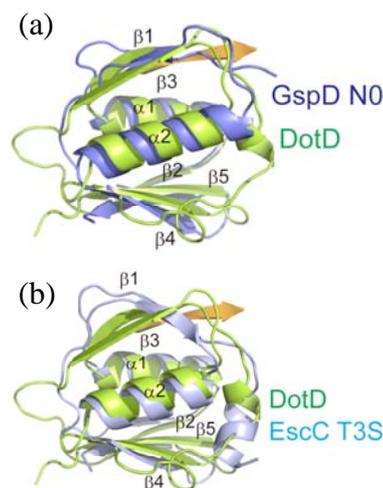


Fig.3 (a) DotD と II 型輸送装置蛋白質 GspD のリボン図。(b) DotD と III 型輸送装置蛋白質 EscC のリボン図。

(4) シンジオタクチックポリスチレン(sPS)とクラウンエーテル間の包接化合物

可塑剤の添加で非晶領域の低分子の拡散性を向上させると sPS の TTGG らせん鎖間に生じる空孔に嵩高い分子を効率よく導入できる。そこで、より複雑な構造体を sPS 鎖間に構築することを目指し、クラウンエーテルの導入を試みた結果、クラウンエーテルの挿入を、X 線回折、赤外・ラマン分光、熱重量分析等により確認した^{4,5}。

(5) cis-不飽和脂肪酸の固相相転移の赤外分光による研究

cis-不飽和脂肪酸の炭化水素鎖の状態を調べるため、700-900cm⁻¹領域の CH₂ 横揺れ-CH₂ 捻り振動プログレッションバンドに注目した解析を行い、このバンドが cis-不飽和炭化鎖の状態を知るプローブとなることを示した。また、リノール酸とオレイン酸の赤外スペクトル変化から、固相相転移時に起きるメチル基末端のコンホメーション乱れが、リノール酸では著しく少ないことを赤外スペクトル変化から明らかにした⁶。

<参考文献>

1. T. Minamino, K. Imada, M. Kinoshita, S. Nakamura, Y. V. Morimoto and K. Namba., *PLoS Biol.* **2011**, *in press*.
2. T. Ibuki, K. Imada, T. Minamino, T. Kato, T. Miyata, and K. Namba. *Nat. Struct. Mol. Biol.*, **2011**, 18, 277-282.
3. N. Nakano, T. Kubori, M. Kinoshita, M., K. Imada and H. Nagai. *PLoS Patho.* **2010**, 6, e1001129.
4. F. Kaneko, N. Kashihara, T. Tsuchida and K. Okuyama. *Macromol. Rapid. Commun.* **2010**, 31, 554.
5. F. Kaneko, K. Sasaki, N. Kashihara and K. Okuyama. *Soft Materials*, **2011**, 9, 107.
6. F. Pi, F. Kaneko, H. Shinzawa, M. Suzuki, M. Iwahashi and Y. Ozaki. *Bull Chem. Soc. Jpn.* **2011**, *in press*.

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) π 共役高分子 (2) らせん高分子 (3) 両親媒性高分子 (4) ブロック共重合体 (5) 選択的ホルモース反応 (6) ポリイオンコンプレックス

<平成22年度の主な研究活動概要>

当研究室では、溶液中で形成される種々の高分子集合体の構造とその形成機構、およびそれら集合体が溶液物性に及ぼす効果の解明を目指している。平成22年度は、次の研究を行った：(1) π 共役高分子の相分離にともなう円二色性の誘起；(2) 両親媒性高分子の会合・相分離挙動；(3) 両親媒性ブロックおよび交互共重合体のミセル化挙動；(4) 明確な側鎖連鎖を有する高分子の合成とキャラクターゼーション；(5) 生体高分子の熱変性と再性；(6) 選択的ホルモース反応系の構築；(7) ポリイオンコンプレックスの形成機構。以下では、(1)と(6)の結果について紹介する。

π 共役高分子の相分離にともなう円二色性の誘起

π 共役高分子は、有機 LED や化学センサーとしての利用が期待されている有機半導体である。これらの高分子に、円二色性、旋光性、円偏光発光性などの特性を付与できれば、その応用範囲の幅を広げることができる。この目的のために、 π 共役高分子の側鎖に光学活性基の導入が試みられているが、光学活性基の導入だけでは希薄溶液中で目的の特性が得られず、相分離、会合、フィルム化が必要な場合が多い。我々は、光学活性側鎖を有するポリフルオレン誘導体の希薄 THF 溶液に非溶媒であるメタノールを加えると、液-液相分離を引き起こし、この相分離溶液を冷却すると円二色性が誘起されることを見出した¹。さらに最近、キラル-アキラルのポリフルオレンランダム共重合体についても研究を行い、希薄 THF 溶液にやはりメタノールを添加して冷却すると円二色性が誘起され、その円二色性の符号が、キラルモノマー組成の変化によって二度反転することを見出した(図1)。

ポリフルオレン主鎖は、5/2 らせん構造がエネルギー的に安定であるが、希薄 THF 溶液中では左右のらせん状態が等確率で存在して、円二色性を呈さない。この溶液にメタノールを添加すると、溶液中に高分子濃度が40%程度の濃厚相が球状の微粒子として存在する。この微粒子状の濃厚相中で、近接するポリフルオレン鎖同士の間、キラルな相互作用が働き、片方のセンスのらせん状態が過

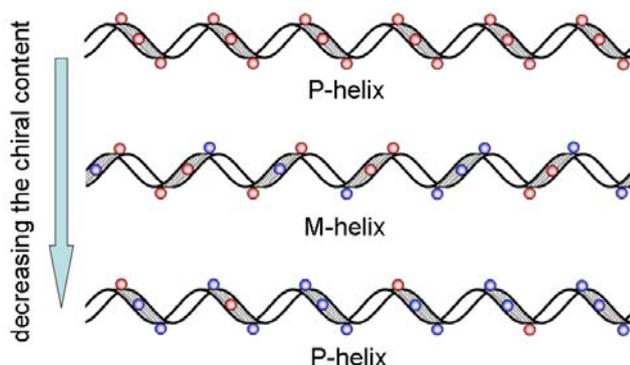


図1. キラルモノマー組成の変化によるらせんセンスの二重反転の模式図

剩に存在するようになり、円二色性が誘起されたと考えられる。

この高分子間相互作用によるらせん形態転移現象は、外部磁場を印加したときの強磁性体の磁化の現象と類似している。そこで、強磁性体で用いられるイジングモデルの理論をいまのらせん状のランダム共重合体に応用して、らせんのセンスの二重反転現象を理論的に考察した。その結果、キラルーキラル、キラルーアキラル、およびアキラルーアキラルのモノマー単位間の相互作用を適当に選べば、モノマー組成を変化させて高分子鎖のらせんセンスが二度反転することを理論的に実証した。

なお、このようなキラルーアキラルランダム共重合体のらせんセンスがモノマー組成によって二度反転する現象は、本研究で初めて見出されたものである。

逆ミセルのウォータープール中でのホルモース反応

ホルモース反応とは、塩基性条件下においてホルムアルデヒドからホルモースと呼ばれる糖が形成する反応である。通常、ホルモースは、複雑な糖と糖アルコールの混合物で、実用的な有用性はない。有用な糖を選択的に形成する選択的ホルモース反応の実現を目指し、微小空間を利用したホルモース反応について研究を行っている (図2)²。本年度は、微小空間として逆ミセルのウォータープールを用いたホルモース反応を行った。

アニオン性、ノニオン性、カチオン性界面活性剤 (それぞれ、AOT、TX-100、CTAC) の逆ミセルのウォータープール中、60 °C でホルモース反応を行った結果、いずれの界面活性剤を用いた場合においても、誘導期がなく、ホルムアルデヒドからのグリコールアルデヒドの形成反応が加速された。また、コンバージョンは、AOT、TX-100、CTAC に対して、約 65、35、25 % で飽和し、AOT 逆ミセルのウォータープールでもっとも効率的にホルモース反応が進行することがわかった (図3)。いくつかの条件下における AOT 逆ミセルのウォータープール中でのホルモース反応によって、SO₃Na 近傍の水分子が反応に重要な役割をしていることが示唆された。¹³C 標識したパラホルムアルデヒドを原料に用いたホルモース反応より、AOT 逆ミセルのウォータープール中でのホルモース反応は、いくらか選択的に生成物を与えることが分かった。

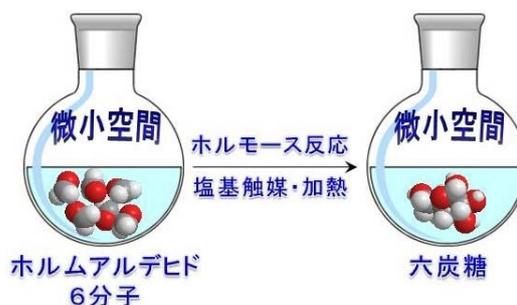


図 2. 微小空間におけるホルモース反応の概念図。

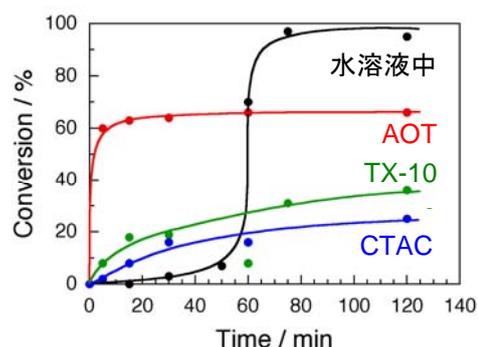


図 3. 逆ミセルのウォータープール中でのホルモース反応の転化率の時間変化

<参考文献>

1. Sanada, Y.; Sato, T. *Polym. J.* **2010**, *42*, 195–200.
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* **2010**, *67*, 312-317.

論文リスト (2010 年分)

Original Papers

- O-1** Living Cationic Polymerization of Vinyl Ether with Methanol/Metal Chloride Initiating Systems: Relationship between Polymerization Behavior and the Nature of Lewis Acids
Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.
Macromolecules **2010**, *43*, 2739-2747
- O-2** Well-Defined Alternating Copolymers of Benzaldehydes with Vinyl Ethers: Precision Synthesis by Cationic Copolymerization and Quantitative Degradation to Cinnamaldehydes
Ishido, Y.; Aburaki, R.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.
Macromolecules **2010**, *43*, 3141-3144.
- O-3** Chain Multiplying Controlled Cationic Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether Using Pyrrole: Increment of Propagating Chains by Efficient “Initiator-Like” Transfer Agent
Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.
Macromolecules **2010**, *43*, 3682-3689.
- O-4** Living Cationic Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether Using a Variety of Metal Oxides as Heterogeneous Catalysts: Robust, Reusable, and Environmentally Benign Initiating Systems
Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.
J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **2010**, *48*, 916-926.
- O-5** Synthesis of Dual pH/Temperature-Responsive Polymers with Amino Groups by Living Cationic Polymerization
Oda, Y.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.
J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **2010**, *48*, 1207-1213.
- O-6** Controlled Cationic Copolymerization of Benzaldehyde with Isobutyl Vinyl Ether Using Base-Assisting System
Ishido, Y.; Aburaki, R.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.
J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **2010**, *48*, 1838-1843.
- O-7** Cationic Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether Using Alcohols Both as Cationogen and Catalyst-Modifying Reagent
Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.
J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **2010**, *48*, 2509-2516.
- O-8** Stereospecific Cationic Polymerization of Vinyl Ethers Using Iron(II) Sulfate: A Stepping Stone to Stereospecific Living Cationic Polymerization
Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.
J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **2010**, *48*, 3702-3708.

- O-9** Highly Temperature-Sensitive Liposomes based on a Thermosensitive Block Copolymer for Tumor-Specific Chemotherapy
Kono, K.; Ozawa, T.; Yoshida, T.; Ozaki, F.; Ishizaka, Y.; Maruyama, K.; Kojima, C.; Harada, A.; Aoshima, S.
Biomaterials, **2010**, *31*, 7096-7105.
- O-10** Enantioselective Synthesis of Allylic Esters via Asymmetric Allylic Substitution with Metal Carboxylates Using Planar-Chiral Cyclopentadienyl Ruthenium Catalysts
Kanbayashi, N.; Onitsuka, K.
J. Am. Chem. Soc. **2010**, *132*, 1206-1207.
- O-11** Synthesis, Crystal Structure, and Photoluminescence of a Series of Zinc(II) Coordination Polymers with 1,4-Di(1H-imidazol-4-yl)benzene and Varied Carboxylate Ligands
Chen, S.-S.; Fan, J.; Okamura, T.; Chen, M.-S.; Su, Z.; Sun, W.-Y.; Ueyama, N.
Cryst. Growth Des. **2010**, *10*, 812-822.
- O-12** Interpenetrating and Self-Penetrating Zinc(II) Complexes with Rigid Tripodal Imidazole-Containing Ligand and Benzenedicarboxylate
Su, Z.; Fan, J.; Okamura, T.; Chen, M.-S.; Chen, S.-S.; Sun, W.-Y.; Ueyama, N.
Cryst. Growth Des. **2010**, *10*, 1911-1922.
- O-13** Copper(II) and Zinc(II) Complexes with Macrocyclic Ligand: Structure Variation via Counteranion and Co-ligand
Qi, Z.-P.; Yuan, Q.; Li, S.-A.; Okamura, T.; Cai, K.; Sun, W.-Y.; Ueyama, N.
J. Mol. Struct. **2010**, *973*, 104-115.
- O-14** Imidazolate-Bridged Dinuclear Copper(II) Complex with New Macrocyclic Ligand Bearing Two 1H-imidazol-4-yl-pendants
Qi, Z.-P.; Cai, K.; Yuan, Q.; Okamura, T.; Bai, Z.-S.; Sun, W.-Y.; Ueyama, N.
Inorg. Chem. Commun. **2010**, *13*, 847-851.
- O-15** Ligand-Directed and pH-Controlled Assembly of Chiral 3d-3d Heterometallic Metal-Organic Frameworks
Su, Z.; Fan, J.; Okamura, T.; Sun, W.-Y.; Ueyama, N.
Cryst. Growth Des. **2010**, *10*, 3515-3521.
- O-16** Syntheses and Characterization of Inorganic-Organic Hybrids with 4-(Isonicotinamido)phthalate and Some Divalent Metal Centers
Chen, M.-S.; Hua, Q.; Bai, Z.-S.; Okamura, T.; Su, Z.; Sun, W.-Y.; Ueyama, N.

Polyhedron **2010**, *29*, 2454-2461.

- O-17** Syntheses, Structures and Properties of Silver(I) Complexes with Flexible 1,3,5-Tris(pyridylmethoxyl)benzene Ligands
Wu, G.; Wang, X.-F.; Okamura, T.; Chen, M.; Sun, W.-Y.; Ueyama, N.
J. Solid State Chem. **2010**, *183*, 2174-2182.
- O-18** Synthesis, Structure and Property of Manganese(II) Complexes with Mixed Tetradentate Imidazole-Containing Ligand and Benzenedicarboxylate
Hua, Q.; Su, Z.; Zhao, Y.; Okamura, T.; Xu, G.-C.; Sun, W.-Y.; Ueyama, N.
Inorg. Chim. Acta **2010**, *363*, 3550-3557.
- O-19** Zinc(II) Complexes with 1H-Imidazol-4-yl-Containing Polyamine Ligand
Qi, Z.-P.; Yuan, Q.; Cai, K.; Okamura, T.; Sun, W.-Y.; Ueyama, N.
Z. Anorg. Allg. Chem. **2010**, *636*, 2009-2015.
- O-20** Metal-Organic Frameworks with Pyridyl- and Carboxylate-Containing Ligands: Syntheses, Structures and Properties
Chen, M.-S.; Bai, Z.-S.; Okamura, T.; Su, Z.; Chen, S.-S.; Sun, W.-Y.; Ueyama, N.
CrystEngComm **2010**, *12*, 1935-1944.
- O-21** Syntheses, Crystal Structures and Properties of Silver(I) and Copper(II) Complexes with an Oxazoline-Containing Tetradentate Ligand
Huang, Y.-Q.; Liu, G.-X.; Zhou, X.-Y.; Okamura, T.; Su, Z.; Fan, J.; Sun, W.-Y.; Yu, J.-Q.; Ueyama, N.
New J. Chem. **2010**, *34*, 2436-2444.
- O-22** Metal-Organic Frameworks with Oxazoline-Containing Tripodal Ligand: Structure Changes via Reaction Medium and Metal-to-Ligand Ratio
Huang, Y.-Q.; Shen, Z.-L.; Zhou, X.-Y.; Okamura, T.; Su, Z.; Fan, J.; Sun, W.-Y.; Yu, J.-Q.; Ueyama, N.
CrystEngComm **2010**, *12*, 4328-4338.
- O-23** Conformational, Dimensional, and Hydrodynamic Properties of Amylose Tris(*n*-Butylcarbamate) in Tetrahydrofuran, Methanol, and Their Mixtures
Terao, K.; Murashima, M.; Sano, Y.; Arakawa, S.; Kitamura, S.; Norisuye, T.
Macromolecules **2010**, *43*, 1061-1068.
- O-24** Solution Properties of Amylose Tris(*n*-butylcarbamate). Helical and Global Conformation in Alcohols
Sano, Y.; Terao, K.; Arakawa, S.; Ohtoh, M.; Kitamura, S.; Norisuye, T.
Polymer **2010**, *51*, 4243-4248.

- O-25** Solution Properties of Amylose Tris(3,5-dimethylphenylcarbamate) and Amylose Tris(phenylcarbamate): Side Group and Solvent Dependent Chain Stiffness in Methyl Acetate, 2-Butanone, and 4-Methyl-2-pentanone
Tsuda, M.; Terao, K.; Nakamura, Y.; Kita, Y.; Kitamura, S.; Sato, T.
Macromolecules **2010**, *43*, 5779–5784.
- O-26** Monovalent Anion Indicator Based on Fluorescence Quenching of Helical Fluorinated Polydialkylsilanes
Naito, M.; Nakamura, M.; Terao, K.; Kawabe, T.; Fujiki, M.
Macromolecules **2010**, *43*, 7919–7923.
- O-27** ポリアクリル酸との複合体形成に伴うコラーゲンモデルペプチド3重らせん構造の安定化挙動
喜田裕介, 寺尾憲, 佐藤尚弘
高分子論文集 **2010**, *67*, 686–689.
- O-28** Evaluation of Nematic Interaction Parameter between Polymer Segments and Low-Mass Molecules in Mixtures
Nobukawa, S.; Urakawa, O.; Shikata, T.; Inoue, T.;
Macromolecules **2010**, *43*, 6099-6105.
- O-29** Dynamics of Low Mass Molecules Dissolved in Polymers
Urakawa, O.; Nobukawa, S.; Shikata, T., Inoue, T.
Nihon Reoroji Gakkaishi, **2010**, *38*, 41-46.
- O-30** An Apparatus for Dynamic Viscoelasticity Measurement Using Laser Particle Tracking
Morishima, K.; Inoue, T.
Nihon Reoroji Gakkaishi, **2010**, *38*, 195-200.
- O-31** Systematic Dielectric and NMR Study of the Ionic Liquid 1-Alkyl-3-Methyl Imidazolium
Nakamura K.; Shikata T.
Chem. Phys. Chem. B **2010**, *11*, 285-294.
- O-32** Origin of High Segmental Mobility at Chain Ends of Polystyrene
Miwa, K.; Shimada, S.; Urakawa, O.; Nobukawa, S
Macromolecules, **2010**, *43*, 7192–7199.
- O-33** A Molecular Reel: Shuttling of a Rotor by Tumbling of a Macrocycle
Yamauchi, K.; Miyawaki, A.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A.
J. Org. Chem. **2010**, *75*, 1040-1046.
- O-34** Formation of Side-Chain hetero-Polypseudorotaxane Composed of α - and β -Cyclodextrins with a Water-Soluble Polymer Bearing Two Recognition Sites.
Taura, D.; Li, S.; Hashidzume, A.; Harada, A.

Macromolecules **2010**, *43*, 1706-1713.

- O-35** Photocontrolled Size Changes of Doubly-Threaded Dimer Based on an α -CD Derivative with Two Recognition Sites.
Li, S.; Taura, D.; Hashidzume, A.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada A.
Chem. Lett. **2010**, *39*, 242-243.
- O-36** Switching from α -Cyclodextrin Dimer to pseudo[1]Rotaxane Dimer through Tumbling.
Yamauchi, K.; Miyawaki, A.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A.
Org. Lett. **2010**, *12*, 1284-1286.
- O-37** Supramolecular Polymers Based on Cyclodextrins and Their Derivatives.
Harada, A.; Hashidzume, A.
Aust. J. Chem. **2010**, *63*, 599-610.
- O-38** Photoswitchable Supramolecular Hydrogels Formed by Cyclodextrin and Azobenzene Polymers
Tamesue, S.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Shinkai, S.; Harada, A.
Angew. Chem. Int. Ed. **2010**, *122*, 7623-7626.
- O-39** Light-Switchable Janus [2]Rotaxanes Based on α -Cyclodextrin Derivatives Bearing Two Recognition Sites Linked with Oligo(ethylene glycol)
Li, S.; Taura, D.; Hashidzume, A.; Harada A.
Chem. Asian. J. **2010**, *5*, 2281-2289.
- O-40** Photoacoustic Experimental System to Confirm Infrared Absorption due to Greenhouse Gases
Kaneko, F.; Monjushiro, H.; Nishiyama, M.; Kasai, T.
J. Chem. Educ. **2010**, *87*, 202-204.
- O-41** Complexation of Syndiotactic Polystyrene with 12-Crown-4
Kaneko, F.; Kashihara, N.; Tsuchida, T.; Okuyama, K.
Macromol. Rapid. Commun. **2010**, *31*, 554-557.
- O-42** Two crystal modifications of (Pro-Pro-Gly)₄-Hyp-Hyp-Gly-(Pro-Pro-Gly)₄ reveal the puckering preference of Hyp(X) in the Hyp(X):Hyp(Y) and Hyp(X):Pro(Y) stacking pairs in collagen helices
Okuyama, K.; Morimoto, T.; Narita, H.; Kawaguchi, T.; Mizuno, K.; Baechinger, H. P.; Wu, G.; Noguchi, K.
Acta Crystallogr. **2010**, *D66*, 88-96.
- O-43** Flower Micelle of Amphiphilic Random Copolymers in Aqueous Media
Tominaga, Y.; Mizuse, M.; Hashidzume, A.; Morishima, Y.; Sato, T.
J. Phys. Chem. B **2010**, *114*, 11403-11408.

- O-44** Induced Circular Dichroism of an Optically Active Polyfluorene Derivative in Phase-Separating Solutions
Sanada, Y.; Sato, T.
Polym. J. **2010**, *42*, 195–200.
- O-45** Interaction of poly(*N*-acryloyl-amino acids) with saccharides in aqueous media
Hashidzume, A.; Tanaka, A.; Sato, T.
Polymer **2010**, *51*, 18-21.
- O-46** Substituent effect on electrophoretic mobility for a series of poly(*N*-acryloyl-amino acid)s
Hashidzume, A.; Kawata, T.; Tanaka, A.; Takabayashi, Y.; Sato, T.
J. Chromatogr. A **2010**, *1217*, 2990-2992.
- O-47** 糖存在下でのゾルゲル法による多孔性アルミナの調製と得られた多孔性アルミナの機能
橋爪章仁, 藤本 拓, 正岡 誠, 真田雄介, 佐藤尚弘
高分子論文集 **2010**, *67*, 312-317.

Review Articles

- R-1** Recent Progress in Living Cationic Polymerization of Vinyl Ethers
Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.
Chem. Lett. (Highlight) **2010**, *39*, 1232-1237.
- R-2** リビングカチオン重合 2. ビニルエーテル類のリビング重合
金岡鐘局、青島貞人
日本ゴム協会誌 **2010**, *83*, 151-156.
- R-3** 剛直高分子の希薄溶液に対する放射光小角 X 線散乱
寺尾憲
SPring-8 利用者情報 **2010**, *15*, 247–251.
- R-4** n-アルカンのポリタイプ現象における低振動数分子振動の影響
久保田英樹、川口辰也、金子文俊
波紋 **2010**, *20*, 114-118.
- R-5** コラーゲンの分子構造・高次構造
奥山健二, 川口辰也
高分子論文集, **2010**, *67*, 229-247.

- R-6** 感熱応答性ブロック共重合体の水溶液中におけるミセル形成の分子機構
佐藤尚弘, 田中紘平, 遊佐真一
機能材料 **2010**, 7, 14-19.
- R-7** 両親媒性ランダム共重合体の水溶液中でのミセル構造
佐藤尚弘, 富永幸雄, 水瀬麻里, 橋爪章仁, 森島洋太郎
表面 **2010**, 48, 11-20.

Books

- B-1** カチオン重合
青島貞人, 金岡鐘局
高分子の合成 (上), 遠藤剛, 澤本光男監修, 講談社, 東京,
2010, 147-295.
- B-2** ポリマーアロイにおける相図の書き方と活かし方
浦川理
ナノポリマーアロイの相溶化と混練条件の最適化 第2章 第4節,
技術情報協会, **2010**, 81-96.
- B-3** 重合機構変換によるブロック共重合体の合成
橋爪章仁, 蒲池幹治
ラジカル重合ハンドブック, 新訂版, 蒲池幹治, 遠藤 剛, 岡本
佳男, 福田 猛監修, NTS, 東京, **2010**, 263-285.

Miscellaneous Publications

- M-1** Selective Synthesis of Flower-Shaped Polymers by Living Cationic Polymerization
Kanaoka, S.; Yanagisawa, A.; Yagi, N.; Aoshima, S.
高分子(Hot Topics), **2010**, 59, 773.
- M-2** New Living Cationic Polymerization: Development of Initiating Systems and
Synthesis of Various Stimuli-Responsive Polymers
Aoshima, S.; Kanaoka, S.
高分子 (Hot Topics), **2010**, 59, 900.

- M-3** Design of Smart Hybrid Liposomes with Magnetically Triggered On-Demand Release Property
Katagiri, K.; Imai, Y.; Koumoto, K.; Kaiden, T.; Kono, K.; Aoshima, S.
高分子 (Hot Topics), **2010**, 59, 902.
- M-4** 含フッ素有機溶媒のゲル化剤, 及びフッ素含有有機溶媒とフッ素非含有有機溶媒との相溶化剤
永井隆文, 入田友美, 足達健二, 田中義人, 青島貞人, 金岡鐘局, 下元浩
特願 2010-000817 (平成 22 年 1 月 5 日)
- M-5** 磁場応答性リポソームおよび磁場応答性薬剤放出システム
河野健司, 改田知宏, 青島貞人, 森田勇人, 佐藤充則
特願 2010-100103 (平成 22 年 4 月 23 日)
- M-6** Side-Group and Solvent-Dependent Chain Stiffness of Amylose Carbamates
Terao, K.
高分子, **2010**, 59, 461.
- M-7** 高分子融液のレオロジー挙動と分子間水素結合の関係
浦川理
ケミカルエンジニアリング, **2010**, **55**, 6-10.

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 2010

平成 23 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
