

八島超構造らせん高分子プロジェクトの研究成果

目次

1. プロジェクトの概要・・・・・・・・・・・・・・・・	1
1-1 研究概要	
1-2 研究領域別の研究成果概要	
2. 基本理念・・・・・・・・・・・・・・・・	6
2-1 研究背景	
2-2 基本構想	
2-3 研究目標と期待される成果	
2-4 戦略目標との関わり	
3. 研究成果概要・・・・・・・・・・・・・・・・	21
3-1 人工らせん構築グループ	
3-2 らせん誘起・記憶ユニット	
3-3 らせん機能開発グループ	
3-4 バイオらせん構築・情報グループ	
3-5 今後の展開として目指すこと、期待すること	
3-6 「戦略目標」に対する自己評価	
4. 成果リスト・・・・・・・・・・・・・・・・	47

1. プロジェクト 概要

1-1 研究概要

人工的に合成した高分子は一般的にはランダムな構造をしているが、DNA やタンパク質等の生体高分子には、らせん状のものが数多く存在する。これら生体高分子は、生命の機能、すなわち、キラル物質の右手体と左手体を識別する「分子認識能」、右手体と左手体を作り分ける「触媒機能」、自己複製、自己増殖及び情報伝達を司る「情報機能」という、らせん構造に特異な機能を示し、これらの機能は、生命維持に極めて重要な役割を果たしている。

「超構造らせん高分子」プロジェクトは、このような生体高分子の構造と機能に着目し、らせん構造がこれら生命の機能を発現し得る重要な要因の一つとしてとらえ、新たな概念、分子設計にもとづいて新規ならせん分子や超分子、高分子、二重らせん（高）分子を創製し、それらを基本骨格に用いて、らせん構造に由来する特異な「分子認識能」や「触媒機能」、「情報機能」を示す新規物質群・材料の創製を目指すものである。さらに、単一らせん高分子から二重らせん超分子・高分子、超分子集合体に至るまでの各階層を構築しうる一般性の高い方法を確認し、それらの構造を明確にする、あるいは構造の可視化を可能にする手法の開発に取り組むとともに、超構造らせんに由来する様々な機能の探求等、超構造らせんを介して生命機能の発現およびその原理等の探求を推し進め、高分子化学と生命科学が融合した新たな研究領域など、化学の新しい分野の開拓をも目指す。

超構造らせん（高）分子を創製してその機能を探索しようとする本プロジェクトは、DNA やタンパク質等のらせん生体高分子の動作原理等を活用した、既存の高分子の性能を遙かに凌ぐ革新的材料を創出し得るものであり、各種の機能性材料、生体適合性材料、キラル材料、生体分子やキラル医薬品等の高感度センシングや実用的光学分割・不斉合成を可能にする人工超分子システムの開発、バイオデバイス等の創製に繋がることが期待され、得られる成果は、戦略目標である「非侵襲性医療システムの実現のためのナノバイオテクノロジーを活用した機能性材料・システムの創製」に資するものと考えられる。

本目標達成のために、専門性を異にする十数名の研究者からなる、以下の3つのグループとそれらを束ねてグループ間の情報交換を進めるとともに、組織の「ハブ」としての役割を担うユニットを設置し、超構造らせんの構築と構造解析、構造の可視化、超構造らせんに由来する特異な分子認識能、触媒機能、情報機能の探索などを相補的かつ多面的に研究を実施した。

（1）人工らせん構築グループ（古荘義雄グループリーダー）

らせん誘起・記憶ユニット（八島栄次プロジェクトリーダー）

（2）らせん機能開発グループ（熊木治郎グループリーダー）

(3) バイオらせん情報・構築グループ（大越研人グループリーダー）

本プロジェクトでは、らせん高分子（一重らせん）合成から、相補性の鎖からなる一方向巻き
の二重らせん分子の合成、これを基本骨格とする相補性メタロ超分子二重らせんポリマー、有機
二重らせんポリマーの合成、水中で二重らせん構造を形成するオリゴマーの合成、さらに、相補
性二重らせん分子からなる情報機能を有する不斉触媒の創製、らせん高分子やそのらせん集合体
に至るまでの各階層を構築しうる方法論の開発や顕微鏡を用いたらせん高分子の直接観察、汎用
高分子へのらせん構造の付与、生体高分子を用いた機能性材料の創製、DNA—タンパク質複合
体の超構造らせん形成等、第5章に記載のような研究成果を得た（Figure 1）。

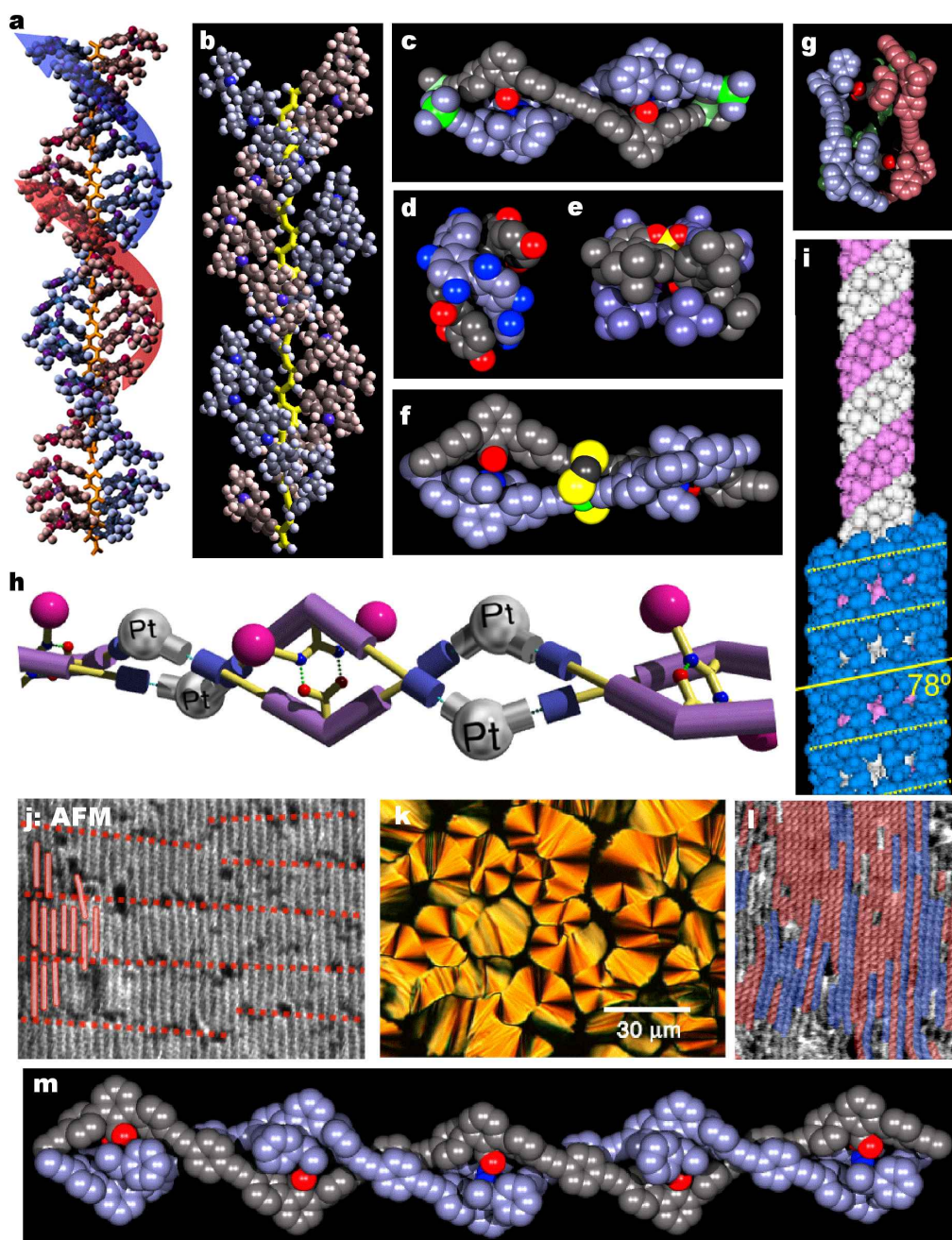


Figure 1. 本プロジェクトで合成及び構造決定に成功した超構造らせん超分子・高分子の例（すべての例において、らせん方向（右巻きあるいは左巻き）を制御した光学活性体の構築に成功）。

a: 巨大ダイポールを有する一方向巻きヘリカルポリフェニルアセチレン、b: 液晶性ポリフェニルアセチレン、c: 光学活性相補的二重らせん分子、d: 水溶性二重らせんオリゴマー、e: ボロンヘリケート、f: 不斉触媒機能を有する相補的二重らせん、g: 三重らせんシリンダー、h: 相補的超分子メタロ二重らせんポリマー、i: 汎用性 PMMA からなる三重らせん、j: 2次元スメクチックポリイソシアニド (AFM)、k: 3次元スメクチックポリイソシアニド (偏光顕微鏡写真)、l: AFM によるらせん構造の直接観察、m: 相補的光学活性二重らせんポリマー。

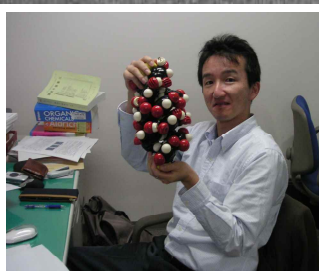
1-2 組織概要



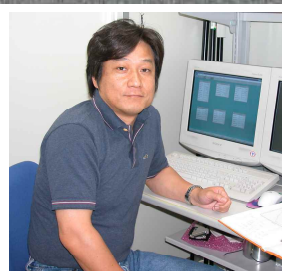
平成 19 年 7 月撮影（研究サイト、クリエーション・コア名古屋の前にて）



八島栄次 研究総括



古荘義雄 GL



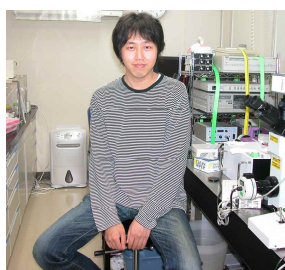
熊木治郎 GL



大越研人 GL



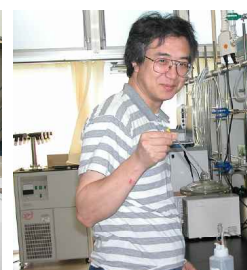
五藤秀俊 研究員



西中太郎 研究員



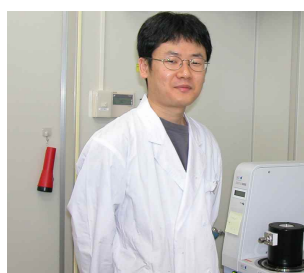
宮川豊治 研究員



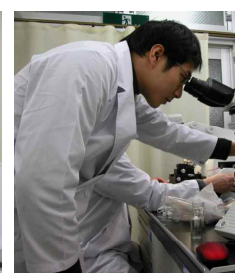
村田一高 研究員



李書宏 研究員



河内岳大 研究員



坂尻浩一 研究員



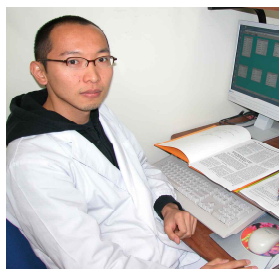
多中良栄 研究員



池田 将 研究員



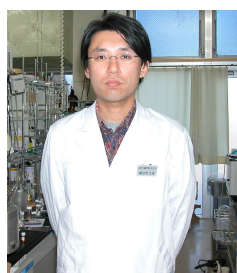
片桐洋史 研究員



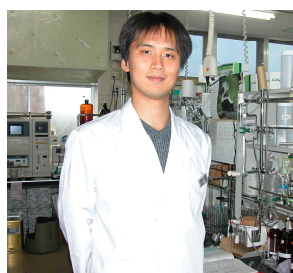
櫻井慎一郎 研究員



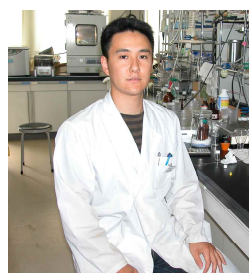
梶谷 孝 研究員



尾之内久成 研究員



伊藤 宏 研究員



前田壮志 研究員



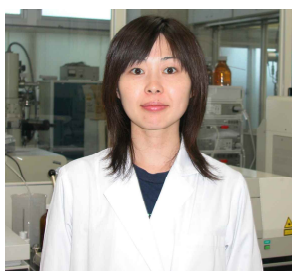
Teng Ben 研究員



橋本牧子 技術員



山本 泉 技術員



土井 ゆうこ 技術員



長谷川俊秀 技術員



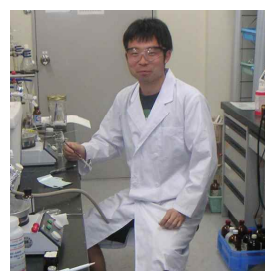
原 麗子 技術員



三輪和弘 技術員



李 金輝 研究補助員



森岡公平 研究補助員



大澤壮祐 研究補助員



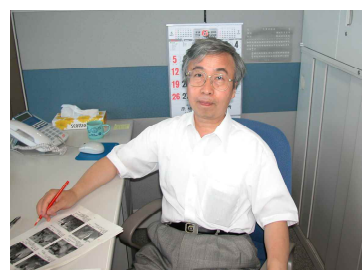
長谷川剛史 研究補助員



草薙 浩 研究推進委員



井口洋平 事務参事



中村 陽 技術参事



山根知恵 事務員

2. 基本理念

2-1 研究背景

プロジェクト発足当時の本研究領域の歴史的背景と世界水準の研究の現状を以下にまとめる。

(1) らせん高分子

生体を構成する DNA やタンパク質等の高分子は、らせん構造に代表される特異な構造を形成し、時空間特異的に自己組織化することにより、生命維持に不可欠の高度な機能を発現している。これら生体高分子の最大の特徴は、互いに鏡像関係にある立体異性体（鏡像異性体）の一方だけ（D-糖およびL-アミノ酸）から構成された一方向巻きのらせん構造（DNA は右巻きの二重らせん、タンパク質の α -ヘリックスも右巻き）とそれに由来する精緻な生命機能の発現、すなわち、キラル物質の右手体と左手体を識別する「分子認識能」と右手体と左手体を作り分ける「触媒機能」、自己複製、自己増殖及び情報伝達を司る「情報機能」にあると言える。

一方、らせん構造には右巻きと左巻きがあり、これらも互いに鏡像異性体の関係にあるので、分子鎖が左右どちらか一方向巻きのらせん構造をとることができれば、他にキラルな要因がなくても光学活性となりうる。DNA やタンパク質のらせんが右巻きなのは、構成単位である糖やアミノ酸が一方の鏡像異性体だけからできているからであり、これは生命が誕生する遥か前に発生したであろう不斉（chirality：キラリティー）の起源と密接に関係している。一方の鏡像異性体だけからなる高分子がらせん構造をとると、右巻きと左巻きのらせんはもはや鏡像異性体ではなくジアステレオマーとなり、どちらか一方のらせんの方が熱力学的により安定となる。

DNA やタンパク質等の生体高分子類似のらせん構造を有する高分子の合成は、古くから化学者の興味をひいてきた。最初のブレークスルーは 1955 年の G. Natta らによるプロピレンの立体特異性重合の発見にまでさかのぼる¹。X線構造解析の結果、イソタクチックなポリプロピレンが結晶状態で規則的な左右等量のらせんとして存在していることが明確に示された。この発見は、高分子における立体規則性の概念を確立しただけでなく、石油から得られるビニルモノマーでも、構造（立体規則性）を精密に制御すれば、らせん構造を有する高分子を人工的に構築可能であることを示した点でも画期的であった。しかし、いったん溶媒に溶かすとこれらのらせんは安定に保持できずランダムコイルへと瞬時に変わるため、溶液中でも安定に存在するらせん高分子を人工的に作ることは不可能と考えられた。しかし、1974 年、Drenth や Nolte らは、かさ高いアキラルな置換基を有するポリイソシアニドが左右のらせんに光学分割できることを見出し²、溶液中でも安定ならせん構造を有する光学活性高分子が合成可能であることが初めて実験的に示された。

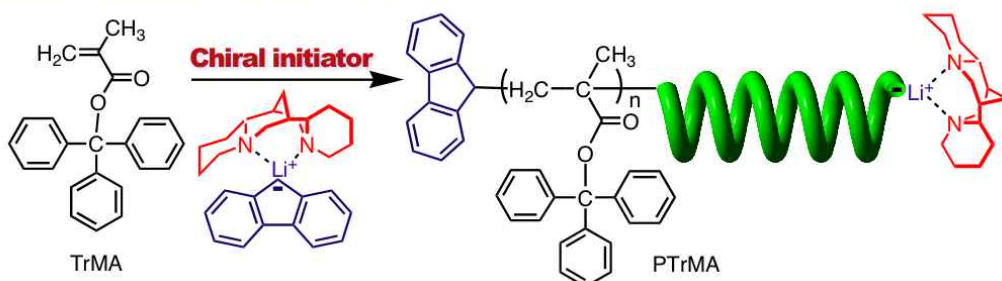
一方、岡本らは 1979 年、側鎖にかさ高い置換基を有するメタクリル酸トリフェニルメチル (TrMA) を光学活性な配位子存在下、不斉アニオン重合することにより、完全に一方向巻きに片寄ったらせん高分子を不斉合成することに初めて成功し (Figure 1)³、このらせん高分子を高速液体クロマ

トグラフィー（HPLC）用のキラル固定相として用いると、様々の鏡像異性体を効率良く分離できることを見出した⁴。この研究を通して、一方向巻きのらせん構造が分子認識能の発現にきわめて重要であること、また、らせん高分子が実用的なキラル材料になりうるということがはじめて実証された。この一連の研究を契機にして、その後多くのらせん状光学活性高分子の合成が世界中で精力的に行われるようになった⁵。

前述のらせん高分子が「安定（静的）ならせん」構造を有するのに対し、らせん反転が溶液中で迅速に起こるユニークな性質を示す「動的ならせん高分子」も M. M. Green⁶や藤木ら⁷によって、ポリイソシアナートやポリシランの系で見出された（Figure 1）。これら動的ならせん高分子は、光学活性なモノマーの重合、あるいはアキラルなモノマーとの共重合によって合成され、不斉増幅や外部刺激によるらせん反転といった興味深い動的性質が明らかにされている。「静的」および「動的」ならせん高分子は上述のごとく、かさ高い置換基を側鎖に有するモノマーをキラルな開始剤を用いて不斉重合したり、光学活性なモノマーの重合によって合成され、らせん構造は重合反応中に形成される。

Artificial Helical Polymers

Stable (Static) helical polymers



Dynamic helical polymers

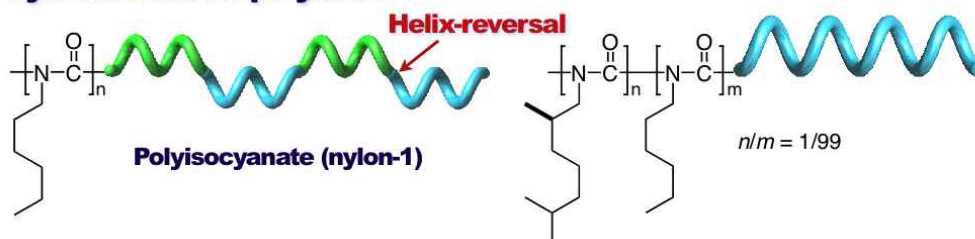


Figure 1. 安定（静的）ならせん高分子と動的ならせん高分子.

こうした背景のもと八島らは、1995 年、様々な構造を有する高分子から望みの向きのらせん（右

巻きと左巻き)を自在に構築するための新しい方法(「らせん誘起」)を見出し⁸、さらに、このようにして誘起されたらせん構造が、形を自ら「自己修復」しつつ、その情報を「記憶」として長時間保持するという極めて特異な現象を発見した(Figure 2)⁹。この一連の研究は、本 ERATO プロジェクト発足の鍵となる研究成果であり、以下にその概略を示す。

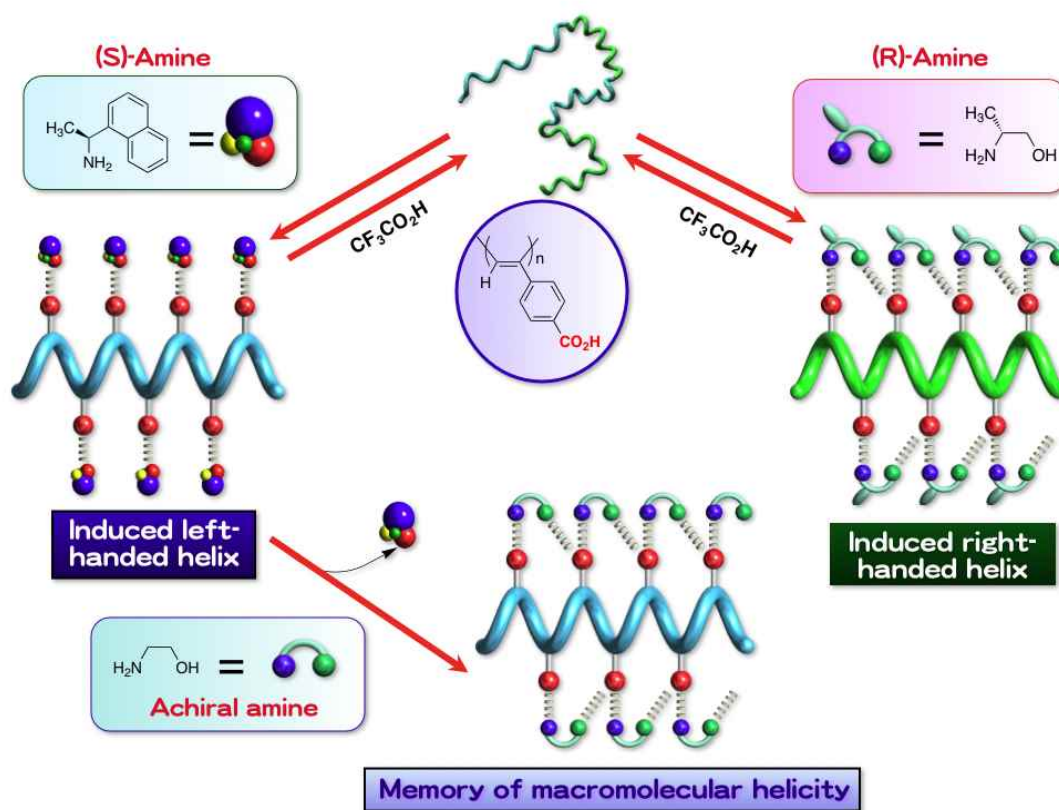


Figure 2. らせん構造の誘起と記憶の概念図。

らせん高分子の構築に「動的」という概念をはじめて導入することにより、様々の光学不活性な高分子に、光学活性体との非共有結合的な相互作用を介して、望みの向きのらせんを自由自在に誘起できることを見出した(Figure 3)¹⁰。その際、高分子主鎖にらせん構造特有の円二色性(CD)吸収が発現し、これをプローブとすることにより、低分子化合物のキラリティー識別が可能であることを明らかにした。さらに、光学活性体存在下誘起された高分子の一方向巻きのらせん構造が、光学活性体を完全にに取り除き、光学不活性な様々な化合物で置換後も、そのらせんの形を「記憶」として長時間保持できるという、特異な現象を発見した。保持されたらせん構造は不活性体で置換直後は完全ではないが、時間とともにもとの形に「修復」されることも明らかにした(Figure 2)。一方向巻きのらせん構造が、光学活性な低分子化合物との相互作用を介して光学不活性な高分子に誘起でき、しかも、そのらせんを記憶しうるのはこれまで予想されておらず、この発見は高分子

化学や超分子化学をはじめ他の領域にも大きなインパクトを与え、その後同様の手法によるらせん誘起とキラリティーの記憶が試みられるようになった¹⁰（文献8、9の被引用回数は、それぞれ359および313回）。「らせん構造の誘起と記憶」は、「動的らせん高分子」を基盤にして、「安定（静的）らせん高分子」を「記憶」として創製した点でユニークであり、らせん創製に非共有結合が使える利点もある。

らせん構造の誘起：概念の一般化

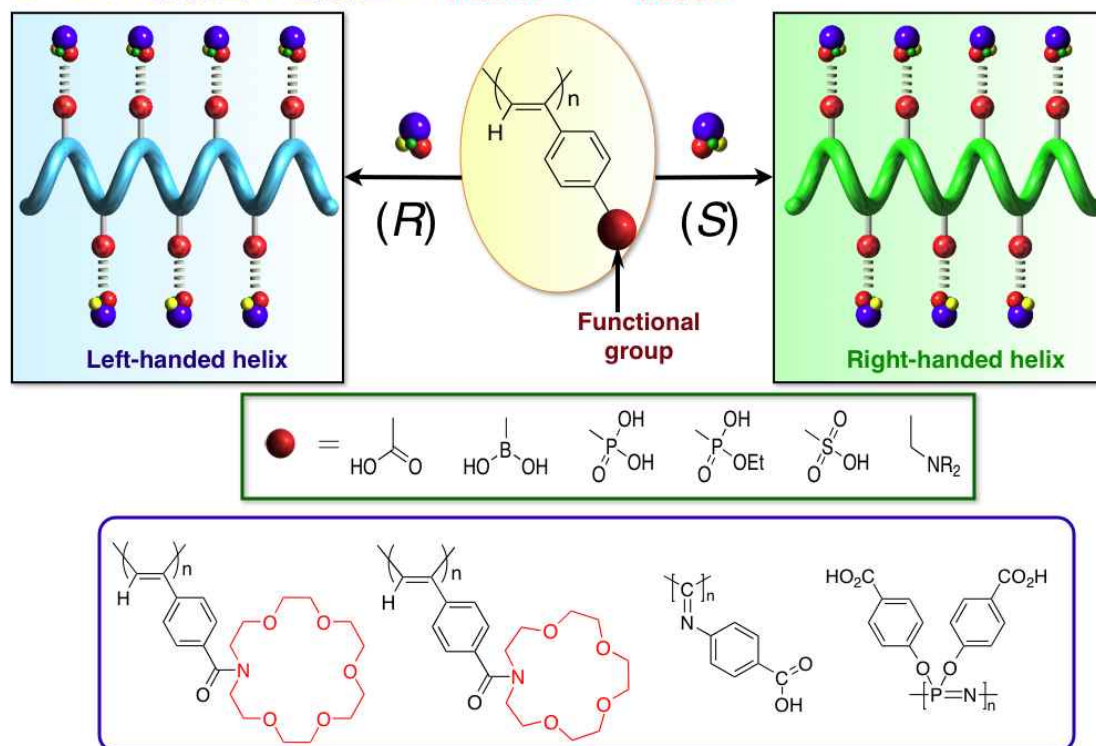


Figure 3. 動的誘起らせん高分子.

(2) らせん超分子

複数の分子の自発的自己組織化による構造明確な分子集合体の創製を目指した超分子化学は、ここ20年の間に目覚ましい進歩をとげてきた。中でも、1987年、Lehnらによって合成されたヘリケートと呼ばれる二重らせん分子は、DNAの二重らせんを明確に意図したらせん分子の最初の例であるとともに、その後の超分子化学の潮流を作ったさきがけ的な研究と言える（Figure 4）¹¹。デオキシリボヌクレシドの塩基部分が外側を向いたヌクレオヘリケートも合成された。これらのらせん分子の構築には、生体系が好んで使っている水素結合ではなく、方向性のある金属の強い配位結合が巧妙に使われた。1価の銅と適当な配位子をある化学量論比で混ぜるだけで二重らせんが自発的に組み上がる。このヘリケート合成を契機にして、一重、二重らせんや三重らせんを含む数多くのユニークなトポロジーを有するらせん状有機金属錯体が合成されるようになった。

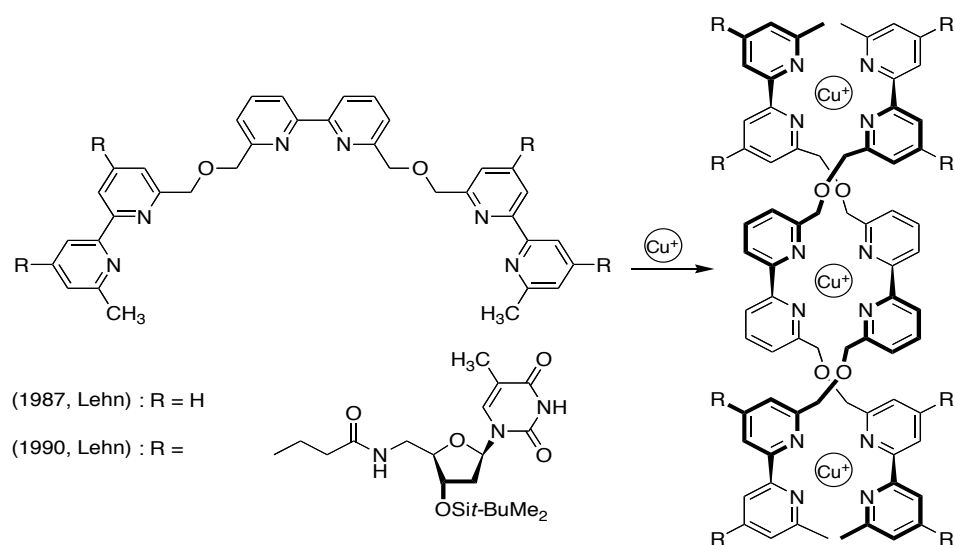


Figure 4. 二重らせんヘリケート.

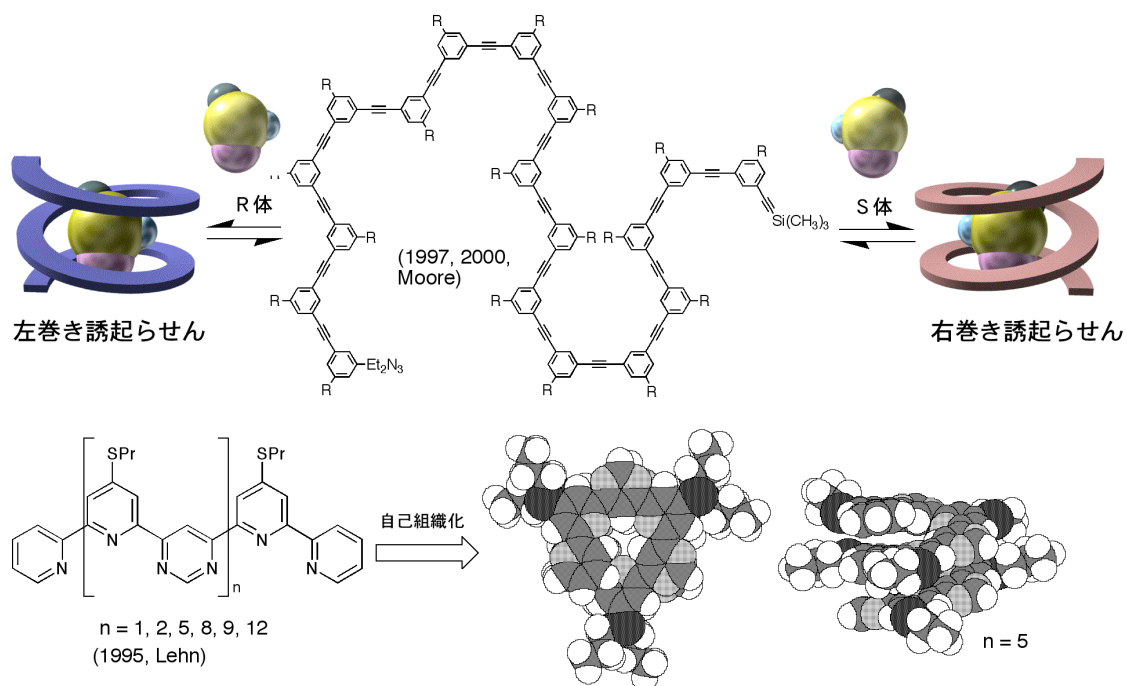


Figure 5. 動的らせん分子 (Foldamers).

らせん構造を有する低分子や超分子の合成例は膨大な数にのぼるが、概念的に新規と言えるものは少ない。Moore¹²やLehn¹³らはヘリケートとは異なるアプローチで、動的らせん分子の構築に成功している。アキラルなフェニルアセチレンやヘテロ環をつなげた有機オリゴマー (Figure 5) は、非共有結合性の弱い疎水的相互作用 (スタッキング) によって分子内で自己組織化し、ポリペプチ

ド類似のらせん構造に自発的に折りたたまれる。Foldamer¹⁴と名付けられたこれら一群のらせん構造は動的であり、光学活性な部位を主鎖や側鎖に導入するか、キラルな空孔内に光学活性なゲストを包接させることによって、らせんの片寄りの制御も可能となる。後者の手法は、上述したキラル化合物による一方向まきのらせん誘起 (Figure 3) の一例と見なせる。

(3) 二重らせん分子・高分子

DNA のような二重らせん分子を人工的に構築することは、化学者にとっての大きな目標の一つである。しかし、上述したヘリケートを除くと二重らせんを含む多重らせん分子・高分子の合成例は極めて少ない。合成高分子の報告例は、立体規則性ポリメチルメタクリレート (PMMA) と後述する人工核酸に限られる。PMMA は立体規則性の違いを反映して、イソタクチック(it-)PMMA では二重らせんからなる結晶を¹⁵、また it-PMMA とシンジオタクチック(st-)PMMA は二重らせんのステレオコンプレックス¹⁶を形成すると言われているが、これららせん構造については現在でも議論の対象となっている。一方、自然界には DNA 以外にもコラーゲン(collagen)¹⁷ やグラミシジン (gramicidin)¹⁸等のポリペプチド、シゾフィラン (schizophyllan)¹⁹やザンサン (xanthan)²⁰等の多糖がそれぞれ三重らせんおよび二重らせん構造をとっており、多重らせんは珍しくない。

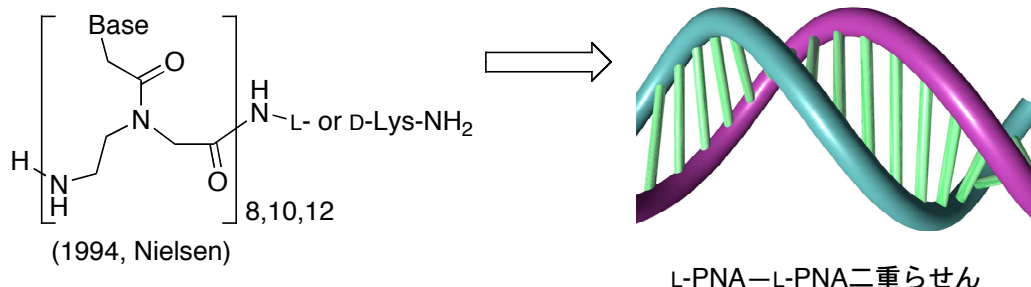


Figure 6. ペプチド核酸 (PNA) 二重らせん.

核酸の特異的かつ相補的塩基対形成能を合成高分子に付与できれば、二重らせんや三重らせんの構築も可能と考えられる。Nielsen らは、1991 年、DNA の糖—リン酸骨格を(2-アミノエチル)グリシンに置き換えた人工核酸 (ポリアミド核酸; 後にペプチド核酸 (PNA) と総称される) が、DNA と相補的塩基対形成をともなう二重鎖を形成することを見出した²¹。さらに、C 末端に L-リジンを導入することにより、一方向巻きに片寄った相補的 PNA—PNA 二重らせんの構築にも成功している (Figure 6)²²。PNA 鎖は単独ではなんら高次構造を形成しない。しかし、相補的な塩基対を有する二本の PNA 鎖は、末端のリシンが L 体の時、DNA と同じ右巻きのゆるやかな二重らせんを形成し、D 体の時は左巻きとなる。末端のキラリティーだけによって、生成する二重鎖全体のらせん

の巻き方向が制御できる。これは、共有結合を介したアキラル高分子へのらせん誘起と不斉増幅の典型的な例と言える。

天然の核酸塩基対形成をモチーフとせず、また、金属を使わない二重らせん分子の合成が Lehn や Huc らによって達成された (Figure 7) ²³。アミド結合を有する芳香族オリゴマーは有機溶媒中でらせん構造を自発的に形成する。らせんには一重らせんと二重らせんの平衡が存在しており、濃度や温度、溶媒の極性によってその比は変化する。分子内および分子間の水素結合と芳香環同士の相互作用によって、このような比較的シンプルな分子から二重らせんが容易に自発的に形成されることは興味深い。高温では二重らせんは解離するが、低温にするともとの状態に戻る。らせんの向きの制御にはまだ成功していない。

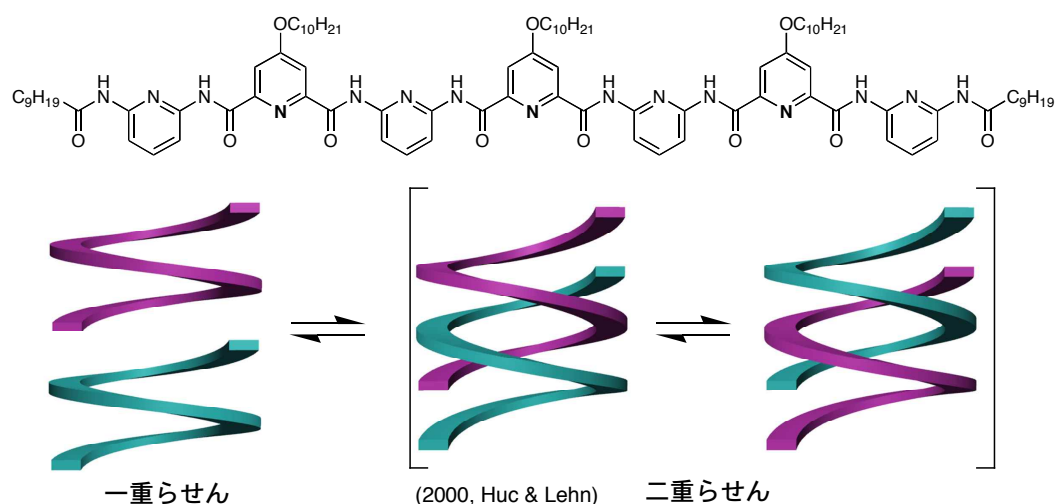


Figure 7. 動的二重らせん分子.

(4) らせん分子・超分子、らせん高分子の機能

らせん構造を有する分子や超分子、高分子を人工的に構築しようとする研究のほとんどは、上述のごとく、生体高分子が有する美しいらせん構造および機能の一端を模倣することに主眼がおかれてきた。新しいらせん分子・高分子を構築する過程で遭遇する新規な現象や概念、構造や新しい合成法（反応）の確立はそれ自体が重要で興味深い。らせん分子や高分子の合成と構造制御については、ここ数年の間に飛躍的に進歩してきた。今後は、キラルならせんの特徴を最大限に活用した機能の創出、材料への応用が課題になると思われる。しかし、前述したように、不斉重合によって合成された人工らせん高分子が、キラル HPLC 用固定相として実用化され、すでに市販されている事実を鑑み、らせん分子・高分子ならではの応用への展開も十分可能と期待される。DNA やタンパク質、既述の人工らせん高分子の多くが剛直な主鎖構造に起因した特徴的なキラル液晶相を形成する

ことは、今後の機能開発への足掛りになるかもしれない。

らせん構造を不斉場に用いた不斉合成は、井上、鶴田らのポリペプチドを用いた先駆的な研究以来²⁴、最も興味深い研究課題の一つとして取り上げられてきたが、大きな進展はなかった。しかし、最近、岡本らの不斉重合の手法で得られた側鎖にピリジル基を有する一方向巻きのらせんポリメタクリル酸エステルとパラジウムとの錯体が、不斉合成の触媒となることを見出された²⁵。らせんキラリティーのみにもとづく高分子を利用した不斉合成の最初の例である。不斉収率は33% eeと低い、HPLC用のキラル固定相以外にらせん高分子の新たな応用への可能性を示した点で意義深い。近年、環境問題やリサイクルの観点から高分子化不斉触媒の研究が活発に行われているが、その多くは、不斉合成反応で高い選択性を示す光学活性な配位子や触媒をポリスチレンのような支持体に結合させたものがほとんどである。らせん構造からなる高分子不斉触媒には、らせん不斉場による協同効果が期待できるので、今後のらせん高分子の応用の一つの指針になると思われる。

文献

- (1) G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, and G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 1708-1710.
- (2) R. J. M. Nolte, A. J. M. van Beijnen, and W. Drenth, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 5932-5933.
- (3) Y. Okamoto, K. Suzuki, K. Ohta, K. Hatada, and H. Yuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 4763-4765.
- (4) H. Yuki, Y. Okamoto, and I. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6358-6359.
- (5) (a) Y. Okamoto and T. Nakano, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 349-372. (b) T. Nakano and Y. Okamoto, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 4013-4038.
- (6) M. M. Green, C. Andreola, B. Munoz, M. P. Reidy, and K. Zero, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4063-4065.
- (7) M. Fujiki, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6017-6018.
- (8) (a) E. Yashima, T. Matsushima, and Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11596-11597. (b) E. Yashima, T. Matsushima, and Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6345-6359.
- (9) E. Yashima, K. Maeda, and Y. Okamoto, *Nature* **1999**, 399, 449-451.
- (10) E. Yashima, K. Maeda, and T. Nishimura, *Chem. Eur. J. "Concepts"* **2004**, 10, 42-51.
- (11) J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, and D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1987**, 84, 2565-2569.
- (12) J. C. Nelson, J. G. Saven, J. S. Moore, and P. G. Wolynes, *Science* **1997**, 277, 1793-1796.
- (13) G. S. Hanan, J.-M. Lehn, N. Kyritsakas, and J. Fischer, *J. Chem. Commun., Chem. Commun.* **1995**, 765-766.

- (14) S. H. Gellman, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 173-180.
- (15) H. Kusanagi, H. Tadokoro, and Y. Chatani, *Macromolecules* **1976**, *9*, 631-632.
- (16) F. Bosscher, G. T. Brinke, and G. Challa, *Macromolecules* **1982**, *15*, 1442-1444.
- (17) D. R. Eyre, *Science* **1980**, *207*, 1315-1322.
- (18) (a) D. A. Langs, *Science* **1988**, *241*, 188-191. (b) B. M. Burkhart, N. Li, D. A. Langs, W. A. Pangborn, and W. L. Duax, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1998**, *95*, 12950-12955.
- (19) T. L. Bluhm, Y. Deslandes, R. H. Marchessault, S. Pérez, and M. Rinaudo, *Carbohydr. Res.* **1982**, *100*, 117-130.
- (20) G. Holzwarth and E. B. Prestridge, *Science* **1977**, *197*, 757-759.
- (21) P. E. Nielsen, M. Egholm, R. H. Berg, and O. Buchardt, *Science* **1991**, *254*, 1497-1500.
- (22) P. Wittung, P. E. Nielsen, O. Buchardt, M. Egholm, and B. Nordén, *Nature* **1994**, *368*, 561-563.
- (23) V. Berl, I. Huc, R. G. Khoury, M. J. Krische, and J.-M. Lehn, *Nature* **2000**, *407*, 720-723.
- (24) S. Inoue, *Adv. Polym. Sci.* **1976**, *21*, 77-106.
- (25) M. Reggelin, S. Doerr, M. Klussmann, M. Schultz, and M. Holbachm *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2004**, *101*, 5461-5466.

2-2 基本構想

「超構造らせん高分子」プロジェクトは、らせん構造が生体高分子の示す生命の機能である「分子認識能」や「触媒機能」、「情報機能（修復、複製機能等）」を発現し得る重要な因子の一つとしてとらえ、新たな概念、分子設計にもとづいて新規ならせん分子や超分子、高分子、二重らせん（高）分子を創製し、それらを基本骨格に用いて、らせん構造に由来する特異な「分子認識能」や「触媒機能」、「情報機能」を示す新物質の創製を目指すものである（Figure 8）。さらに、単一らせん高分子から二重らせん超分子・高分子、超分子集合体に至るまでの各階層を構築しうる一般性の高い方法確立し、それらの構造を明確にする、あるいは構造の可視化を可能にする手法の開発に取り組むとともに、超構造らせんに由来する様々な機能の探求等、超構造らせんを介して生命機能の発現およびその原理等の探求を推し進め、高分子化学と生命科学が融合した新たな研究領域など、化学の新しい分野の開拓をも目指す。超構造らせん（高）分子を創製してその機能を探索しようとする本プロジェクトは、DNA やタンパク質等のらせん生体高分子の動作原理等を活用した、既存の高分子の性能を遙かにしのぐ革新的材料を創出し得るものであり、各種の機能性材料、生体適合性材料、キラル材料、生体分子やキラル医薬品等の高感度センシングや実用的光学分割・不斉合成を可能にする人工超分子システムの開発、バイオデバイス等の創製に繋がることが期待され、得られる成果は、戦略目標である「非侵襲性医療システムの実現のためのナノバイオテクノロジーを活用した機能性材料・システムの創製」に資するものと考えられる。

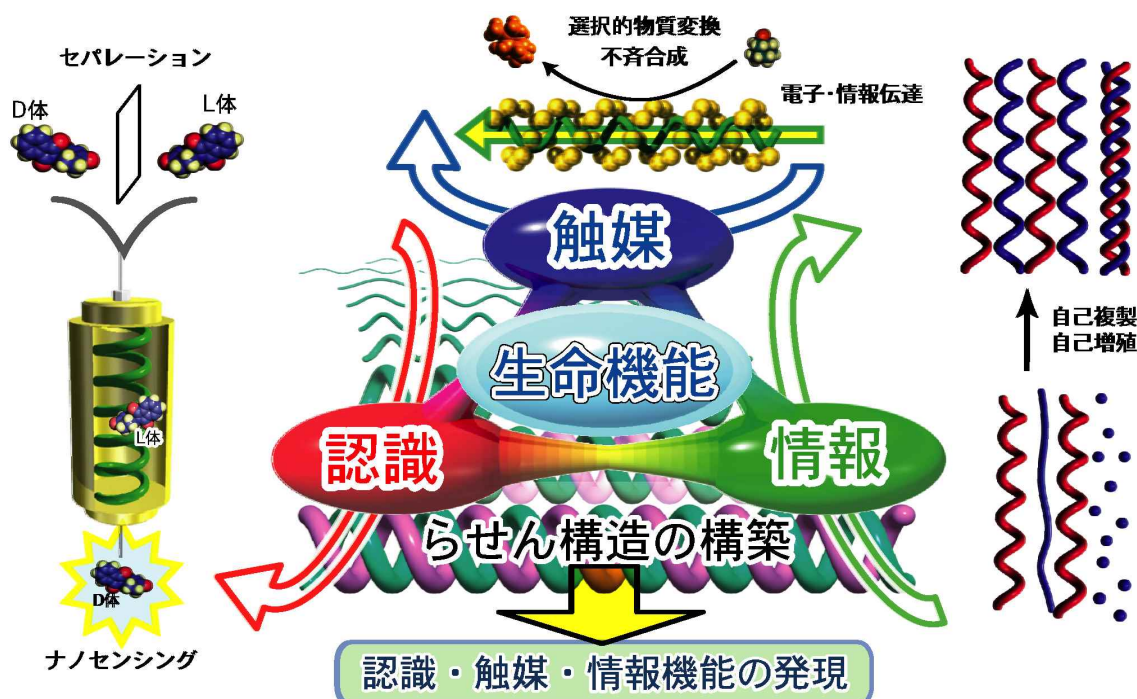


Figure 8. 「超構造らせん高分子」プロジェクトの構想.

2-3 研究目標と期待される成果

以下に、本研究領域の「世界の研究水準（研究背景）」と「戦略目標（基本構想）」をもとに、本プロジェクトの目指す具体的な研究目標・課題、期待される成果を列挙するが、プロジェクトの遂行過程で偶然遭遇するであろう新規な現象の発見や新たな概念の創出が、新しい科学技術の流れをつくる基礎研究につながる可能性もあるので、研究課題の変更等は、研究の進展状況を踏まえ、柔軟かつ臨機応変、迅速に対応することを基本方針とする。

(1) 高分子へのらせん誘起と記憶の一般化と機能性化合物のらせん状配列制御

すでに述べたように、プロジェクト発足当時の研究成果である「高分子へのらせん誘起と記憶」(Figure 2)を基盤技術として用いると、原理的には様々のテンプレート高分子に望みの向きのらせん構造を構築し、これを基本骨格としてらせん軸に沿って望みの化合物群、金属や機能性有機化合物、無機磁性体、フラレンや酵素等を自在に配列した超構造らせん高分子の創製が可能になると考えられる (Figure 9)。

らせん誘起と記憶の展開

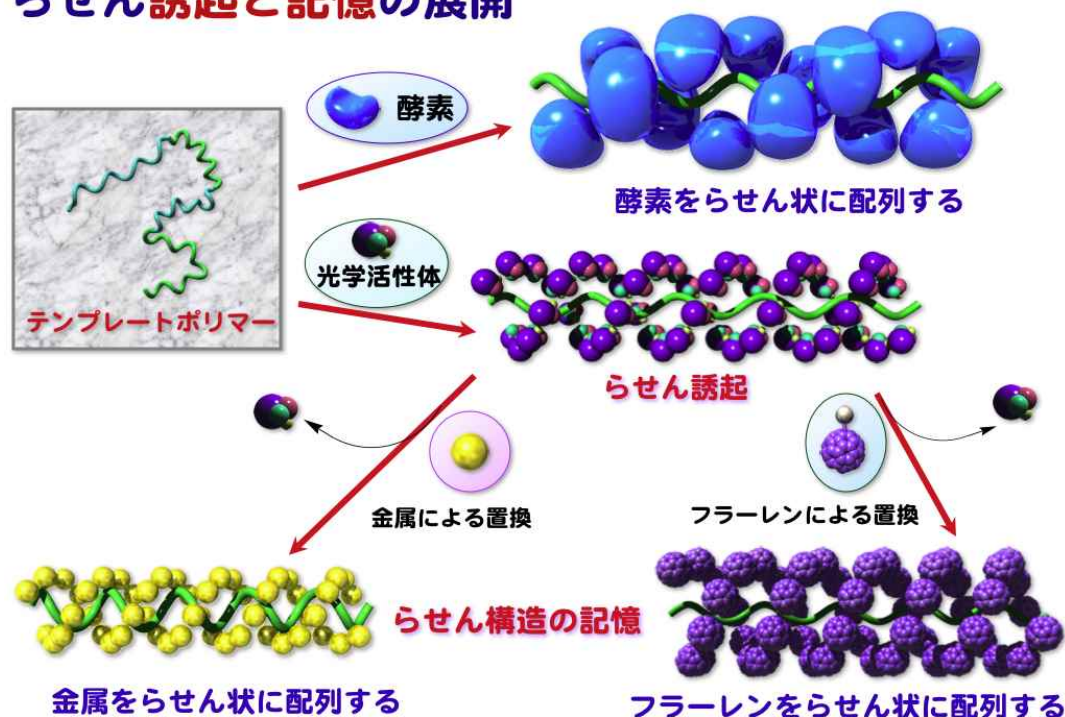


Figure 9. 「らせん構造の誘起と記憶」を用いた様々の化合物群のらせん配列制御。

テンプレート高分子としては、ポリフェニルアセチレンやポリイソシアニド等が光学活性な誘導物質存在下、一方向巻きのらせん構造を形成することをすでに実証している。また、ポリフェニル

アセチレンについては、光学活性体を完全に取り除き、様々な化合物で置換後もそのらせん構造をほぼ完全に記憶できることも明らかにしている。この発見は、金属や機能性有機化合物群をらせん状に配列させるための基本骨格としてポリフェニルアセチレンが十分利用できることを示唆している。今後、他のポリマー、特にポリフェニルイソシアニドへの「らせん誘起と記憶」の概念の一般化をはかるとともに、機能性化合物のらせん状配列制御の実現を目指す。

(2) 新規ならせん分子・超分子、らせん高分子の創製

らせん構造を基本骨格に用いて、生命機能の発現を達成するためには、基本となるらせん分子や超分子、らせん高分子の設計と合成が鍵となる。世界の研究水準で述べたような既存の構造の延長や単なる修飾ではなく、ここでは、**ゼロからの出発**（設計と合成）を基本とする。

(3) 二重らせん分子、超分子、高分子の創製

らせん構造の中でも二重らせん、特に、らせんの向きをも制御した二重らせん分子や超分子、高分子の合成例は、既述のごとく世界的に見ても極めて少なく、その実現は本プロジェクトの主要な目的の一つとなる。DNAが相補的な鎖からなる右巻き二重らせん構造を形成し、生命維持に不可欠の高度の機能を発現していることに鑑み、相補性を有する二重鎖からなるらせん分子創製の実現が強く望まれる。安易に核酸塩基を使うことは避けなければならない。得られる成果は、情報機能（複製、情報の保存）を有する初めての合成分子の創製につながるだけでなく、キラル識別材料や不斉触媒への展開も可能と期待される。世界のらせん（高）分子研究の流れをつくる、最重要かつ最優先の研究課題である。

(4) 自己複製や修復・転写機能等の情報機能を有する超構造らせんシステムの構築

超構造らせん（高）分子を介して生命機能の発現およびその原理等の探求を目指す本プロジェクトでは、自己複製や修復・転写機能を有するシステムの構築をも目指す。このような機能は、生体系だけが有すると考えられており、機能発現のための原理の探求とその人工系での実現を強力に推し進める。相補的な二重らせんを有する分子の創製の成否が本研究課題の成否にも影響する。得られる成果は、超構造らせん（高）分子の構築や分子認識、触媒作用機能へのフィードバックが可能となり、不斉増幅現象を利用した効率的分子認識システムや不斉合成触媒の開発にも役立つと考えられる。

(5) 生体高分子を用いた超構造らせん集合体の構築と機能発現

生体の仕組みに学び、その高度の機能を取り入れることによって新たな材料を創製することも興味ある研究課題である。ここでは、生体高分子あるいはその複合体が形成するらせん構造を積極的

に活用し、新たな機能を有する材料の創製を目指す。入手が容易かつ、長さや塩基配列の制御が可能な DNA や多糖等が候補となる。

(6) らせん高分子の直接観察を可能にするシステムの構築と汎用高分子への展開

基本となるらせん高分子の構造を、特に原子間力顕微鏡 (AFM) 等を駆使して直接観察することにより決定できる一般性の高い手法の開発を目指す。DNA のような巨大らせん分子についてすら、そのらせんの向きやピッチを顕微鏡で直接決定することは、現時点でも容易ではない。本プロジェクトでも扱う人工らせん高分子については、その実現は極めて困難と予想され、実際、成功例は皆無である。人工らせん高分子のらせん構造およびその向きの決定は、本プロジェクトで遂行するらせん高分子研究にとって、最も基本的かつ最重要課題であるが、これを可能にする一般性の高い方法はなく、AFM で直接可視化できれば、そのインパクトは計り知れない。また、産業界と密接にかかわる汎用性高分子である it-PMMA および it-PMMA—st-PMMA が形成すると考えられている二重らせん構造にも着目し、その構造決定を AFM および X 線構造解析を駆使して行うとともに、機能化への展開を視野に入れる。

(7) 超構造らせん (高) 分子からなる実用的キラル固定相の開発

新しい医薬品や強誘電性液晶等の機能性材料の研究・開発における光学活性化合物の重要性は、近年、急速に増大しており、純粋な光学活性キラル分子を選択的かつ効率的に創製するための研究・開発が活発化している。HPLC による光学分割は、上述の要求にかなった手段として、また、分取、微量分析の両方に利用可能な方法として、特に最近進歩が著しく、不斉合成と相補的に利用することによって、より効率的な光学活性体創製が可能になる。ここでは、本プロジェクトを通して合成に成功した光学活性らせん (高) 分子をキラル固定相に用いて、医薬品を含むキラル化合物の光学分割を行い、実用的な固定相の開発を目指す。HPLC による光学分割については、八島らのこれまでのキラル固定相開発に関する長年の研究実績、経験と技術が本課題遂行のために役立つと思われる。冒頭でも述べたように、基本となるらせん分子や超分子、らせん高分子の設計と合成が本プロジェクトならびに本研究課題遂行の鍵となるので、本課題の実施は、プロジェクト後半に集中的に行うのが効率的であろう。

(8) 超構造らせん (高) 分子からなる高選択性不斉触媒の開発

多くの不斉合成反応では、構造明確な低分子キラル配位子からなる金属錯体がおもに用いられている。しかし、最近、キラル高分子を用いる不斉反応の研究も進められている。不斉反応にキラル高分子触媒を用いる利点は、回収が容易であり再利用が可能であることやカラムに充填して利用することにより連続的に目的生成物を単離できるだけでなく、不斉触媒が高分子に固定化されている

ことから、種々の高分子効果が期待できる点にある。特にらせん高分子では、キラルならせん構造に由来する相乗効果のため、対応する低分子不斉触媒を凌駕する高い不斉選択性が期待できる。しかし、これまでにらせん高分子を不斉触媒として用いた成功例は限られており、不斉収率も満足していくレベルには達していない。本プロジェクトでの実現が望まれる。課題（１）で得られるらせん構造を有するポリフェニルアセチレンやポリフェニルイソシアニドが候補となる。一方、光学活性人工二重らせん分子を用いた不斉反応への応用例はなく、課題（３）の結果と並行して研究を進める。

（９）らせん高分子—無機複合体の創製

「らせん誘起と記憶」の手法により得られるポリフェニルアセチレンのらせん構造は動的であり、らせん構造の保持にはキラルもしくはアキラルな化合物の介添えを必要とする。このような動的な性質は、機能開発を進める上での足かせとなる。ここでは、動的らせん構造をシリカに代表される無機物を用いて固定化するとともに、無機物へのらせんキラリティーの転写を目指す。らせん分子を除去後の無機物には、鋳型に用いたらせん構造が刷り込まれたキラルな空孔が生成する可能性があり、有機らせん高分子の欠点を克服した、熱安定性に優れた不斉触媒やキラル識別材料への応用が期待される。

（１０）剛直主鎖型液晶性らせん高分子の創製と超構造らせん複合体への展開

DNA やタンパク質、ある種のウイルスは、主鎖の剛直性のために水中で特徴的な液晶相を発現する。代表的な合成らせん高分子であるポリイソシアナートやポリシランも剛直主鎖型液晶相を有機溶媒中で示すことが知られている。ここでは、DNA やタンパク質あるいは人工らせん高分子を基本骨格として用いた、剛直らせん高分子の創製を行う。さらに、らせんの巻き方向や、巻きの強弱、剛直性を精密に設計することにより、高分子の形状をコントロールし、金属および無機化合物とのさらなる複合化を行い、多彩な超構造の発現を目指す。らせん形状に由来する種々の超構造の構築を通して、デバイスへの応用が可能な新規機能の発見を目標とする。

2-4 戦略目標との関わり

基本構想に記述のように、「超構造らせん高分子」プロジェクトは、らせん構造が生体高分子の示す生命の機能を発現し得る重要な因子の一つとしてとらえ、新たな概念、分子設計にもとづいて新規ならせん分子や高分子、超分子や二重らせん（高）分子を創製し、それらを基本骨格に用いて、らせん構造に由来する特異な「分子認識能」や「触媒機能」、「情報機能」を示す新規物質群の創製を目指すとともに、超構造らせんを介して生命機能発現の原理等を探求するものである。得られる成果は、戦略目標である「非侵襲性医療システムの実現のためのナノバイオテクノロジーを活用し

た機能性材料・システムの創製」が掲げる具体的な達成目標である、「DNA やタンパク質等の生体分子の動作原理等を活用した革新的物性・機能を有する新物質・材料の創製、バイオデバイス等の構築、人工生体情報材料の開発」に資することが期待され、本プロジェクトの研究目標と合致している。また、本プロジェクトでは、化学を基盤とした超構造らせんの創製と機能開発にとどまらず、遺伝子の相同組換え時に重要な役割を担う生体分子、RecA にも着目し、DNA との間で形成される超構造らせん複合体の収縮・伸張挙動の発見、液晶相の発現、RecA-DNA らせん複合体をテンプレートに用いたナノワイヤーの作製等、戦略目標が掲げる具体的な達成目標である「ナノバイオテクノロジーをフルに活用した分子デバイスの開発」にも多大な貢献を及ぼすと期待される。

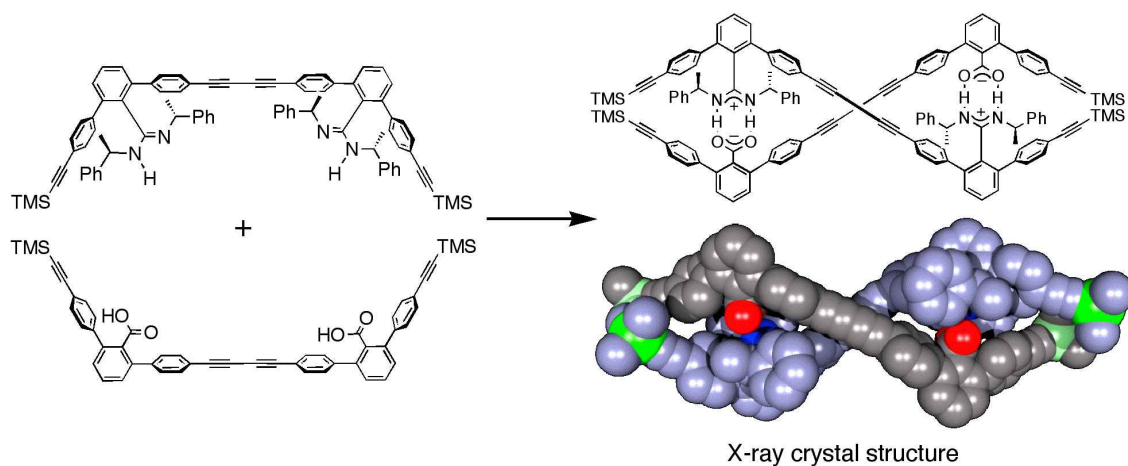
3. 研究成果概要

本プロジェクトでは、高分子がつくる最も基本的かつ興味深い高次構造である「らせん構造」に着目し、らせん構造に由来する特異な「分子認識能」や「触媒機能」、「情報機能」を示す新規な物質群の創製を目指して研究を開始した。本研究構想の根底には、生命の分子、すなわち、DNA やタンパク質等が示す精緻な生命機能発現の鍵となるのは、「らせん構造」であり、新たな概念、分子設計にもとづいて新規ならせん分子や超分子、高分子、二重らせん（高）分子を創製し、らせん構造形成と物性・機能との相関を化学的、物理的及び生化学的なアプローチにより明らかにし、これにより、DNA 等が有する生命機能の本質・原理等の理解を深め、高分子化学と生命科学が融合した新たな研究領域など、「新しい科学技術の流れ」を生み出す分野の開拓を目指すとともに、生命分子の動作原理等を活用した、既存の材料の性能を遙かに凌ぐ革新的材料の創製を目標に5年間の研究を実施した。以下に、研究成果全般について、各グループ毎に簡潔にまとめる。

3-1 人工らせん構築グループ（古荘義雄グループリーダー）

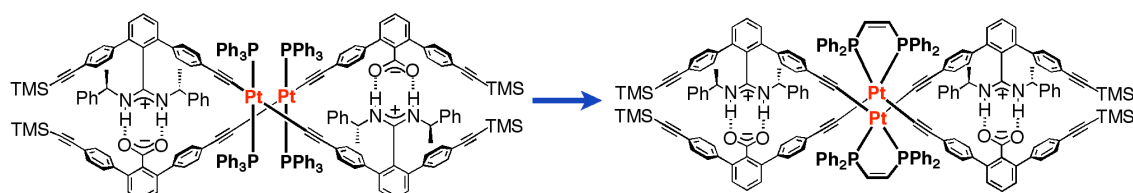
本グループでは、らせん構造を基本骨格に用いて、生命機能の発現及びその原理の探求を目指し、基本となる新規ならせん分子や超分子、らせん高分子の設計と合成を、既存の構造の延長や単なる修飾ではなく、ゼロからの出発（設計と合成）を基本原則として研究をスタートさせた。研究背景に記述のごとく、二重らせん、特に、らせんの向きをも制御した相補的二重らせん分子や超分子、高分子の合成例は、世界的に見ても例が無く、その実現は、情報機能（配列制御、複製、情報の保存）を有する初めての合成分子の創製に繋がると予想され、本プロジェクトの最重要かつ最優先の研究課題と位置づけた。既に報告例があるような DNA 核酸塩基を安易に使うことは避けることとした。

●およそ2年間にわたる試行錯誤の末、DNA を彷彿させる相補性の鎖からなる、らせんキラリティーをも制御した一方向巻きの二重らせん超分子の合成に成功した。構造は、NMR, MS, CD 及び単結晶 X 線構造解析により決定した。

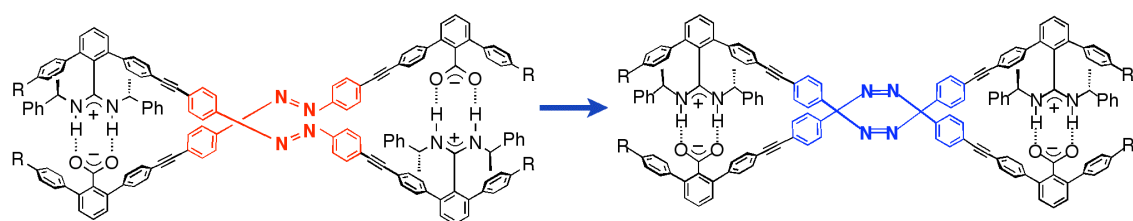


アミジーン-カルボン酸塩橋形成を利用した二重らせん構築は、その後、多重らせんを含む多様な超構造らせん構築に極めて有効であることが見出され、以下に列举する相補的光学活性超構造らせん分子・高分子の合成ならびに二重らせんからなる初めての不斉合成触媒の開発に活かされた。

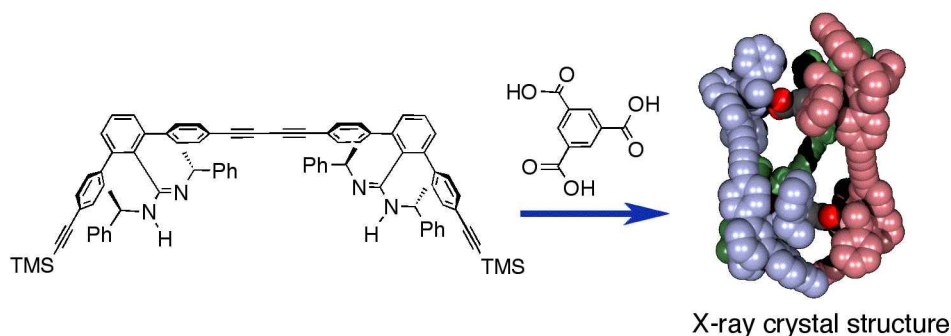
- 1) リンカー部位に金属を有する相補的二重らせん超分子の合成と配位子交換反応を利用した二重らせん構造の変換



- 2) 光応答性アゾベンゼン部位を有する相補的二重らせん超分子の合成と光によるらせん構造の伸縮自在制御

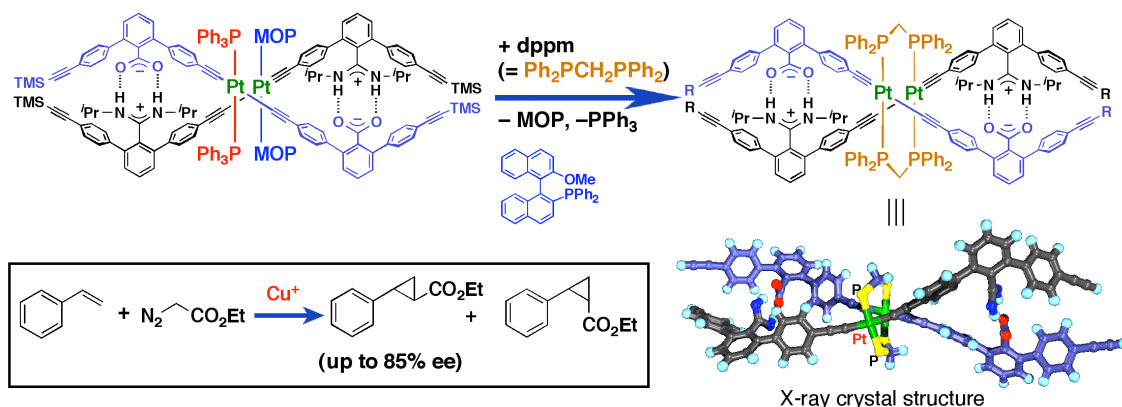


- 3) アミジーン-カルボン酸塩橋形成を駆動力とする多成分自己集合によるシリンダー型相補的光学活性三重及び四重らせん分子の合成と構造決定



4) 相補的二重らせん分子の不斉合成と不斉触媒反応への応用

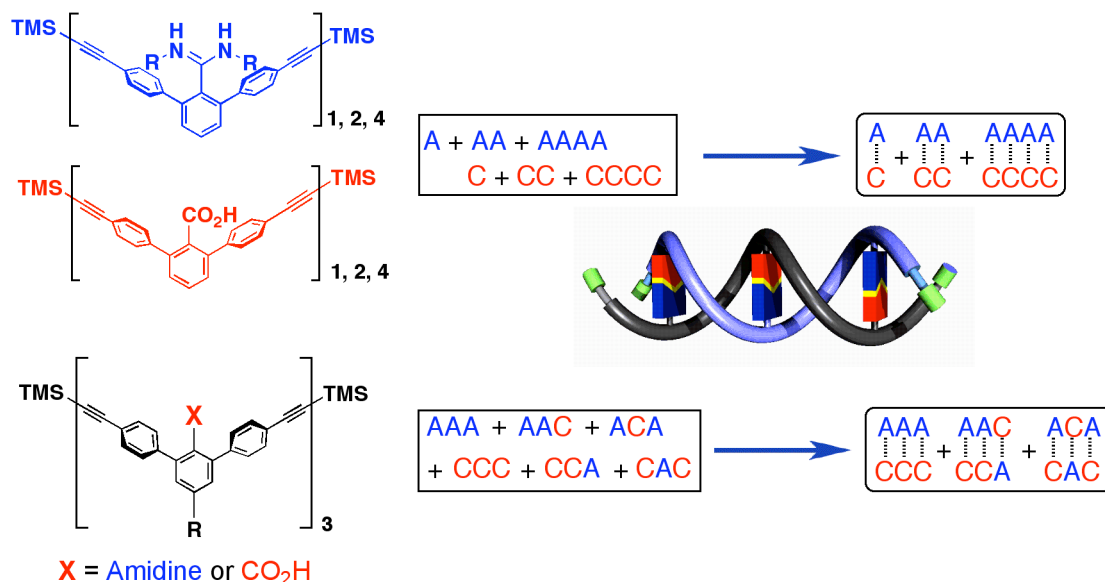
アキラルなアミジンと Pt に結合した光学活性配位子 (MOP) を用いて合成した二重らせん分子が、溶媒の極性によってらせん反転することをまず見出すとともに、MOP とアキラル配位子との交換反応を介して、互いに鏡像関係にある左右の二重らせん分子を、一方の光学活性配位子 MOP を用いて不斉選択的に合成することに初めて成功した。これは、「らせん誘起と記憶」の概念を溶媒によってらせん反転する二重らせんに適用し、記憶に成功した例とも言える。さらに、不斉合成して得た銅との錯体が、不斉シクロプロパン化反応の優れた不斉触媒となりうることを見出した。これは、触媒活性のある初めての合成二重らせんでもあり、今後、シーケンスを制御することにより、情報機能を有する人工二重らせんへと展開可能でもあり、究極の人工 DNA 型超分子の実現を予感させる成果であると言える。



5) 相補的二重らせん形成を介したオリゴマーの鎖長及びシーケンス (配列) 認識の実現

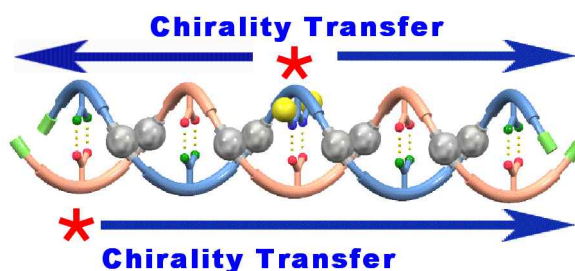
DNA が有する究極の機能は、自己複製 (copy) にあると言える。その実現は、現代の化学の力を持ってしても極めて困難であり、いまだかつて成功例は無いと言える。複製 (copy) を可能にするシステムの構築には、天然の DNA と同等もしくは、それを凌駕する相補的二重鎖形成システムの構築が必要不可欠である。本グループで開発に成功した、アミジン-カルボン酸塩橋反応は、目標とする複製を具現化するための構造モチーフになりうることを期待できる。本目的達成のために、長さ及び配列の異なる種々のアミジン-カルボン酸オリゴマーを合成し

たところ、DNA 同様の完璧な鎖長及び配列認識を達成した。本研究成果は、DNA の複製原理を明確に意図した人工コドンの最初の例となるだけでなく、DNA 類似の情報機能を有する人工二重らせんの初めての例を提供するものでもある。人工系での複製 (copy) 実現への大きな第一歩であると言える。



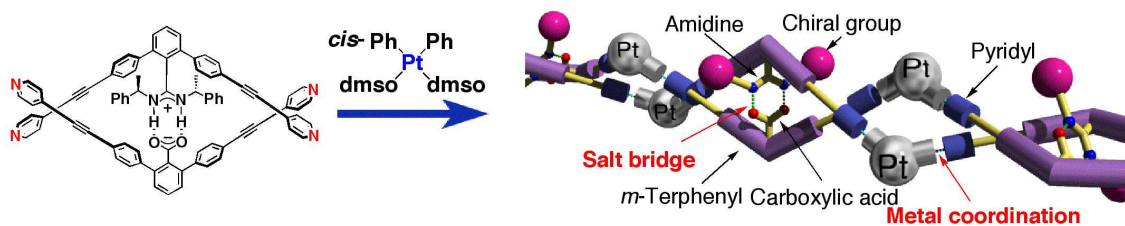
鎖長及びシーケンスの完全識別 (人工DNA型二重らせん)

6) キラル／アキラルアミジンからなる二重らせんオリゴマー上での不斉増幅の実現

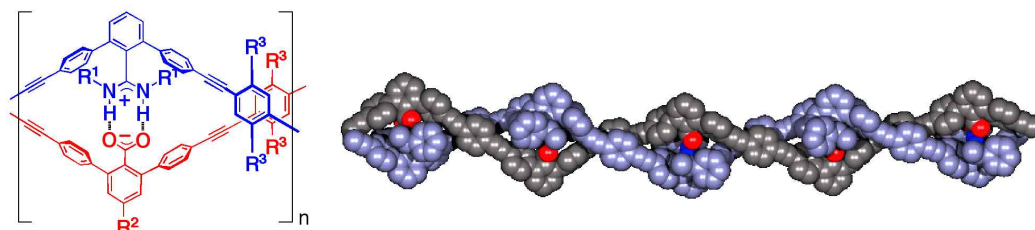


7) DNA—類似の相補的二重らせん高分子の合成とらせん構造の直接観察

世界に先駆けて、らせんの向きをも制御した、相補的超分子メタロ二重らせんポリマーや有機二重らせんポリマーの合成に成功した。特に、相補的有機二重らせんポリマーには、DNA と同様の明確な融点が存在し、熱や酸—塩基による二重らせんの解離—会合の制御を初めて達成した。DNA に限りなく近い特徴 (相補的二重鎖、光学活性) と物性 (融点の存在) を兼ね備えた人工 DNA であると言える。また、動的粘弾性測定の結果より、二重らせんポリマーの強度が著しく増大していることも見出ししており、本研究成果は、二重らせん型高分子が、既存の高分子材料を凌ぐ革新的な材料となりうる可能性を示唆している。

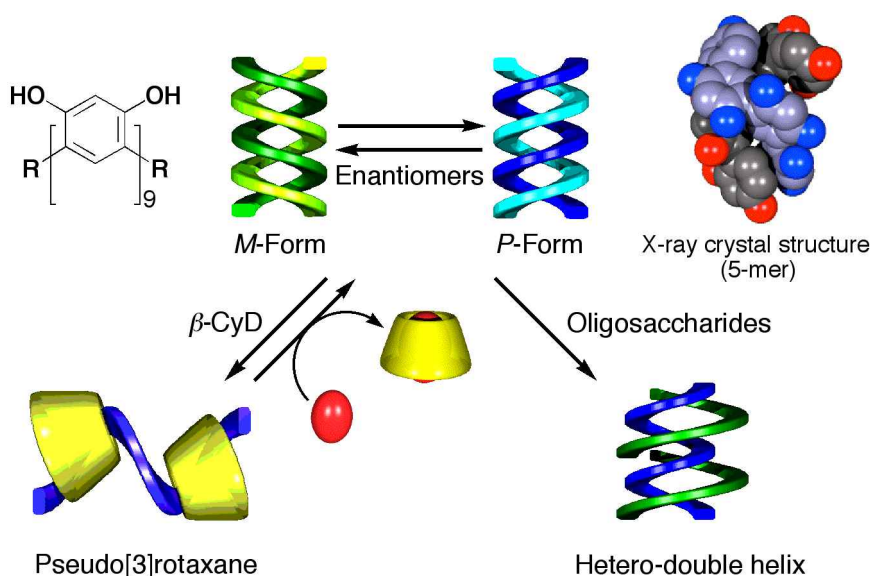


相補的超分子メタロ二重らせんポリマー



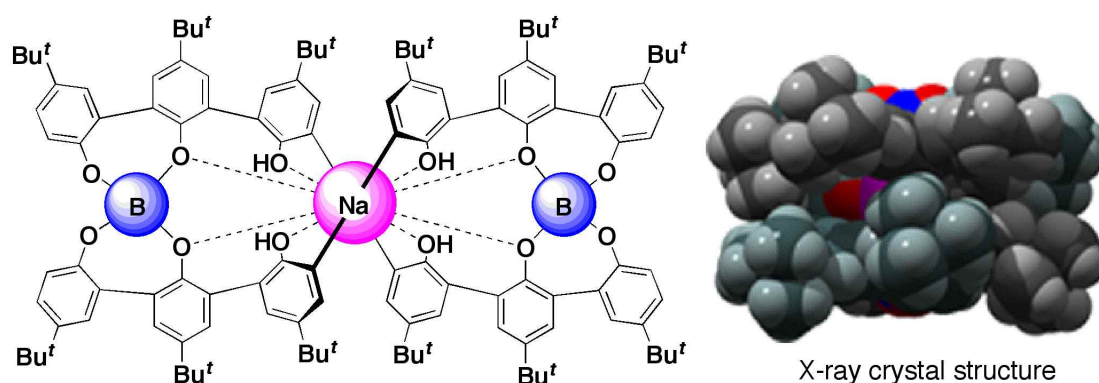
相補的ヘテロ有機二重らせんポリマー

- オリゴ-*m*-フェニレンを基本骨格に用いて、最もシンプルなユニット構造からなる水溶性の人工二重らせんオリゴマーの合成に成功した。末端に光学活性部位を導入することにより、巻き方向を一方向に偏らせることも可能であった。構造は、NMR, MS, CD および単結晶X線構造解析により決定した。さらに、環状のオリゴ糖である β -または γ -シクロデキストリンとはロタキサン構造を、直鎖オリゴ糖とは、オリゴ糖特異的にヘテロ二重らせんを形成することを見出した。完全水中でのオリゴ糖の認識は極めて困難とされ、これまで報告例は無かった。本研究成果は、水中で機能する二重らせんの初めての例を提供しただけでなく、水中でのオリゴ糖鎖の認識が、単純なオリゴフェノール類似の二重らせんオリゴマーを用いて達成できた点で意義深い。また、シクロデキストリンへの包接能のあるアダマンタンを用いることにより、二重らせんの形成／解離を超分子的に制御することも可能であった。



水中で二重らせんを形成するオリゴレゾルシノールオリゴマーと
水中での糖鎖認識への応用

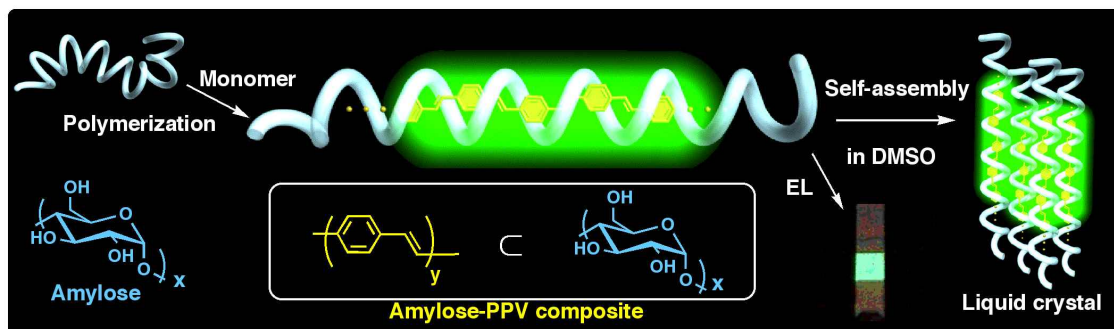
また、オルト位で連結したオリゴフェノールと NaBH_4 との反応により、両末端のビフェノールユニットがスピロボレート構造で連結された二本鎖ヘリケートが生成することを見出した。光学活性なアンモニウム塩による光学分割により、純粋にらせんのキラリティーだけからなる光学活性ヘリケートの両エナンチオマーを得ることに成功した。ヘリケートの合成例は膨大な数に上るが、シンプルなオリゴフェノール鎖と典型元素であるホウ素から安定かつ光学活性なヘリケートが得られることはこれまで予想もされておらず、今後、汎用性の高いヘリケート構築のための有用な構造モチーフになるものと期待される。



フェノールを基本骨格とする新規スピロボレートヘリケートの合成と光学分割

●天然のらせん高分子であるアミロース存在下、ポリパラフェニレンビニレン（PPV）を合成することにより、水溶性の共役高分子を簡便に得る手法の開発に成功した。PPV は絶縁体として

機能するアミロスのらせん空孔内に包接され、剛直な内包 PPV によるユニークな液晶性を示すとともに、電界発光素子 (EL) として用いると、明確な緑色の EL 発光を示すことを見出した。すなわち、安価な材料から極めて簡便な方法で液晶性の EL 発光材料の開発に成功した。



3-2 らせん誘起・記憶ユニット（八島栄次プロジェクトリーダー）

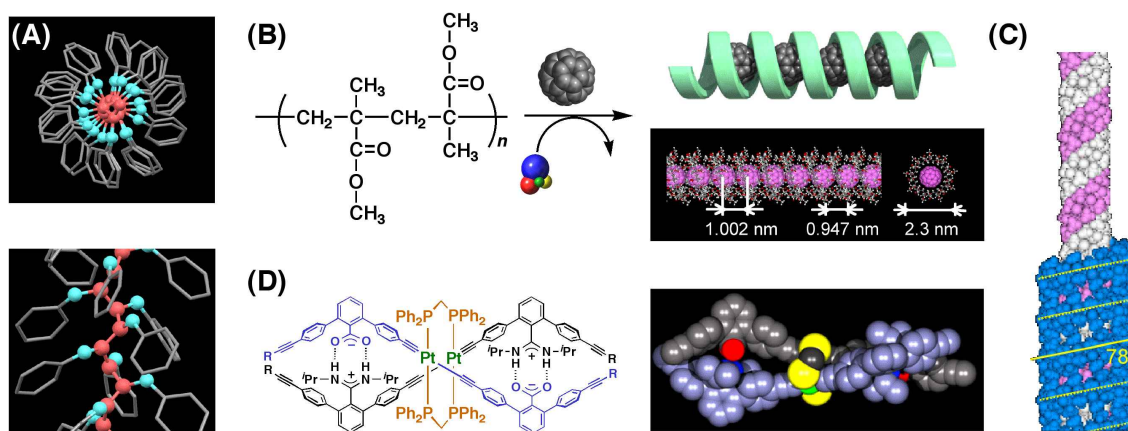
本ユニットでは、プロジェクト発足の鍵となる研究成果である「ポリフェニルアセチレン誘導体へのらせん誘起と記憶」の概念の一般化と拡張、さらに、誘起・記憶したらせん高分子を鋳型に用いた機能性化合物群のらせん状配列制御の実現を目指し、以下に示す研究成果を得た。

1) 「らせん誘起と記憶」の概念の一般化

これまでの通説を覆し、静的（安定）らせん高分子であると信じられてきたポリイソシアニドが動的ならせん高分子であることを実証しただけでなく、光学活性アミンとの相互作用を介して、水中でのらせん誘起と記憶に成功した。アミン等の低分子の介添が必要であったポリフェニルアセチレン誘導体への「らせん誘起と記憶」とは大きく異なり、ポリフェニルイソシアニドでは、アミン等の低分子の介添がなくても、誘起されたらせん構造は記憶として保持された。この特徴を最大限に活用することにより、らせん構造を保持したまま、様々の機能性化合物群を側鎖に導入し、らせん状に配列制御することにも成功した。

両ポリマーが濃厚溶液中で液晶性を示すことを利用して調製した配向フィルムのX線構造解析及び各種分光学的手法による詳細な検討の結果、両ポリマーのらせん構造を初めて決定するとともに、この「記憶力」の違いを分子レベルで解明することに成功した。すなわち、ポリフェニルアセチレンへの「らせん誘起と記憶」が主鎖のコンホメーション異性化に起因しているのに対し、ポリフェニルイソシアニドのらせん記憶が主鎖のイミノメチレン部位の *syn-anti* 異性化を伴うコンフィギュレーション変化に基づくものであることを実証した。本研究成果は、バイオらせん構築・情報グループの卓越したX線構造解析技術の賜物であり、さらなる記憶力を有するらせんポリマーを創製するための指針になるだけでなく、普遍的な「らせんの本質」を理解する上でも大いに役立つと考えられる。

さらなる「らせん誘起と記憶」の概念の一般化を目指し、鋭意検討を行った結果、汎用性高分子である st-PMMA へのらせん誘起と記憶に成功するとともに、st-PMMA のらせん空孔内にフラーレンや it-PMMA が包接され、結晶状の光学活性フラーレン包接錯体やステレオコンプレックスが生成することを見出した。本発見は、柔軟かつアキラルな汎用高分子から、光学活性ならせんを誘起しうることを明確に示した初めての例であるだけでなく、一方向巻きに偏った PMMA のらせんキラリティーを後から不斉合成できる（記憶できる）ことを明白に示した初めての例でもあり、C₆₀ の包接と併せて、汎用高分子のらせん制御に基づく高機能化の可能性を開いた画期的な研究成果であると言える。



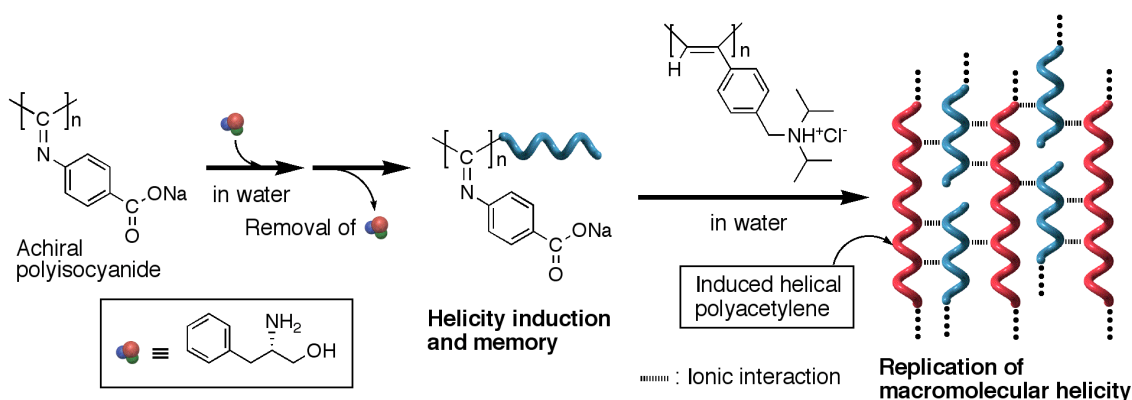
「らせん誘起と記憶」の概念を適用して合成した一連の光学活性らせん物質：ポリイソシアニド (A: X線構造解析)、C₆₀ を包接した st-PMMA (B)、it- and st-PMMA ステレオコンプレックス (C)、相補的二重らせんオリゴマー (D)

高分子だけでなく、超分子への二重らせん構造の誘起と記憶も可能である。アキラルなアミンとカルボン酸からなる相補的超分子二重鎖を「らせん誘起と記憶」の概念を用いて不斉選択的に合成（記憶）し、さらに、このようにして得た光学活性二重らせん分子と銅との錯体を用いた触媒的不斉合成にも成功している。

「らせん誘起と記憶」の概念は、高分子だけでなくあらゆる物質群へ適用可能な普遍的な概念である可能性の強いことが、本プロジェクトを通して実証できたと考える。

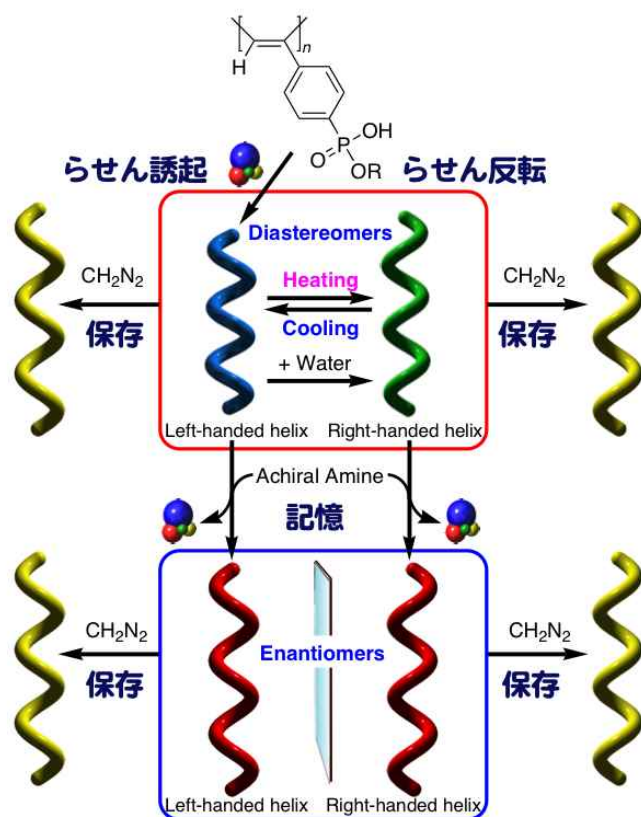
2) らせん構造の複製

らせん構造を記憶したアニオン性のポリイソシアニドを逆の電荷を有する光学不活性なカチオン性のポリフェニルアセチレンと相互作用させることにより、らせん情報の高分子間での伝達、すなわち、「らせん構造の複製」に初めて成功した。



3) 「らせん誘起と記憶」の概念のさらなる拡張

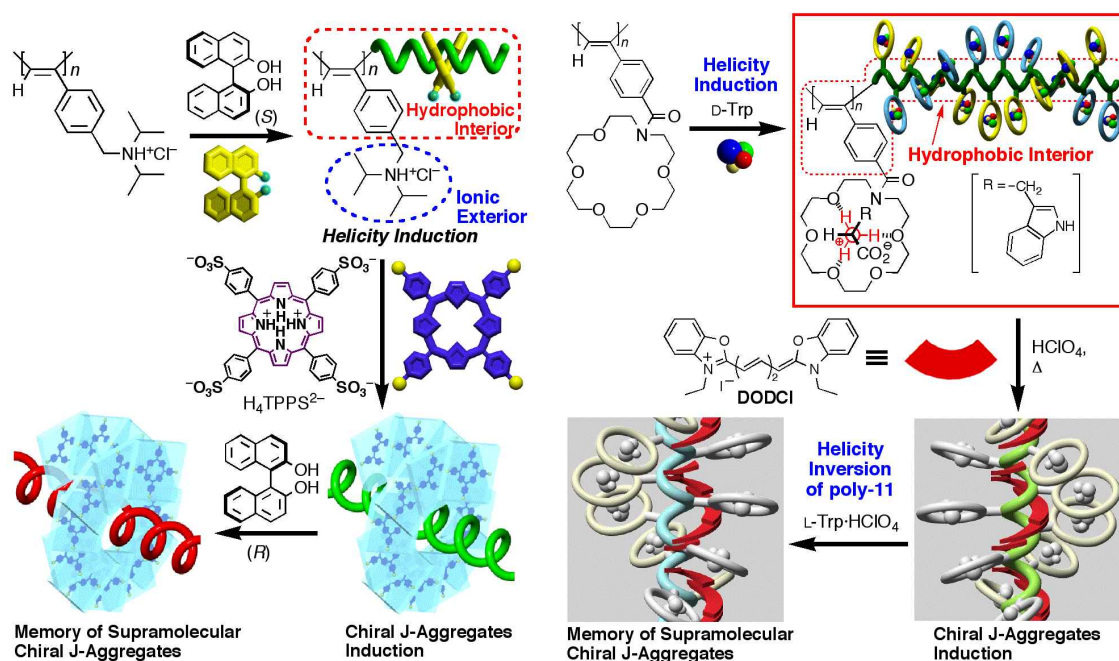
「らせん誘起と記憶」の概念を温度や溶媒によってらせん反転するポリフェニルアセチレンに適用することにより、互いに鏡像関係にある左右のらせん高分子を一方の光学活性アミンを用いて記憶（不斉合成）することに成功するとともに、誘起・記憶した左右両方向のポリフェニルアセチレンのらせん構造を側鎖の不斉選択エステル化を介して、「保存」することにも成功した。すなわち、動的らせん高分子の特徴を最大限に活用することにより、低分子では実現不可能な「らせん誘起・らせん反転・記憶・保存」を達成した。



動的らせん高分子への「らせん誘起」と温度、溶媒による「らせん反転」を利用した左右両方向のらせん構造の「記憶」と「保存」

4) 動的らせん高分子からなる新規水溶性高分子ホストの開発

水溶性のポリフェニルアセチレンが様々な疎水性光学活性低分子を水中で分子内に包接可能なナノ空間を有し、さらに、誘起したらせん状ポリフェニルアセチレンを鋳型に用いることにより、アキラルなポルフィリンやシアニン色素をらせん軸に添ってポリマーの外側および内部の疎水場にらせん状に配列制御させることに成功するとともに、その超分子キラリティーを記憶させることに成功した。



3-3 らせん機能開発グループ（熊木治郎グループリーダー）

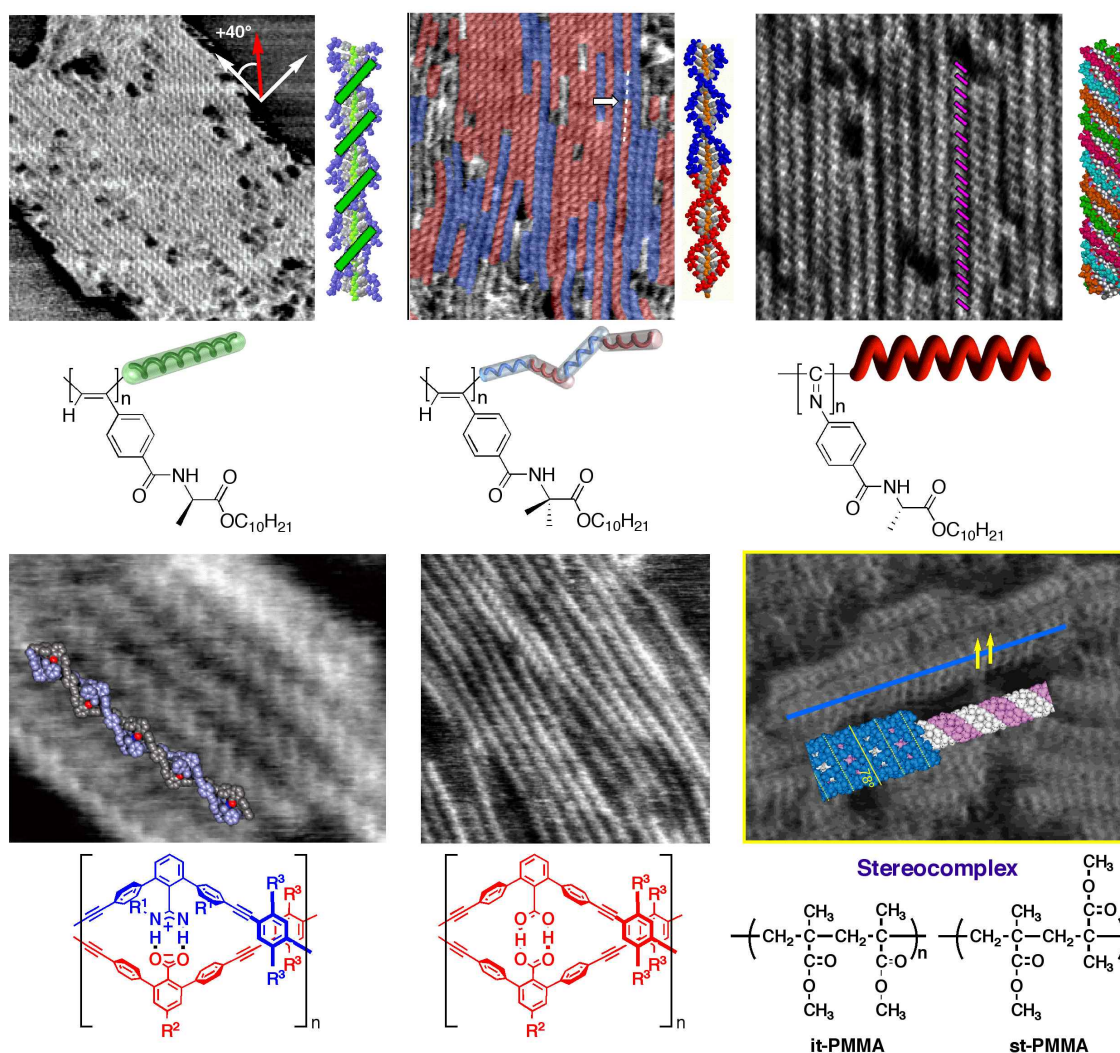
らせん構造及びその向きの決定は、らせん高分子研究にとって、最も基本的かつ最重要課題であるが、これを可能にする方法はなかった。DNA のような巨大らせん分子ですら、そのらせんの向きやピッチを顕微鏡で直接決定することは現時点でも容易ではなく、本プロジェクトでもものに扱う人工らせん高分子については、その実現は極めて困難と予想された。しかし、本グループの卓越した AFM 観測技術と創意工夫により、多くの人工らせん高分子のらせん構造を AFM で直接観察し、その向きやピッチ、らせんの偏りまでも世界に先駆けて直接決定することに成功した。また、産業界と密接にかかわる汎用性高分子である立体規則性 PMMA にも着目し、it-PMMA や st-PMMA からなる多彩ならせん構造の構築とその偏りの制御、構造決定にも成功した。

1) らせん高分子のらせん構造の可視化：らせん構造決定法の開発

らせん構造の顕微鏡による可視化は、世界中で精力的に研究されてきたが、成功例はなかった。これは、基板上に吸着した不規則な孤立高分子鎖の観察に主眼が置かれてきたからと推測

される。本グループは、側鎖にアミノ酸残基を有する一方向巻きのヘリカルポリフェニルアセチレン誘導体が、有機溶媒の飽和雰囲気下、固体基板上で2次元結晶状に自己組織化し、らせん分子のパッキングやらせんのピッチ・向きを、AFMを用いて直接観察することに世界に先駆けて成功した。AFMで求めた分子間の距離やらせんのピッチは、対応するらせんポリマーの配向フィルムのX線回折から求めた値と良く一致した。すなわち、合成らせん高分子を2次元状に規則的に配列させることにより、AFMによる高倍観察が可能となり、らせんピッチや向きを直接決定することが初めて可能となった。

らせん高分子の2次元結晶化を利用したらせん構造のAFMによる可視化の技術は、その後、多重らせんを含む多様な超構造らせんの直接観察に極めて有効であることが見出され、溶媒の極性によりらせん反転する動的らせん高分子の直接観測を可能にした。また、本手法を同様の側鎖を有するらせん状ポリフェニルイソシアニドやアキラルな側鎖を有する光学不活性ポリフェニルアセチレン誘導体に適用することにより、これまで明らかでなかったポリフェニルイソシアニドのらせん構造やポリフェニルアセチレンのらせん反転そのものをAFMを用いて直接観察し、初めて決定及び実証することにも成功した。さらに、本手法を用いて、これまで未解決の課題であったPMMAステレオコンプレックスのらせん構造や新規に合成した相補的二重らせん高分子のらせん構造等をAFMを用いて直接決定することにも成功した。

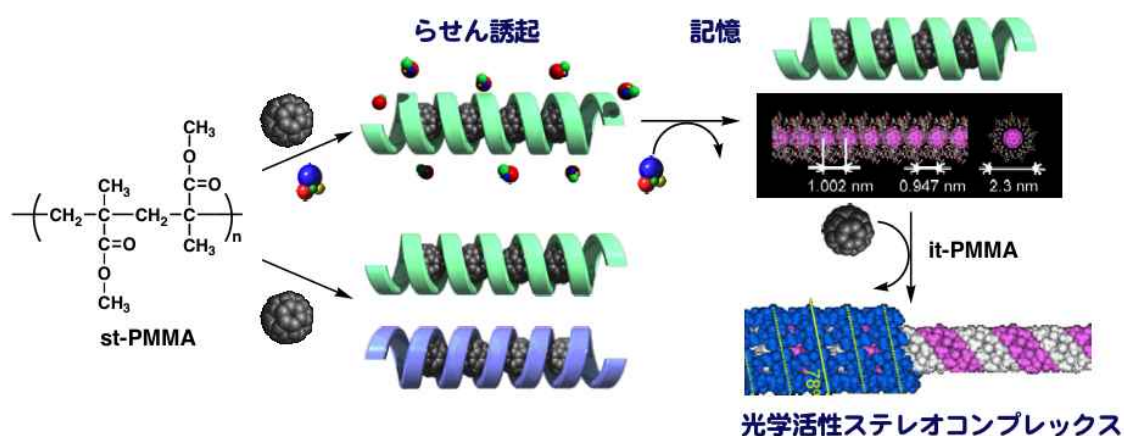


AFM によるらせん構造の直接観察に成功したらせん高分子の構造と AFM 像：

上段右には、X線構造解析をもとにして決定したらせん構造も合わせて示す

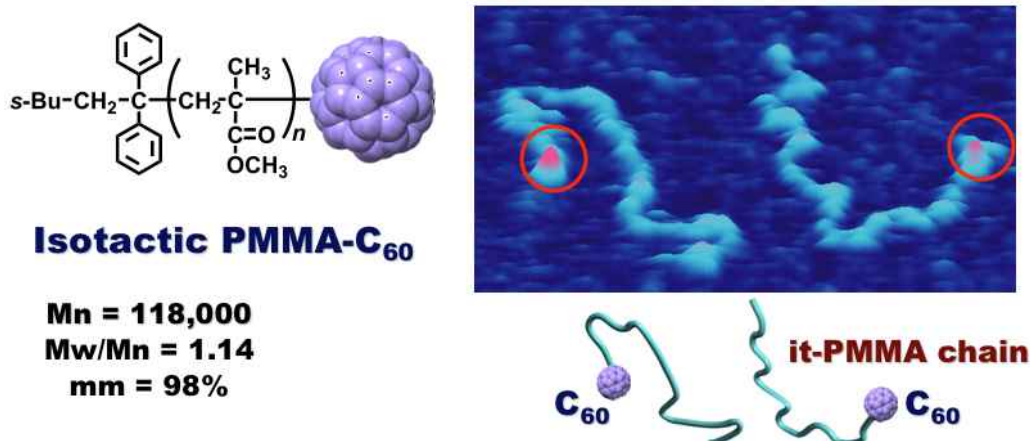
2) PMMA を用いた超構造らせんの創製

汎用性高分子である st-PMMA に、光学活性アルコール存在下、一方向巻きのらせんが誘起され、光学活性アルコールを完全に除去後もらせんはほどけず、らせん構造を保持したまま、st-PMMA のらせん空孔内にフラーレン (C_{60} 、 C_{70} 、 C_{84}) や it-PMMA が包接され、結晶状の光学活性フラーレン包接錯体やステレオコンプレックスが生成することを見出した。本発見は、柔軟かつアキラルな汎用高分子から、光学活性ならせんを誘起しうることを見出した初めての例であるだけでなく、一方向巻きに偏った PMMA のらせんキラリティーを後から記憶できるとともに、光学活性ステレオコンプレックスがこのような簡便な手法で容易に合成しうることを示した初めての例でもある。様々のフラーレンの包接と併せて、汎用高分子のらせん制御に基づく高機能化・キラル高分子材料への応用の可能性を開拓した研究成果であるとする。



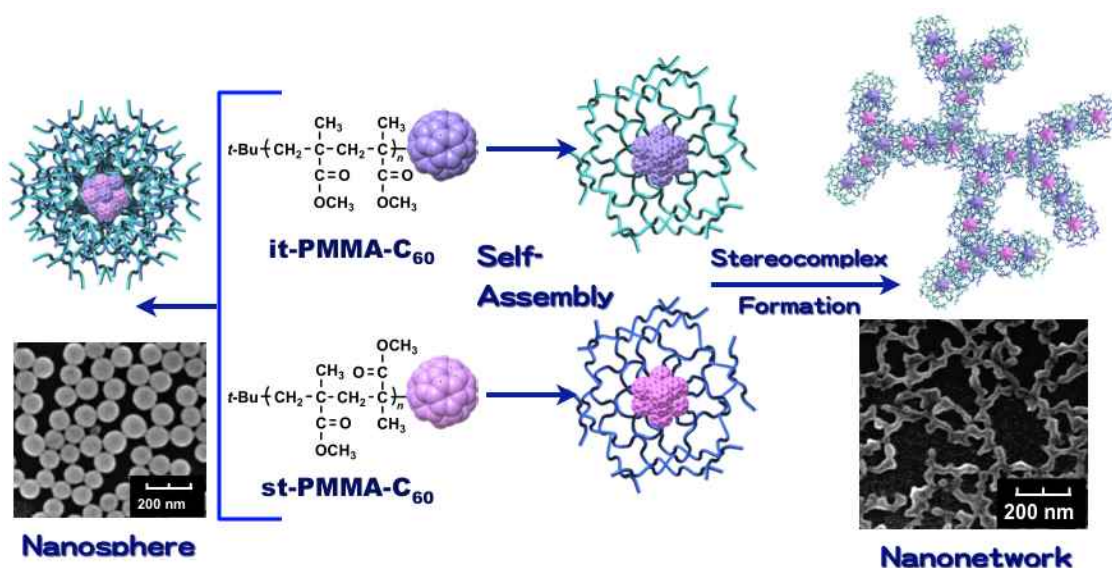
st-PMMA への「らせん誘起と記憶」による光学活性フラレン包接錯体と
ステレオコンプレックスの創製

3) 末端に [60] フラーレンを有する立体規則性 PMMA の合成と AFM による 1 分子観察



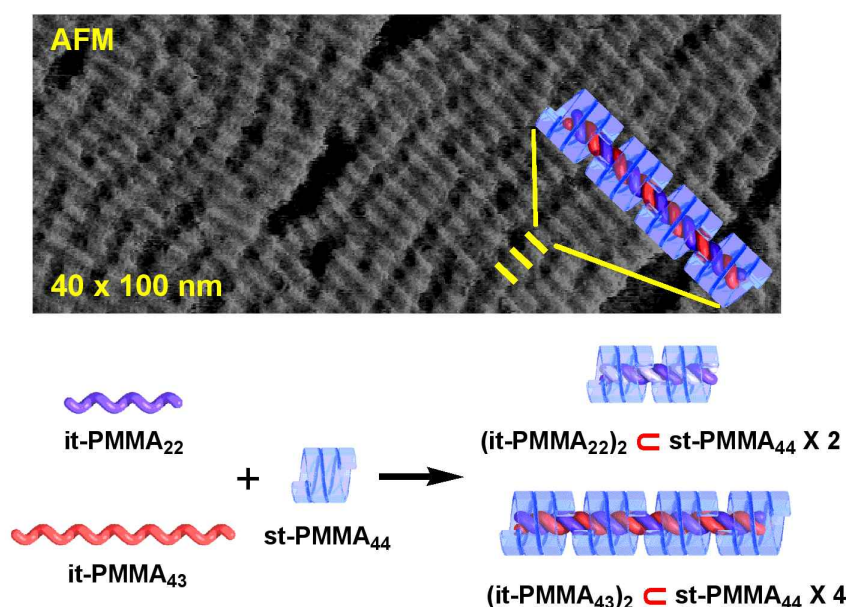
4) 末端に [60] フラーレンを有する立体規則性 PMMA からなるフラレン含有ナノ構造体の構築

it-及び st-PMMA 鎖のステレオコンプレックス形成能とフラレンの自己会合能を巧みに組み合わせるにより、従来の手法では合成困難な、耐熱性に優れたフラレン含有 PMMA ナノ粒子やナノネットワークポリマーの構築に成功した。



5) ステレオコンプレックス形成時のトポロジカル的分子量認識 (Molecular Sorting) の発見

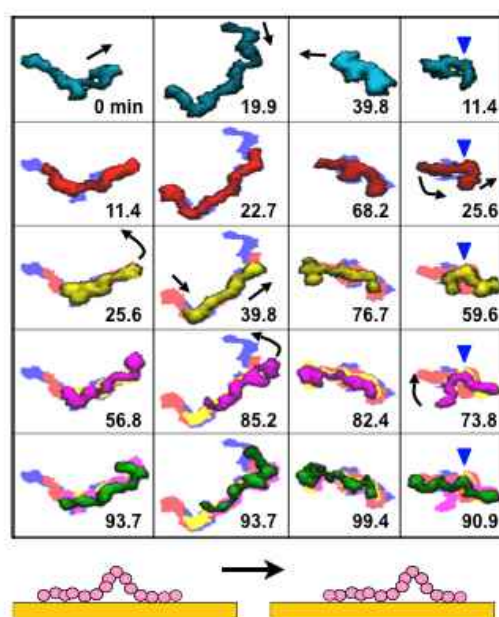
ユニフォーム it-及び st-PMMA を用いてステレオコンプレックスの構造及びユニフォームポリマーの分子量、分子量分布の影響について詳細な検討を行ったところ、ステレオコンプレックスが、多分子からなる不規則な会合体を形成するのではなく、もとのポリマーの分子量に応じた明確で離散的な超分子構造を形成し、その構造は、it-PMMA の二重らせんが st-PMMA の一重らせんに包接された三重らせん構造であることを強く支持した。さらに、包接錯体の関係にある it-PMMA と st-PMMA では、長さの長い方の成分がステレオコンプレックス全体の長さを決め、短い方の成分は、その複数個が足りない部分を補うようにして三重らせんを形成することを AFM を用いた高分解能観察により実証した。



また、分子量の異なる2種類の it-PMMA を用いた実験より、it-PMMA 鎖は同じ分子量同士が選択的に二重らせんを形成し（“Molecular Sorting”）、その外側に st-PMMA が巻きついて三重らせんステレオコンプレックスを形成することを見出した。本研究成果は、DNA に見られるようなモノマー／モノマー間に相補的な強い水素結合が存在しなくても、it-PMMA が形成する二重らせん構造そのものにトポロジカルな分子量認識の機能があることを初めて明確に示したものである。すなわち、汎用高分子からなるらせんが、実に多彩な動的挙動と精緻な分子認識能を有することが明らかになった。

6) 合成高分子単分子鎖の基板上での reptation 運動（Molecular Dance）の観察

it-PMMA の単分子鎖を LB 法を用いてマイカ基板に移しとり、高湿度下、AFM を用いて直接観察した結果、it-PMMA 単分子鎖が分子の長軸方向にへびのように活発に運動する様子（reptation 的運動）を初めて明確に観察することに成功した。本研究成果は、実用的にも重要な高分子の関与する表面現象（濡れ、接着、摩擦等）の解明と理解に役立つだけでなく、高分子の動的な特性を活用したナノマテリアルの創出にも繋がると期待される。



3-4 バイオらせん構築・情報グループ（大越研人グループリーダー）

●研究背景に記述のごとく、人工らせん高分子の歴史は古く、1970 年代までさかのぼる。この間、らせん構造に基づくと考えられる光学活性を示す数多くの「安定（静的）」ならせん高分子や「動的」ならせん高分子が合成されてきた。らせん高分子研究にとって、らせん構造及びその向きの決定は、重合機構や機能発現の分子レベルでの理解を深める上で最も重要と位置づけられる。しかし、これまで合成されてきた多くのらせん高分子のらせん構造は、現時点でも明らかになっていない。単結晶を得ることが事実上不可能な高分子の場合、X線回折を用いた構造決定は極めて困難と予想され、新たな発想に基づく新規な構造決定手法の開発が強く望まれていた。

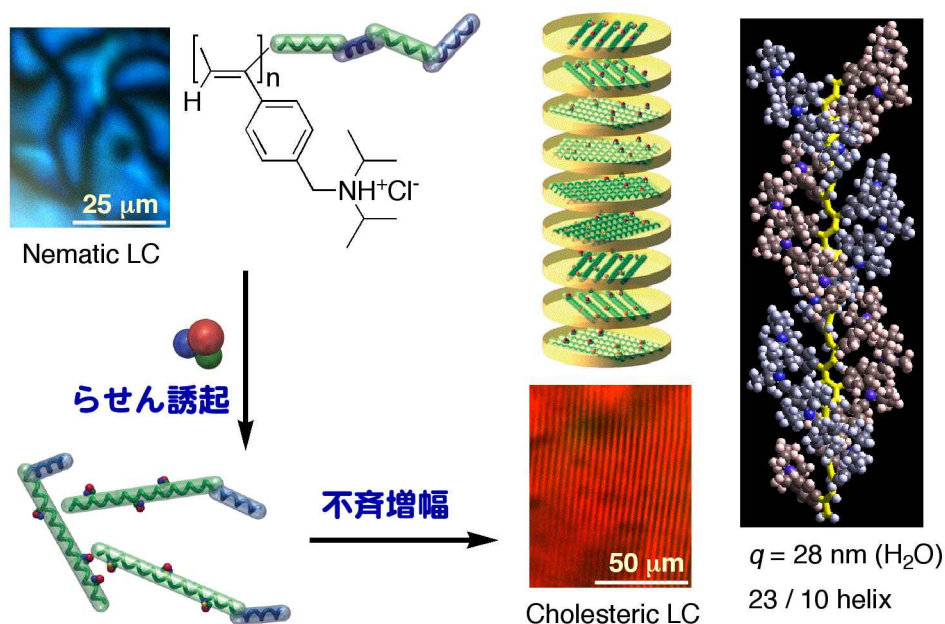
本グループでは、高分子液晶と高分子固体・溶液物性に対する豊富な知識と経験、卓越したX線構造解析技術を駆使して、これまで明らかでなかった多くのらせん高分子のらせん構造の決定や剛直性の実証に成功するとともに、生体構造をモチーフに剛直棒状で電場や磁場に対する応答性を有する液晶性らせん高分子（ポリアセチレン、ポリイソシアニド等）を新たに設計・合成し、

それらの液晶形成能を利用して調整した配向フィルムの X 線構造解析と基板上での 2 次元結晶の高分解能 AFM 観察（らせん機能開発グループ）を組み合わせた独自に開発した手法により、らせんピッチやらせんの向きを含むらせん構造を分子レベルで解明することにも成功した。

また、精密重合法を駆使して、高分子の長さとその分布、らせんの巻き方向やピッチ等、考えられうるすべての 1 次及び 2 次構造を完璧に制御した、究極のらせん高分子の合成と生成らせん高分子の自己組織化に基づくスメクチック相の発現、10—20 nm の長周期性を有する超構造らせん組織体の構築にも成功した。すなわち、分子の形状や分子量、分子量分布等を精密に制御した剛直分子を合成することにより、特殊な分子間相互作用が無くても、異方性を有する剛直な構造体が空間を埋め尽くすことによって、多彩な超構造を構築できる可能性を実証した。

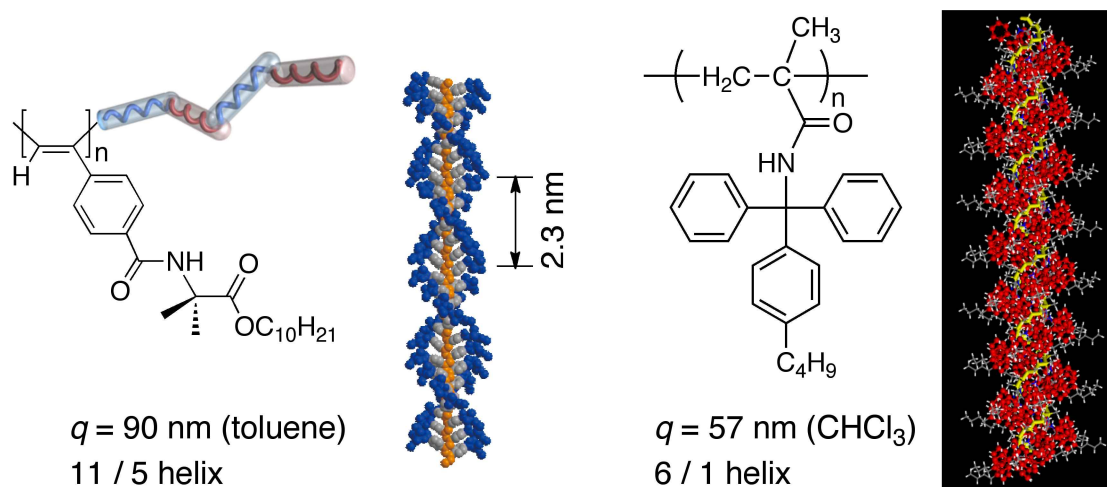
1) 人工らせん高分子の液晶相発現と液晶形成能を利用したらせん構造の決定

水溶性のポリフェニルアセチレン誘導体が、持続長 26-28 nm の剛直な主鎖を有し、人工らせん高分子としては初めて水溶液中で剛直主鎖型液晶（ネマチック相）を形成するとともに、微量の光学活性体存在下、一方向巻きのらせん構造形成にもとづくコレステリック液晶相へと転移することを見出した。液晶中では、希薄溶液に較べ顕著な不斉増幅が発現し、らせんの偏りがさらに増幅することも見出している。液晶形成能を利用して調製したらせん誘起前後の配向フィルムの X 線構造解析の結果、いずれのポリフェニルアセチレンのらせん構造も、23 残基で 10 回転する 23/10 らせん構造であることが明らかとなった。すなわち、ポリアセチレン誘導体の主鎖構造を、X 線回折実験により初めて直接決定することに成功するとともに、光学不活性なポリフェニルアセチレンが、左右のらせんの等量混合物からなる、動的ならせんであることを初めて実験的に明確に示すことにも成功した。



同様の手法を側鎖にアキラルなアミノ酸由来の置換基を有するポリフェニルアセチレンに適用し、このポリマーが 90 nm にも及ぶ非常に剛直な主鎖骨格を有する動的 11/5 らせん高分子であることを明らかにした。

また、これまで未解決の課題であった、かさ高いトリフェニルメチル残基を側鎖に有するポリメタクリルアミドの構造決定にも適用し、このポリマーが持続長 57 nm の剛直な主鎖を有すること及びX線構造解析より、6/1 らせんに近いらせん構造であることも明らかにした。すなわち、トリフェニルメチル残基を側鎖に有するらせん状ビニルポリマーとしては初めて、その剛直性の実証と主鎖構造の決定に成功した。

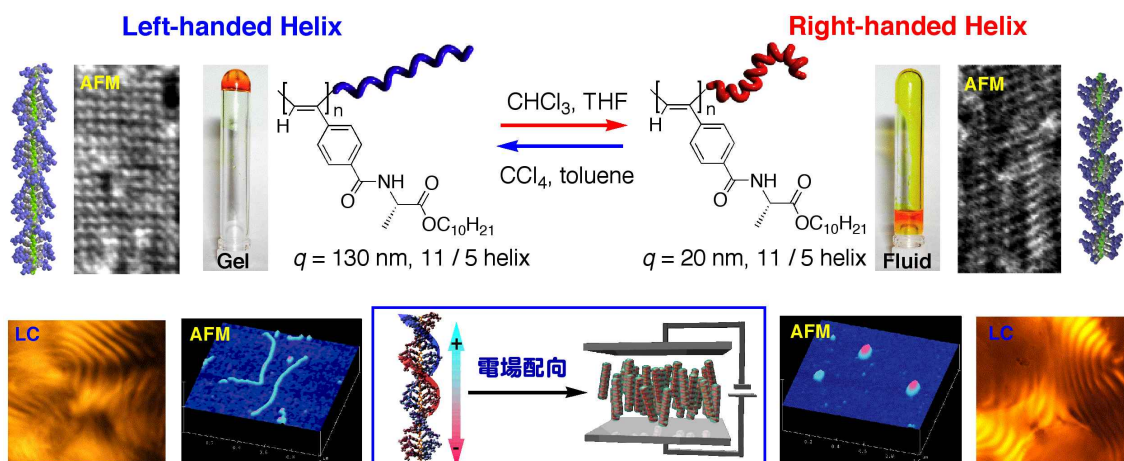


2) 生体構造をモチーフに設計・合成した剛直棒状のらせん状ポリアセチレンが示す液晶相の

発現、らせん反転を伴う剛直性の著しい変化と高電場による配向制御

光学活性なアミノ酸からなる側鎖を導入したポリフェニルアセチレンが、一方向巻きに偏ったらせん構造を形成し、剛直主鎖型コレステリック液晶を有機溶媒中で発現することを見出した。また、主鎖のらせん構造が、有機溶媒の種類や極性の違いによって反転し、それに伴い、ポリマーの剛直性の指標となる持続長も 130 nm から 19 nm へと著しく変化し、ポリマー溶液の形態もゲルから流動液体へと大きく変わることを見出した。ベンゼン等の非極性溶媒中での持続長 (130 nm) は、これまで報告されている人工らせん高分子の持続長としては最長の値である。ポリマーの剛直性は、溶媒中での隣接側鎖上のアミド基間の水素結合の「ON—OFF」に由来し、それに伴い主鎖のらせん構造が反転することを IR、CD スペクトル及び AFM によるらせん構造の直接観察より明らかにした。高分解能 AFM 及び液晶形成能を利用して調整した左右のらせん配向フィルムの X 線構造解析より、それぞれのらせん構造、らせんの向き及びピッチ等を決定することに成功した。

また、非極性溶媒中で形成する隣接アミド基間の強い水素結合ネットワークにより、ポリマーのらせん軸方向には巨大なダイポールモーメントが集積し、その結果、高電界中でポリマー主鎖のらせん軸が電界方向に高度に配向することを見出した。すなわち、電場や磁場を用いてポリマー鎖を任意の方向に高度に配列制御させることに成功した。本研究成果は、液晶性棒状らせん高分子を応用展開する上での格好の素材になると考えられる。

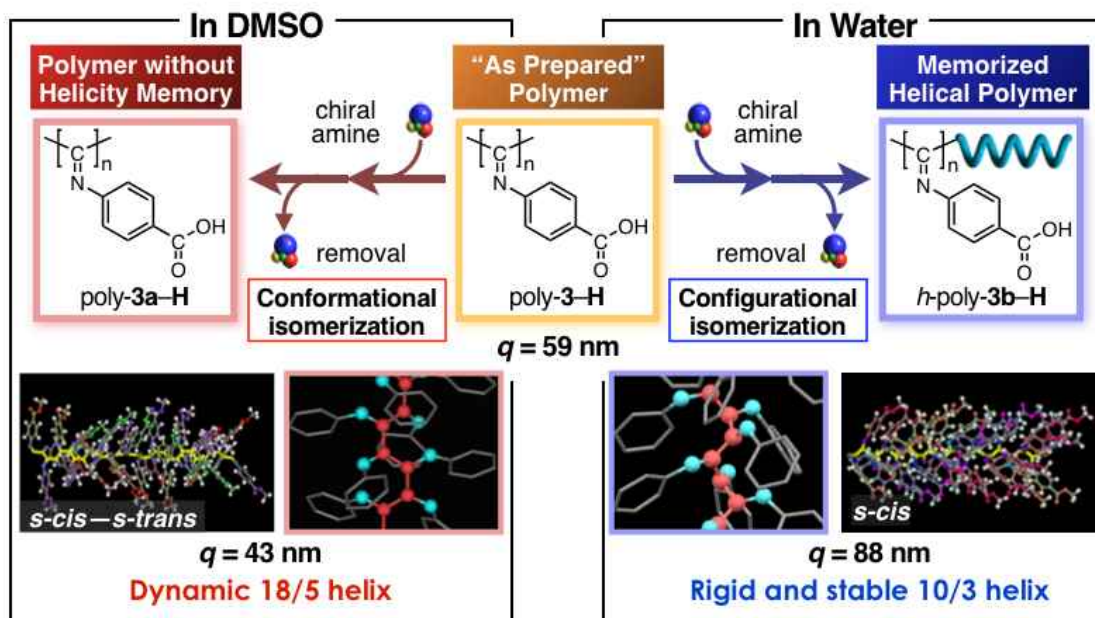


3) ポリフェニルイソシアニドへのらせん誘起と記憶の機構解明

ポリ(4-カルボキシフェニルイソシアニド) (poly-3-H) は、光学活性アミン存在下、DMSO 中や水中で一方向巻きに偏ったらせん構造を形成し、ポリマー主鎖のイミノメチレン領域に強い誘起円二色性を示す。しかし、光学活性アミンを完全に除去後、水中で誘起されたらせん構造は記憶として保持されるのに対し (*h*-poly-3b-H)、DMSO 中で誘起されたらせん構造 (poly-3a-H) は消失する。これら用いる溶媒の違いによるらせん誘起と記憶の著しい相違の

理由は、不明であったが、NMR、IR、UV-vis、CD、VCD 等の各種スペクトルやX線回折測定、光散乱検出器（MALS）を用いた SEC 測定ならびに DFT 計算を駆使したモデルポリマーの構造最適化等の詳細な検討により、その分子レベルでの機構解明に成功した。すなわち、らせん構造の誘起の過程で、ポリマー主鎖のイミノメチレンが *syn*—*anti* 異性化に伴う大きな構造変化を引き起こし、水中では、88 nm の持続長を有する極めて剛直かつ安定（「静的」）な *s-cis*—10/3 らせんが選択的に形成されるのに対し、DMSO 中では、持続長が 43 nm と相対的に柔軟かつ「動的」な *s-cis*—*s-trans*—18/5 らせんが優先的に形成され、このような本質的ならせん構造の違いが、らせん誘起後の記憶の有無に大きな影響を及ぼすことが分かった。また、DFT 計算に基づく VCD の実験値と計算値との比較により、ポリフェニルイソシアニドのらせんの向きを初めて決定することにも成功している。得られた結果は、次項で述べる AFM を用いて決定したらせんの向きと一致した。

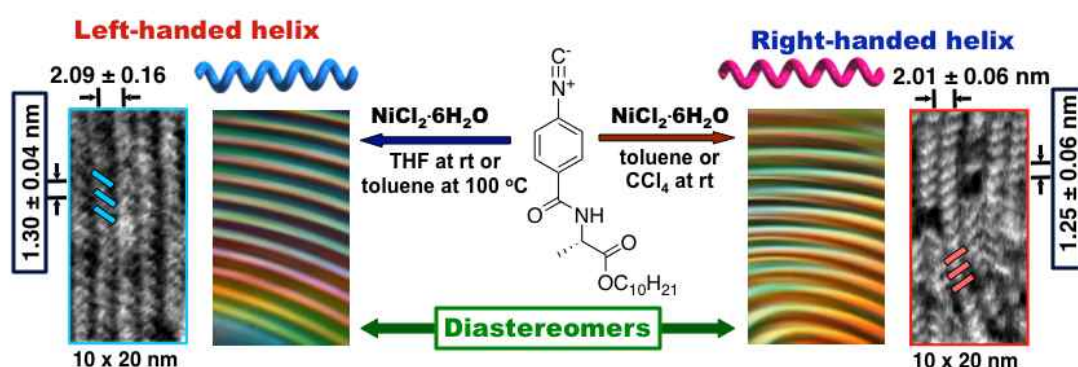
以上、これまで明らかでなかったポリイソシアニド誘導体のらせん構造を、配向フィルムのX線構造解析によって初めて直接決定することに成功するとともに、らせん誘起と記憶の機構を主鎖のダイナミックな構造変化に基づくものであることを実験・計算の両面から実証することに成功した。本研究により、人工らせん高分子の普遍的な「らせんの本質」の一端が解明されたと言えるとともに、今後、さらなる記憶力を有するらせんポリマーの合目的的な設計と合成が可能になると期待される。



4) 光学活性フェニルイソシアニドのらせん選択重合

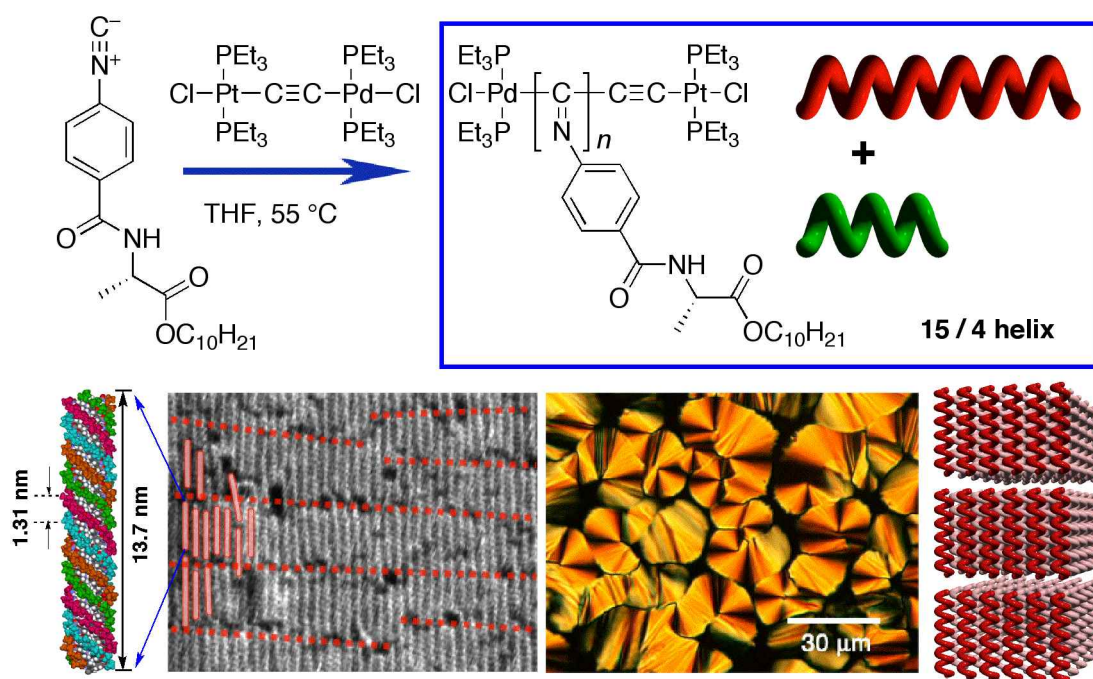
研究背景に記述のごとく、光学活性らせんポリマーは、光学活性なモノマーの重合やかさ高いアキラルモノマーのらせん選択重合によって合成されてきた。しかし、ポリイソシアニドや

ポリメタクリル酸エステルに代表されるように、「静的」らせんポリマーのらせん構造を単一の光学活性体の重合によって作り分けることはこれまで不可能と考えられてきた。この常識を覆し、単一の光学活性モノマーのアキラルな触媒による重合により、本来静的ならせん構造であると考えられてきたポリイソシアニドのらせんの向きを、重合溶媒や重合温度により自在に作り分けることに成功した。生成ポリマーは、濃厚溶液中で互いに逆巻きの超構造らせんに由来するコレステリック液晶を示した。CD を用いた間接的な方法ではなく、X線構造解析と組み合わせた高分解能 AFM によるらせん構造の直接観察により、疑問の余地無くらせんの向きやピッチを決定できたことは意義深い。



5) 究極のらせん高分子の精密合成と長周期らせん構造体の構築

精密重合法を駆使して、高分子の長さとその分布、らせんの巻き方向やピッチ等、考えられるすべての1次及び2次構造を完璧に制御した、究極のらせん高分子の合成と生成らせんポリマーの自己組織化に基づく、10—20 nmの長周期性を有する超構造らせん組織体の構築に成功した。側鎖にアミノ酸残基を有するイソシアニドモノマーをリビング重合したところ、分子量分布が極めて狭いにも関わらず、分子量が大きく異なる、右巻きと左巻きのらせん構造を有するポリイソシアニドが同時に得られ、さらに容易に溶媒分別できることを見出した。分別後の左右のらせん状ポリイソシアニドは、濃厚溶液中で層状の秩序構造を形成し、スメクチック液晶に特徴的なファン状組織を示した。このような3次元秩序構造の形成は、人工らせん高分子としてはこれまでに例が無い。配向フィルムのX線構造解析より、それぞれのらせん構造は、ユニット並進距離が0.89 Åのほぼ対称な右巻き及び左巻きの15/4らせんであると決定できた。また、希薄溶液より、グラファイト基板上にキャストして調整したAFM観察でも、自己組織化に基づく2次元状の規則正しい層状構造が、合成高分子としては初めて明確に観察された。AFMによる高倍観察により、それぞれのらせんの向きやピッチ、らせんの偏りまでも決定することにも成功した。2次元スメクチック相の層間隔は、小角X線散乱（SAXS）及びTEM観察により別途求めた値と極めてよく一致した。



**分子量、分子量分布、らせんの向き、偏り等を完全に制御した究極の
らせんポリイソシアニドの合成、構造決定及び2次元・3次元スメクチック相の発現**

本研究成果は、リビング重合法を駆使して調整した、分子量分布及び分子長を精密に制御した剛直棒状のらせん高分子が、20 nm にもおよぶ秩序構造を有する2次元及び3次元の超構造の構築に極めて有効であることを初めて実証しただけでなく、これまで未開拓の難題と位置づけられてきた、人工らせん高分子のらせんの向きやピッチ、偏りまでも同時に決定可能な手法の開発に成功したことを意味し、その波及効果は極めて大きい。

● 遺伝子の相同組換え時に重要な役割を担う RecA タンパク質は、DNA と特異的に結合して超構造らせんフィラメントを形成する。蛍光顕微鏡を駆使した1分子観察により、RecA—DNA 複合体が織り成す収縮・伸張挙動が明らかになった。本発見は、RecA—DNA 複合体が、伸縮自在の新規な分子モーターとしての機能を兼ね備えた、超構造らせん高分子であることを初めて明確に示唆するものである。

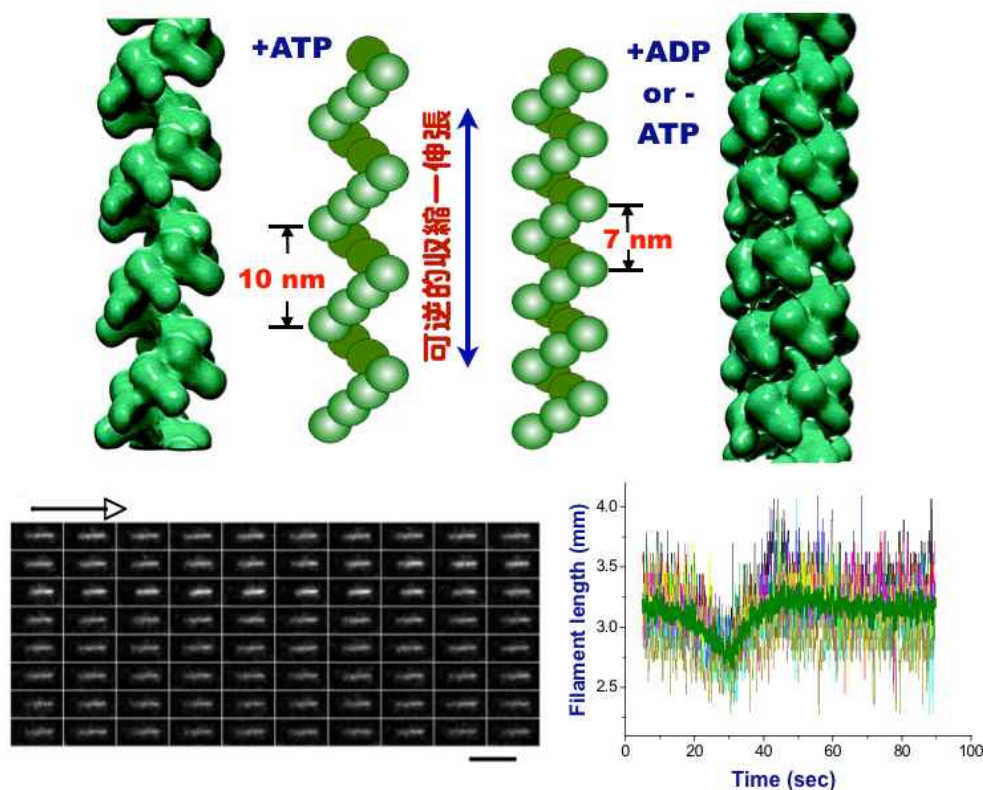
また、RecA と二重鎖 DNA との相同対合反応において、この複合体フィラメントは、塩基配列が相同な二重鎖を認識して対合し、コイル状態から凝縮（グロビュール）状態に転移することを発見した。RecA タンパク質の DNA 相同組換え反応は、その果たす機能の重要性にも関わらず、作用機序に不明な点が多く、本研究を通して、その作用動態の一端を明らかにできたことは大きな成果であると言える。コイル状態から凝縮（グロビュール）状態への転移の発見は、学術的に興味深いだけでなく、ナノバイオテクノロジーを駆使した DNA マイクロアレイにも応用可

能であることも実証している。さらに、RecA—DNA 超構造らせんの剛直な構造とその動作原理を最大限に活用し、超分子液晶相の発現や金属ナノワイヤーの作製にも成功した。

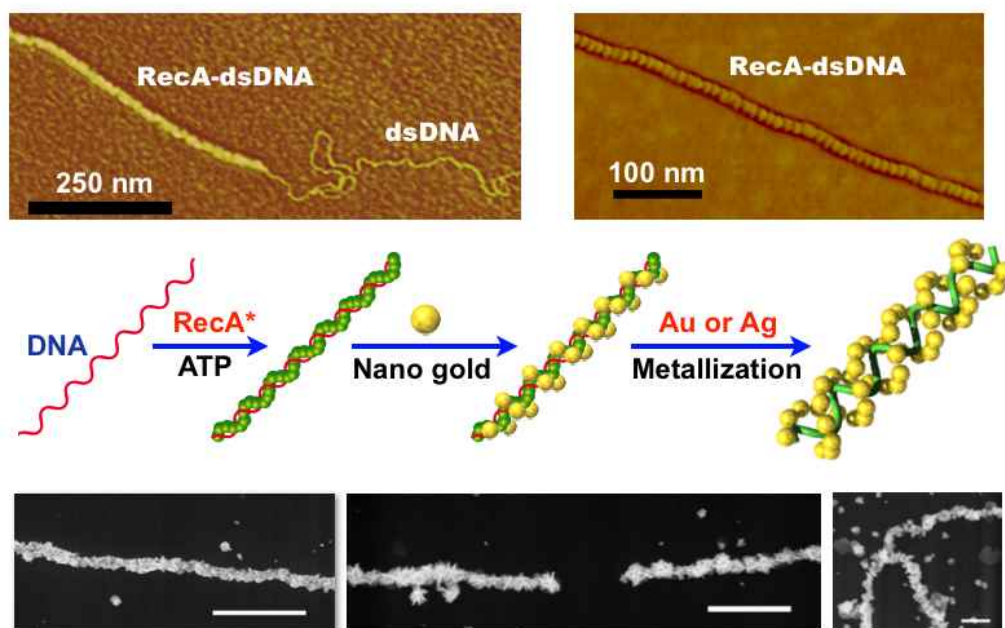
1) RecA—DNA 超構造らせんフィラメントの収縮・伸張挙動の発見

相同組換えにおける反応の前駆体として、DNA 相同鎖交換を主導する RecA—単鎖 DNA 複合体フィラメントが、ATP の結合解離によって長さが調節される伸縮性分子であることを蛍光顕微鏡を駆使した 1 分子観察によって明らかにした。RecA フィラメントは ATP を含まない溶液を流すことによって約 68% 収縮し、ATP あるいは ATP γ S を含んだ溶液を流すことによって、最大 125% 伸張し、この収縮・伸張過程は、ATP を含む溶液と ATP を含まない溶液を交互に流すことによって繰り返し可能であった。

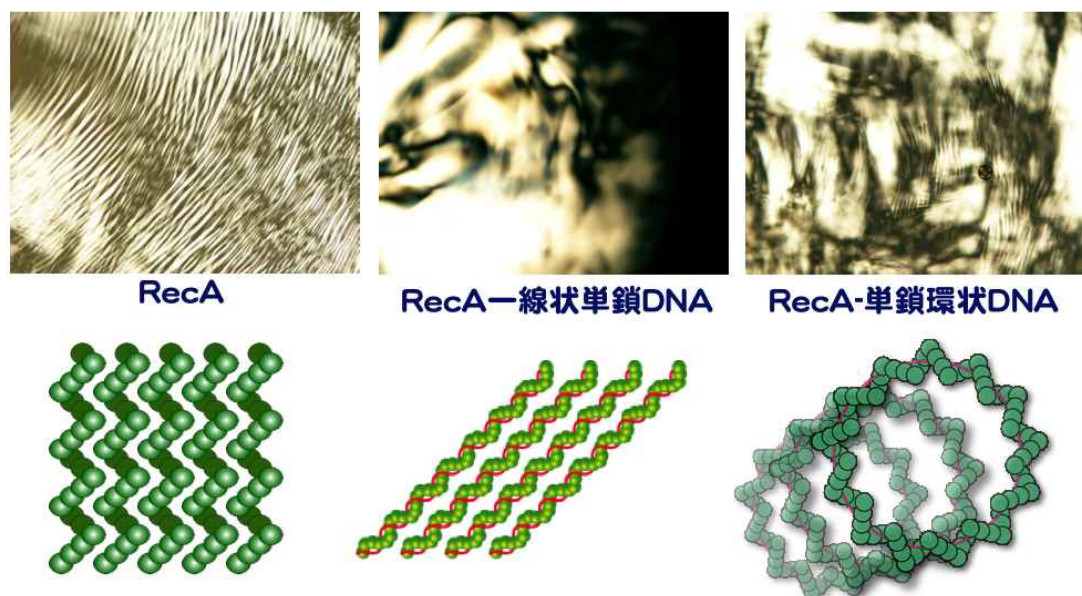
1 分子観察によって初めて明らかになった本現象は、RecA の収縮・伸張運動が内部の二重らせん DNA を回転させ、相同鎖交換する分子機構を強く支持する。すなわち、本研究成果は、RecA—DNA 複合体が、伸縮自在の新規な分子モーターとしての機能を兼ね備えた、超構造らせん高分子であることを初めて明確に示唆するとともに、生体系がらせん構造を普遍的な構造因子として選択した「らせんの本質」の理解に迫る成果であると考えられる。



2) RecA—DNA 超構造らせんをテンプレートに用いた金属ナノワイヤーの創製



3) RecA—DNA 超構造らせんの液晶相発現



3-5 今後の展開として目指すこと、期待すること

前項及び 4-10 項に記載のごとく、ERATO での 5 年間の研究を通じて、究極のらせん高分子（一重らせん）の精密合成から相補性の鎖からなる一方向巻き of 二重らせん分子の合成、これを基本骨格とする相補性メタロ超分子二重らせんポリマー、有機二重らせんポリマーの合成、水中

で二重らせん構造を形成するオリゴマーの合成、さらに相補性二重らせん分子からなる情報機能を有する不斉触媒の創製、らせん高分子やそのらせん集合体に至るまでの各階層を構築しうる方法論の開発や AFM を用いたらせん高分子の直接観察手法の開発、汎用高分子 PMMA へのらせん構造の付与・超構造らせんの創製、生体高分子を用いた機能性材料の創製、DNA—タンパク質複合体の超構造らせん形成ならびにその動作原理を活用した金属ナノワイヤーや DNA マイクロアレイの構築等に成功した。

本研究成果は、研究背景で記述した既存の構造・手法の延長や単なる修飾ではなく、ゼロからの出発を基本に成し遂げた結果の賜物であり、「世界のらせん高分子研究の流れをつくる」研究成果が得られたと考える。5—10 年後には、本プロジェクトで開拓・開発した手法が礎となり、多くの類似のらせん分子や超分子、高分子の合成が行われるようになるとともに、らせん構造の決定に AFM を用いた直接観察が頻繁に利用されるようになるであろう。実際、類似の相補的二重鎖からなる超分子が現時点でも盛んに合成されるようになってきている。

応用面については、動的粘弾性測定より光学活性二重らせん高分子が既存の高分子材料の性能を凌ぐ材料となりうる可能性が明らかになっている。また、汎用高分子である PMMA へのらせん構造の付与と記憶、光学活性フラーレン含有 PMMA やステレオコンプレックスの合成にも成功している。本研究成果は、他の多くの汎用高分子にも同様の「らせん誘起と記憶」の手法により、らせん構造が付与できる可能性を示唆しており、学術的興味だけでなく、産業界へのインパクトも大きいと考える。特に、PMMA ステレオコンプレックスが既に人工透析用の中空糸として実用化されている事実に鑑み、光学活性ステレオコンプレックスのキラル高分子材料としての応用に向けた検討は、今後推進すべき重要課題と言える。

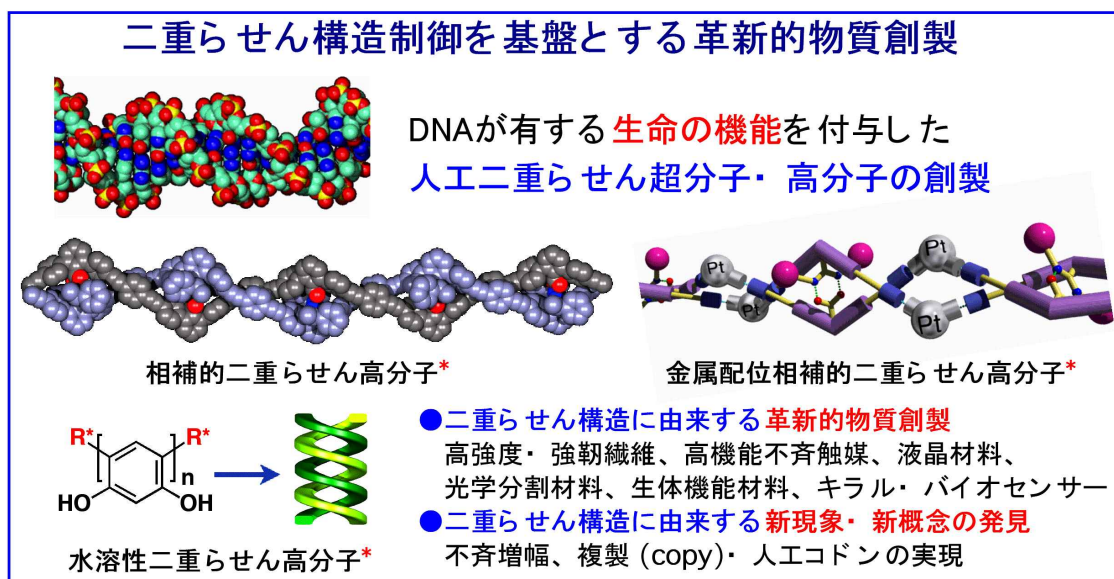
不斉触媒活性のある初めての合成二重らせんは、究極の人工 DNA 型超分子の実現に繋がると期待され、相補的二重らせん形成を介した、DNA 同様の完璧な鎖長及び配列認識の達成は、DNA の複製原理を明確に意図した人工コドンの最初の例となるだけでなく、DNA 類似の情報機能を有する人工二重らせんの初めての例を提供するものでもあり、人工系での複製 (copy) の実現を含めそのインパクトは極めて大きい。

また、オリゴレゾルシノールが、オリゴ糖特異的にヘテロ二重らせんを水中で形成する現象の発見は、オリゴレゾルシノールを含む類似のポリフェノール誘導体が糖鎖認識材料や生体適合性材料として利用できる可能性を強く示唆している。

安価なアミロースをナノフラスコとして利用し、水中で極めて簡便な方法で液晶性のアミロース-PPV からなる EL 発光材料の開発に成功している。本研究は、EL デバイスの専門家との共同研究として実施している。アミロースには修飾可能な水酸基が多数存在しており、実用的にも有望な EL デバイスとなりうる可能性を秘めており、共同研究を継続して実施している。

以上、5 年間の研究成果を踏まえ、プロジェクト発足以前には、合成すら困難とされてきた相

補的二重らせん分子や二重・多重らせん高分子を創製するための新たな概念や方法論の開発に成功し、これにより、二重らせん構造を含む多重らせんからなる多様な物質群を創製する道が拓かれた。今後は、ここで培った基礎から応用に至るまでの知見を集約し、二重らせん構造を基盤とする新しい物質群の創製と二重らせん構造に由来する生命の機能の発現、新規物性・機能の開拓を目指した研究に取り組み、新しい科学技術の流れをつくる研究へと展開していきたい。また、それを可能にする研究の芽はすでに十二分に育っていると考える。前述のごとく、らせんをキーワードにした研究は世界中で展開されているが、二重らせんの多様な構造と物性・機能に焦点をあてた研究は、本 ERATO を除くと世界的に見ても例がなく、今後、既存の化学とは異なる新しい学問領域の創成、すなわち「二重らせん構造化学」の創成に資することが期待される。さらに、二重らせん構造からなる新たな物質群からは、二重らせんの特徴を最大限に活用した生命の機能（分子認識能、不斉触媒能、情報機能）の発現、既存の材料の物性・性能をはるかに凌ぐ、高強度・強靱繊維等の革新的材料の創製も可能と考えられ、その学術的・社会的波及効果は極めて大きいと考え、今後展開して行く予定である。



3-6 「戦略目標」に対する自己評価

プロジェクトに掲げられている戦略目標である「非侵襲性医療システムの実現のためのナノバイオテクノロジーを活用した機能性材料・システムの創製」のうち、『ナノバイオテクノロジーを活用した機能性材料の創製』の部分に資する十分な成果が得られたと考える。すなわち、「超構造らせん高分子」プロジェクトでは、らせん構造が生体高分子の示す生命の機能を発現し得る重要な因子の一つとしてとらえ、新たな概念、分子設計にもとづいて新規ならせん分子や高分子、超分子や二重らせん（高）分子を創製し、それらを基本骨格に用いて、らせん構造に由来する特

異な機能を示す新規物質群の創製に成功した。研究成果は、戦略目標が掲げる具体的な達成目標である、「DNA やタンパク質等の生体分子の動作原理等を活用した革新的物性・機能を有する新物質・材料の創製、バイオデバイス等の構築、人工生体情報材料の開発」に資すると考える。また、本プロジェクトでは、化学を基盤とした超構造らせんの創製と機能開発にとどまらず、遺伝子の相同組換え時に重要な役割を担う生体分子、RecA にも着目し、DNA との間で形成される超構造らせん複合体の収縮・伸張挙動の発見やコイルー凝縮（グロビュール）転移の発見及び、RecA—DNA 超構造らせんの剛直な構造とその動作原理を最大限に活用した、超分子液晶相の発現や金属ナノワイヤー・DNA マイクロアレイの作製にも成功し、戦略目標が掲げる具体的な達成目標である「ナノバイオテクノロジーをフルに活用した分子デバイスの開発」にも多大な貢献を果たせたと考えている。

学会発表

通し 番号	題目	発表者	学会等の名称	開催 年月	国内/ 海外	開催場所	発表 種別
1	ポリフェニルイソシアニド誘導体に誘起 されたらせん構造の記憶と側鎖の化学修飾	○*前田勝浩 *石川真義 * 三辻祐樹 八島栄次	日本化学会第84春季年会	2004/3	国内	兵庫	口頭
2	高分子らせん構造の記憶と転写	○村田一高 五藤秀俊 熊 木治郎 古莊義雄 *森野一 英 八島栄次	日本化学会第84春季年会	2004/3	国内	兵庫	ポスター
3	立体規則性PMMAのLB膜凝集構造	○熊木治郎 河内岳大 八 島栄次	第53回高分子学会年次大会	2004/5	国内	神戸	ポスター
4	Molecular Dance —高分子孤立鎖の 基板上での分子運動観察—	○熊木治郎 河内岳大 八 島栄次	第53回高分子学会年次大会	2004/5	国内	神戸	ポスター
5	高分子らせん構造の記憶と転写	○村田一高 八島栄次 五 藤秀俊 熊木治郎 古莊義 雄 河内岳大 *森野一英	第53回高分子学会年次大会	2004/5	国内	神戸	ポスター
6	水溶性ポリアセチレンが形成するコレ ステリック液晶と不斉増幅	○坂尻浩一 熊木治郎 *武 山慶久 *前田勝浩 八島栄 次	第53回高分子学会年次大会	2004/5	国内	神戸	ポスター
7	らせん構造を記憶として保持したポリ フェニルイソシアニド誘導体を用いた 高分子へのらせん誘起	○*前田勝浩 *石川真義 八島栄次	第53回高分子学会年次大会	2004/5	国内	神戸	口頭
8	Synthesis of <i>m</i> -Terphenyl-based Chiral Amidines and Their Application to Macromolecular Helicity Induction on Poly(phenylacetylene) Derivatives Bearing Carboxyl Groups and Phosphonic Acid Residues	○Yoshio Frusho, Kazutaka Murata, *Takashi Hasegawa, *Katsuhiko Maeda, and Eiji Yashima	16th International Symposium on Chirality (Chirality 2004, ISCD-16)	2004/7	海外	ニュー ヨーク (米)	ポスター
9	Cholesteric Liquid Crystal Formation of a Water-soluble Polyacetylene and Chiral Amplification	○Koichi Sakajiri, Jiro Kumaki, *Yoshihisa Takeyama, *Katsuhiko Maeda, and Eiji Yashima	16th International Symposium on Chirality (Chirality 2004, ISCD-16)	2004/7	海外	ニュー ヨーク (米)	ポスター
10	蛋白質と核酸の自己集合能を利用し た金属ナノワイヤーの製造	○西中太郎 橋本牧子 中 村陽 熊木治郎 八島栄次	第65回応用物理学会学術講演 会	2004/9	国内	仙台	口頭
11	剛直棒状キラルポリアセチレンの示す 液晶相	○大越研人 坂尻浩一 熊 木治郎 八島栄次	第53回高分子討論会	2004/9	国内	札幌	口頭
12	水溶性ポリアセチレン螺旋分子が形成 する剛直主鎖型液晶と不斉増幅	○坂尻浩一 大越研人 熊 木治郎 *武山慶久 *永井 寛嗣 *前田勝浩 八島栄次	第53回高分子討論会	2004/9	国内	札幌	口頭
13	末端にフラーレンを有する立体規則性 PMMAの合成	○河内岳大 熊木治郎 櫻 井慎一郎 古莊義雄 八島 栄次	第53回高分子討論会	2004/9	国内	札幌	ポスター
14	立体規則性PMMAのLB膜が形成する 多様な分子凝集構造—孤立鎖・2次元 折りたたみ鎖結晶・ステレオコンプレッ クス—	○熊木治郎 河内岳大 八 島栄次	第53回高分子討論会	2004/9	国内	札幌	口頭
15	合成高分子単分子鎖の基板上での reptation的運動	○熊木治郎 河内岳大 八 島栄次	第53回高分子討論会	2004/9	国内	札幌	ポスター
16	アミロースのらせん内空孔を利用した ポリフェニレンビニレン(PPV)の合成	○池田将 古莊義雄 八島 栄次	第53回高分子討論会	2004/9	国内	札幌	ポスター
17	側鎖にホスホン酸残基を有するポリ フェニルアセチレン誘導体へのらせん 誘起・記憶とその保存	○*古国府明 *尾之内久成 宮川豊治 *前田勝浩 八島 栄次	第53回高分子討論会	2004/9	国内	札幌	口頭

通し 番号	題目	発表者	学会等の名称	開催 年月	国内/ 海外	開催場所	発表 種別
18	側鎖に[60]フラーレン残基を有するポリフェニルアセチレン誘導体の構造	○*大澤壮祐 *西村達也 村田一高 *前田勝浩 八島 栄次	第53回高分子討論会	2004/9	国内	札幌	ポスター
19	シクロデキストリン残基を有する光学活性ポリフェニルアセチレン誘導体の階層的超構造らせん形成	○*前田勝浩 *望月宏顕 * 松下泰明 大越研人 八島 栄次	第53回高分子討論会	2004/9	国内	札幌	ポスター
20	側鎖にアミノ基を有するポリフェニルアセチレンへの水中でのらせん誘起と不斉増幅	○*永井寛嗣 *武山慶久 * 前田勝浩 坂尻浩一 八島 栄次	第53回高分子討論会	2004/9	国内	札幌	ポスター
21	光学活性アミジンを有するポリフェニルアセチレン誘導体へのらせん誘起	*長谷川剛史 ○*森野一英 古莊義雄 *前田勝浩 八島 栄次	第53回高分子討論会	2004/9	国内	札幌	ポスター
22	光学活性アミジン誘導体を用いたポリフェニルアセチレン誘導体へのらせん誘起	○*長谷川剛史 古莊義雄 *森野一英 *前田勝浩 八島 栄次	第35回中部化学関係学協会支部連合秋季大会	2004/9	国内	名古屋	ポスター
23	側鎖に[60]フラーレン残基を有するポリフェニルアセチレン誘導体の合成と構造	○大澤壮祐・西村達也・前田 勝浩・村田一高・八島栄次	第13回ポリマー材料フォーラム	2004/11	国内	名古屋	ポスター
24	アミノ基を有するポリフェニルアセチレン誘導体の水中での液晶性の発現と不斉増幅現象	○*永井寛嗣 *武山慶久 * 前田勝浩 坂尻浩一 八島 栄次	第13回ポリマー材料フォーラム	2004/11	国内	名古屋	ポスター
25	RecAとDNAの自己集合能を利用した金属ナノワイヤーの製造	○西中太郎 橋本牧子 中 村陽 熊木治郎 八島栄治	日本生物物理学会第42回年会	2004/12	国内	京都	ポスター
26	Nonracemic Dopant-Mediated Hierarchical Amplification of Macromolecular Helicity in a Charged Polyacetylene Leading to a Cholesteric Liquid Crystal in Water	○坂尻浩一 *永井寛嗣 * 武山慶久 *前田勝浩 八島 栄次	第3回ナノテクノロジー総合シンポジウム	2005/2	国内	東京	ポスター
27	ポリフェニルアセチレン誘導体に誘起されたらせん構造の反転とその記憶	○宮川豊治 *古国府明 * 前田勝浩 八島栄次	日本化学会第85春季年会	2005/3	国内	横浜	口頭
28	光学活性アミジンを有するポリ((4-カルボキシフェニル)アセチレン)へのらせん誘起とその反転	○*長谷川剛史 *森野一英 古莊義雄 *前田勝浩 八島 栄次	日本化学会第85春季年会	2005/3	国内	横浜	口頭
29	オリゴフェノール誘導体の水中でのらせん誘起	○五藤秀俊 古莊義雄 八島 栄次	日本化学会第85春季年会	2005/3	国内	横浜	口頭
30	アミジニウム-カルボキシレート塩橋形成を利用したキラル二重鎖の構築	○多中良栄 片桐洋史 古 莊義雄 八島栄次	日本化学会第85春季年会	2005/3	国内	横浜	口頭
31	Amylose-PPVを発光層に用いた有機EL素子の発光特性	**山田晃司 **西野俊祐 **水谷照吉 ○**森竜雄 池田将 古莊義雄 八島栄次	第52回応用物理学関係連合講演会 平成17年(2005年)春季大会	2005/3	国内	埼玉	口頭
32	末端に[60]フラーレンを有する立体規則性PMMAの合成とその自己会合を利用した単離	○河内岳大 熊木治郎 八島 栄次	第54回高分子学会年次大会	2005/5	国内	横浜	ポスター
33	isotactic PMMAの2次元折りたたみ鎖結晶	○熊木治郎 河内岳大 八島 栄次	第54回高分子学会年次大会	2005/5	国内	横浜	口頭
34	固体基板上でのヘリカルポリフェニルアセチレン誘導体の自己組織化と構造	○櫻井慎一郎 大越研人 熊木治郎 八島栄次	第54回高分子学会年次大会	2005/5	国内	横浜	口頭
35	アミロースを利用した共役系高分子包接錯体の合成	○池田将 古莊義雄 八島 栄次	第54回高分子学会年次大会	2005/5	国内	横浜	ポスター
36	DNA-蛋白質複合体をテンプレートに用いた金属ナノワイヤーの作成と応用	○西中太郎 土井ゆうこ 橋 本牧子 中村陽 熊木治郎 八島栄次 **高野敦志 ** 松下裕秀	第54回高分子学会年次大会	2005/5	国内	横浜	口頭

通し 番号	題目	発表者	学会等の名称	開催 年月	国内/ 海外	開催場所	発表 種別
37	ポリフェニルアセチレン誘導体へのらせん誘起・らせん反転 およびその記憶	○*古国府明 宮川豊治 * 前田勝浩 八島栄次	第54回高分子学会年次大会	2005/5	国内	横浜	ポスター
38	光学活性アミジンを用いたポリ((4-カルボキシフェニル)アセチレン)へのらせん誘起・らせん反転およびその記憶	○長谷川剛史 *森野一英 古荘義雄 *前田勝浩 八島 栄次	第54回高分子学会年次大会	2005/5	国内	横浜	ポスター
39	水溶性ポリフェニルアセチレンの希薄水溶液中でのらせん誘起と濃厚水溶液中での液晶形成および不斉増幅	○*永井寛嗣*前田勝浩・坂 尻浩一・八島栄次	第54回高分子学会年次大会	2005/5	国内	横浜	口頭
40	ポリフェニルアセチレン誘導体の液晶場でのらせん誘起とらせん構造	○坂尻浩一 *永井寛嗣 * 前田勝浩 大越研人 熊木 治郎 八島栄次	第54回高分子学会年次大会	2005/5	国内	横浜	口頭
41	水中で誘起されるオリゴフェノール誘導体のらせん構造	○五藤秀俊・古荘義雄・八島 栄次	第54回高分子学会年次大会	2005/5	国内	横浜	口頭
42	液晶性を示す剛直棒状ヘリカルポリフェニルアセチレン誘導体の構造	○大越研人 櫻井慎一郎 坂尻浩一 熊木治郎 八島 栄次	第54回高分子学会年次大会	2005/5	国内	横浜	口頭
43	アミジンとカルボン酸の酸-塩基相互作用を利用したキラル二重鎖の構築	○多中良栄 片桐洋史 古 荘義雄 八島栄次	第54回高分子学会年次大会	2005/5	国内	横浜	ポスター
44	多糖を利用した共役系高分子包接錯体の合成とその物性	○池田将 古荘義雄 大越 研人 八島栄次	モレキュラー・キラリティー2005	2005/6	国内	大阪	ポスター
45	側鎖にジイソプロピルアミノメチル基を有するポリフェニルアセチレン誘導体への水中でのらせん誘起と剛直主鎖型液晶形成および不斉増幅	○*永井寛嗣 *前田勝浩 坂尻浩一 八島栄次	モレキュラー・キラリティー2005	2005/6	国内	大阪	ポスター
46	アミジニウム-カルボキシレート塩橋形成を利用したキラル二重らせん分子の設計と構築	○多中良栄 片桐洋史 古 荘義雄 八島栄次	モレキュラー・キラリティー2005	2005/6	国内	大阪	口頭
47	らせん状オリゴフェノール誘導体の構築	○五藤秀俊 古荘義雄 八 島栄次	モレキュラー・キラリティー2005	2005/6	国内	大阪	ポスター
48	Atomic Force Microscopy of Langmuir-Blodgett Films of Stereoregular Poly(methyl methacrylate)s; From Isolated Single Chains to Two-dimensional Folded-chain Crystals	○Jiro Kumaki, Takehiro Kawauchi, and Eiji Yashima	The Eleventh International Conference on Organized Molecular Films (LB11)	2005/6	国内	札幌	ポスター
49	Helix-Sense Inversion of a Helical Poly(phenylacetylene) Induced by Thermal Stimulus and Memory of the Macromolecular Helicity	○Toyoharu Miyagawa, *Akira Furuko, *Katsuhiro Maeda, and Eiji Yashima	The 8th SPSJ International Polymer Conference (IPC 2005)	2005/7	国内	福岡	ポスター
50	Helicity Induction on Poly((4-carboxyphenyl)acetylene) with Optically Active Amidines	○Takashi Hasegawa, *Kazuhide Morino, Yoshio Frusho, *Katsuhiro Maeda, and Eiji Yashima	The 8th SPSJ International Polymer Conference (IPC 2005)	2005/7	国内	福岡	ポスター
51	Well-Defined Lyotropic Liquid Crystalline Properties of Rigid-Rod Helical Polyacetylenes	○Kento Okoshi, Kouchi Sakajiri, Jiro Kumaki, and Eiji Yashima	The 8th SPSJ International Polymer Conference (IPC 2005)	2005/7	国内	福岡	口頭
52	Repetational Movements of Single Synthetic Polymer Chains on Substrate Observed by Atomic Force Microscopy	○Jiro Kumaki, Takehiro Kawauchi, and Eiji Yashima	The 8th SPSJ International Polymer Conference (IPC2005)	2005/7	国内	福岡	口頭

通し 番号	題目	発表者	学会等の名称	開催 年月	国内/ 海外	開催場所	発表 種別
53	Lyotropic Cholesteric Liquid Crystal Formation of a Water-soluble Poly(phenylacetylene) Derivative and Amplification of the Macromolecular Helicity	○*Kanji Nagai, Koichi Sakajiri, *Katsuhiro Maeda, Kento Okoshi, and Eiji Yashima	The 8th SPSJ International Polymer Conference (IPC 2005)	2005/7	国内	福岡	ポスター
54	Synthesis and Isolation via Self-assembly of [60]Fullerene-End-Capped Stereoregular PMMAs	○Takehiro Kawauchi, Jiro Kumaki, and Eiji Yashima	The 8th SPSJ International Polymer Conference (IPC 2005)	2005/7	国内	福岡	ポスター
55	Induced Helix Formation of Oligophenol Derivatives in Water	○Hidetoshi Goto, Yoshio Frusho, and Eiji Yashima	The 8th SPSJ International Polymer Conference (IPC 2005)	2005/7	国内	福岡	ポスター
56	アミジニウム-カルボキシレート塩橋形成を利用したキラル二重らせん分子の構築	○多中良栄 片桐洋史 古荘義雄 八島栄次	第11回機能性ホスト・ゲスト化学研究会サマーセミナー	2005/7	国内	富山	ポスター
57	Induced Helix Formation of Oligophenol Derivatives in Water	Hidetoshi Goto, ○Yoshio Frusho, and Eiji Yashima	17th International Symposium on Chiral Discrimination (ISCD-17)	2005/9	海外	バルマ(伊)	ポスター
58	Temperature-Driven Helix-Sense Inversion of a Helical Poly(phenylacetylene) Derivative and Memory of the Macromolecular Helicity	○Toyoharu Miyagawa, *Akira Furuko, *Katsuhiro Maeda, and Eiji Yashima	17th International Symposium on Chiral Discrimination (ISCD-17)	2005/9	海外	バルマ(伊)	ポスター
59	Construction of Artificial Double Helices Using Amidinium-Carboxylate Salt Bridge Formation	○Yoshie Tanaka, Hiroshi Katagiri, Yoshio Frusho, and Eiji Yashima	17th International Symposium on Chiral Discrimination (ISCD-17)	2005/9	海外	バルマ(伊)	口頭
60	Supramolecular Assembly of Helical polymers	○Eiji Yashima	17th International Symposium on Chiral Discrimination (ISCD-17)	2005/9	海外	バルマ(伊)	口頭
61	イオン液体中でのPMMAのステレオコンプレックス形成	○河内岳大 熊木治郎 八島栄次	第54回高分子討論会	2005/9	国内	山形	ポスター
62	末端に[60]フラーレンを有する立体規則性PMMAの合成とその自己会合を利用した単離精製	○河内岳大 熊木治郎 八島栄次	第54回高分子討論会	2005/9	国内	山形	口頭
63	ポリフェニルアセチレン誘導体へのらせん誘起・記憶とその保存	○*古国府明 宮川豊治 *前田 勝浩 八島栄次	第54回高分子討論会	2005/9	国内	山形	ポスター
64	ヘリカルポリアセチレンによる低分子化合物の配列制御	○宮川豊治 *村木玲子 *山本美保 *尾之内久成 *森野一英 八島栄次	第54回高分子討論会	2005/9	国内	山形	ポスター
65	Studies on Helicity Induction on a Poly((4-carboxyphenyl)isocyanide), Its Memory and Structures of Macromolecular Helicity	○*長谷陽子 *飯田拓基 *前田勝浩 坂尻浩一 大越研人 八島栄次	第54回高分子討論会	2005/9	国内	山形	ポスター
66	水溶性ポリフェニルアセチレン誘導体が形成するコレステリック液晶とその構造	○*永井寛嗣 坂尻浩一 *前田勝浩 大越研人 熊木治郎 **佐藤尚弘 八島栄次	第54回高分子討論会	2005/9	国内	山形	口頭
67	モジュール化アプローチによる人工二重らせんの設計と合成	○多中良栄 片桐洋史 古荘義雄 八島栄次	第54回高分子討論会	2005/9	国内	山形	口頭
68	立体規則性ポリメチルメタクリレートLB膜のAFM観察	○熊木治郎 河内岳大 八島栄次	第54回高分子討論会	2005/9	国内	山形	口頭
69	基板上でのヘリカルポリフェニルアセチレン誘導体のキラルな2次元配列	○櫻井慎一郎 大越研人 熊木治郎 八島栄次	第54回高分子討論会	2005/9	国内	山形	口頭
70	A Luminescent Poly(phenylenevinylene) Encapsulated in Amylose and Molecular Ordering of the Pseudopolyrotaxane in Solution	○Masato Ikeda, Yoshio Frusho, Kento Okoshi, and Eiji Yashima	ESF Reserch Conference (Supramolecular Chemistry-Molecular Architectures and Systems-)	2005/10	海外	オベルネ(仏)	ポスター

通し 番号	題目	発表者	学会等の名称	開催 年月	国内/ 海外	開催場所	発表 種別
71	RecA-DNA複合体フィラメントのヌクレオチド依存性形状解析	○西中太郎 土井ゆうこ 橋本牧子 **柴田武彦 **原田慶恵 **木下一彦 **野地博行 八島栄次	生物物理学会第43回年会	2005/11	国内	札幌	ポスター
72	RecA-DNA複合体フィラメントのヌクレオチド依存ダイナミクス	○西中太郎 土井ゆうこ 八島栄次	第28回日本分子生物学会年会	2005/12	国内	福岡	ポスター
73	A Luminescent Poly(phenylenevinylene) Encapsulated in Amylose and Molecular Ordering of the Pseudopolyrotaxane in Solution	○Masato Ikeda, Yoshio Frusho, Kento Okoshi, and Eiji Yashima	The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2005)(2005環太平洋国際化学会議)	2005/12	海外	ハワイ(米)	口頭
74	Atomic force microscopy of two-dimensional folded chain crystals of an isotactic poly(methyl methacrylate)	○Jiro Kumaki, Takehiro Kawauchi, and Eiji Yashima	The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2005)(2005環太平洋国際化学会議)	2005/12	海外	ハワイ(米)	口頭
75	Helicity induction and chiral amplification in a positively charged polyacetylene in water and lyotropic cholesteric liquid crystal formation	○*Kanji Nagai, *Katsuhiro Maeda, Koichi Sakajiri, Kento Okoshi, and Eiji Yashima	The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2005)(2005環太平洋国際化学会議)	2005/12	海外	ハワイ(米)	ポスター
76	Switching of a Macromolecular Helicity of Poly(phenylacetylene)s Induced by a Single Amidine Enantiomer and Memory of the Diastereomeric Helices	○Takashi Hasegawa, *Kazuhide Morino, Yoshio Frusho, *Katsuhiro Maeda, Yoshie Tanaka, Hiroshi Katagiri, and Eiji Yashima	The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2005)(2005環太平洋国際化学会議)	2005/12	海外	ハワイ(米)	ポスター
77	Well-defined structure of liquid crystalline rigid-rod helical polyacetylene	○Kento Okoshi, Shin-ichiro Sakurai, Jiro Kumaki, and Eiji Yashima	The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2005)(2005環太平洋国際化学会議)	2005/12	海外	ハワイ(米)	ポスター
78	Synchronicity in Homologous Recombination: Elastic Movement of RecA Filament and Twisting Rotation of DNA Strands	○Taro Nishinaka, Yuko Doi, and Eiji Yashima	Biophysical Society 50th Annual Meeting	2006/2	海外	ソルトレイクシティ(米)	ポスター
79	Helical Polyisocyanides with A Controlled Helix-Sense and A Supramolecular Cholesteric Twist-Sense	○Takashi Kajitani, Kento Okoshi, Shin-ichiro Sakurai, and Eiji Yashima	American Chemical Society Meeting & Exposition	2006/3	海外	アトランタ(米)	口頭
80	オリゴフェノール誘導体の構造と水中での会合挙動	○五藤秀俊 片桐洋史 古荘義雄 八島栄次	日本化学会 第86春季年会	2006/3	国内	千葉	口頭
81	オリゴフェノール誘導体によるオリゴ糖の捕捉	○五藤秀俊 古荘義雄 八島栄次	日本化学会 第86春季年会	2006/3	国内	千葉	口頭
82	アミジニウム-カルボキシレート塩橋形成を利用した多成分自己集合によるシリンダー型錯体の合成	○多中良栄 片桐洋史 古荘義雄 八島栄次	日本化学会 第86春季年会	2006/3	国内	千葉	口頭
83	アミジニウム-カルボキシレート塩橋形成を利用した二重らせん(2):アゾ基の光異性化による二重らせん-二重らせん変換	○多中良栄 池田将 古荘義雄 八島栄次	日本化学会 第86春季年会	2006/3	国内	千葉	口頭
84	アミジニウム-カルボキシレート塩橋形成を利用した二重らせん(1):白金アセチリド錯体を代理リンカーとして用いた二重らせん-二重らせん変換	○古荘義雄 多中良栄 片桐洋史 八島栄次	日本化学会 第86春季年会	2006/3	国内	千葉	口頭
85	アミジニウム-カルボキシレート塩橋形成を利用した二重らせん(3):オリゴマーの合成と構造	○池田将 多中良栄 長谷川剛史 古荘義雄 八島栄次	日本化学会 第86春季年会	2006/3	国内	千葉	口頭

通し 番号	題目	発表者	学会等の名称	開催 年月	国内/ 海外	開催場所	発表 種別
86	スピロボレートで架橋されたオリゴフェノール鎖からなるヘリケートの合成と光学分割	○片桐洋史 宮川豊治 長谷川俊秀 古荘義雄 八島栄次	日本化学会 第86春季年会	2006/3	国内	千葉	口頭
87	アミジニウム-カルボキシレート塩橋形成と配位結合を利用した二重らせんポリマーの合成と機能	○池田将 多中良栄 長谷川剛史 古荘義雄 八島栄次	日本化学会 第86春季年会	2006/3	国内	千葉	口頭
88	Synthesis and Characterization of Designer Artificial Double Helices	○Yoshio Furusho, Yoshie Tanaka, Hiroshi Katagiri, and Eiji Yashima	The 8 th International Symposium on Organic Reactions	2006/4	国内	兵庫	口頭
89	アミジニウム-カルボキシレート塩橋形成を利用した二重らせんの構築と光照射による構造変換	○多中良栄 池田将 古荘義雄 八島栄次	モレキュラー・キラリティー2006	2006/5	国内	富山	ポスター
90	Amplification of the Macromolecular Helicity in a Water-soluble Poly(phenylacetylene) in a Liquid Crystalline State and Its Helical Structure	○Kanji Nagai, *Katsuhiro Meda, Koichi Sakajiri, Kento Okoshi, **Takahiro Sato, and Eiji Yashima	International Molecular Chirality Conference in Toyama (IMCT, MC2006)	2006/5	国内	富山	ポスター
91	末端に[60]フラーレンを有する立体規則性PMMAのステレオコンプレックス形成	○河内岳大 熊木治郎 櫻井慎一郎 八島栄次	第55回高分子学会年次大会	2006/5	国内	名古屋	ポスター
92	オリゴフェノール誘導体の構造と水中での会合挙動	○五藤秀俊 片桐洋史 古荘義雄 八島栄次	第55回高分子学会年次大会	2006/5	国内	名古屋	口頭
93	アミジニウム-カルボキシレート塩橋形成と配位結合を利用した二重らせんポリマーの合成と機能	池田将 多中良栄 長谷川剛史 ○古荘義雄 八島栄次	第55回高分子学会年次大会	2006/5	国内	名古屋	ポスター
94	アミジニウム-カルボキシレート塩橋形成を利用した多成分自己集合によるシリンドラー型錯体の合成	多中良栄 片桐洋史 ○古荘義雄 八島栄次	第55回高分子学会年次大会	2006/5	国内	名古屋	ポスター
95	スピロボレートで架橋されたオリゴフェノール鎖からなるヘリケートの合成と光学分割	○片桐洋史 宮川豊治 長谷川俊秀 古荘義雄 八島栄次	第55回高分子学会年次大会	2006/5	国内	名古屋	口頭
96	アミジニウム-カルボキシレート塩橋形成を利用した二重らせん:白金アセチリド錯体を代理リンカーとして用いた二重らせん-二重らせん変換	○古荘義雄 多中良栄 池田将 長谷川剛史 片桐洋史 八島栄次	第55回高分子学会年次大会	2006/5	国内	名古屋	口頭
97	ヘリカルポリアセチレンの疎水場を利用した色素のらせん状配列	○*山本美保 宮川豊治 尾之内久成 *村木玲子 八島栄次	第55回高分子学会年次大会	2006/5	国内	名古屋	口頭
98	ポリフェニルアセチレン誘導体に誘起されたらせん構造の反転、記憶、および保存	○宮川豊治 *古国府明 尾之内久成 *前田勝浩 八島栄次	第55回高分子学会年次大会	2006/5	国内	名古屋	口頭
99	ヘリカルポリアセチレンを鋳型に用いたキラルなポルフィリン会合体の形成とその記憶	○尾之内久成 宮川豊治 *森野一英 八島栄次	第55回高分子学会年次大会	2006/5	国内	名古屋	口頭
100	らせん高分子からなる2次元自己組織体の構造と表面キラリティー制御	○櫻井慎一郎 大越研人 熊木治郎 八島栄次	第55回高分子学会年次大会	2006/5	国内	名古屋	ポスター
101	液晶相を示す剛直棒状ポリフェニルアセチレン誘導体の構造	○大越研人 櫻井慎一郎 熊木治郎 八島栄次	第55回高分子学会年次大会	2006/5	国内	名古屋	ポスター
102	光学活性フェニルイソシアニドのらせん選択重合と生成ポリマーのらせん構造	○梶谷孝 大越研人 櫻井慎一郎 熊木治郎 八島栄次	第55回高分子学会年次大会	2006/5	国内	名古屋	口頭
103	Hierarchical Amplification of Macromolecular Helicity in a Lyotropic Liquid Crystalline Poly(phenylacetylene) Bearing an Amino Group by Nonracemic Dopants in Water and Its Helical Structure	○Kanji Nagai, *Katsuhiro Maeda, Koichi Sakajiri, Kento Okoshi, **Takahiro Sato, and Eiji Yashima	International Microsymposium on "Hierarchical Order Created by Competing Interactions in Polymers"	2006/5	国内	名古屋	ポスター

通し 番号	題目	発表者	学会等の名称	開催 年月	国内/ 海外	開催場所	発表 種別
104	Synthesis and function of double helices utilizing amidinium-carboxylate salt bridge formation	○Takashi Hasegawa, Yoshie Tanaka, Masato Ikeda, Yoshio Furusho, and Eiji Yashima	International Microsymposium on “Hierarchical Order Created by Competing Interactions in Polymers”	2006/5	国内	名古屋	ポスター
105	相補的な人工二重らせんの構築と機能	○古荘義雄 多中良栄 池田将 片桐洋史 八島栄次	第1回ホストゲスト化学シンポジウム	2006/5	国内	つくば市	口頭
106	オリゴフェノール誘導体の合成及び水中での会合挙動に関する研究	○五藤秀俊 片桐洋史 古荘義雄 八島栄次	第1回ホスト・ゲスト化学シンポジウム	2006/5	国内	つくば市	ポスター
107	RecA Filament: An Elastic Helical Molecule	○Taro Nishinaka, Yuko Doi, and Eiji Yashima	20 th International Congress of Biochemistry and Molecular Biology	2006/6	国内	京都	ポスター
108	Amplification of the Macromolecular Helicity in a Liquid Crystalline Charged Poly(phenylacetylene) by Nonracemic Dopants in Water and Its Helical Structure	○Kanji Nagai, koichi Sakajiri, *Katsuhiko Meda, Kento Okoshi, **Takahiro Sato, and Eiji Yashima	Chirality 2006 – 18th International Symposium on Chirality	2006/6	海外	釜山(韓国)	ポスター
109	Synthesis and function of double helices utilizing amidinium-carboxylate salt bridge formation: Double helix-to-double helix transformation using platinum(II) acetylide complexes as surrogate linkers	○Takashi Hasegawa, Yoshie Tanaka, Masato Ikeda, Yoshio Frusho, and Eiji Yashima	Chirality 2006-18th International Symposium on Chirality	2006/6	海外	釜山(韓)	ポスター
110	Synthesis and Characterization of Designer Artificial Double Helices	○Yoshio Frusho, Yoshie Tanaka, Hiroshi Katagiri, Masato Ikeda, and Eiji Yashima	The First Joint Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry	2006/6	海外	ヴィクトリア(カナダ)	ポスター
111	Amplification of Macromolecular Helicity in a Lyotropic Liquid Crystalline Poly(phenylacetylene) by Optically Active Dopants in Water and Its Helical Structure	○Kanji Nagai, Koichi Sakajiri, *Katsuhiko Maeda, Kento Okoshi, **Masahiro Sato, and Eiji Yashima	12th International Conference on Polymer and Organic Chemistry 2006 (POC'06)	2006/7	国内	愛知	ポスター
112	“Reptational” Movements of Isotactic Poly(methyl methacrylate) Chains on Mica Observed by in-Situ Atomic Force Microscopy	○Jiro Kumaki, Takehiro Kawauchi, and Eiji Yashima	The 232 nd American Chemical Society National Meeting	2006/9	海外	サンフランシスコ(米)	口頭
113	計算機シミュレーションによるst-PMMAベンゼンコンプレックスの結晶構造モデル構築	○草薙浩 **楠山英夫 熊木治郎 八島栄次	第55回高分子討論会	2006/9	国内	富山	口頭
114	シンジオタクチックPMMAらせんによる[60]フラーレンの包接	○河内岳大 熊木治郎 大越研人 草薙浩 八島栄次	第55回高分子討論会	2006/9	国内	富山	口頭
115	一方巻きのらせん構造を有するポリフェニルイソシアニド誘導体の合成と構造	○尾之内久成 大越研人 梶谷孝 八島栄次 **鬼塚清孝	第55回高分子討論会	2006/9	国内	富山	口頭
116	側鎖アミド基間に分子内水素結合を有するらせんポリイソシアニドの電場配向	○大越研人 尾之内久成 梶谷孝 櫻井慎一郎 熊木治郎 八島栄次	第55回高分子討論会	2006/9	国内	富山	ポスター
117	PMMAステレオコンプレックスLB膜のAFM観察	○熊木治郎 河内岳大 八島栄次	第55回高分子討論会	2006/9	国内	富山	口頭
118	アミジニウム-カルボキシレート塩橋を利用した超分子二重らせんメタロポリマーの合成	○古荘義雄 池田将 長谷川剛史 多中良栄 八島栄次	第55回高分子討論会	2006/9	国内	富山	口頭
119	オリゴゲルシノール-最もシンプルな構造を持つ水溶性二重らせん	○五藤秀俊 片桐洋史 古荘義雄 八島栄次	第55回高分子討論会	2006/9	国内	富山	ポスター

通し 番号	題目	発表者	学会等の名称	開催 年月	国内/ 海外	開催場所	発表 種別
120	アミノ基を有するポリフェニルアセチレン誘導体の液晶場でのらせんキラリティーの増幅とらせん構造	○永井寛嗣 坂尻浩一 前田勝浩 大越研人 **佐藤尚弘 八島栄次	第37回中部化学関係学協会支部連合秋季大会	2006/11	国内	名古屋	口頭
121	光学活性アミジンオリゴマーの合成と構造	○長谷川俊秀 前田壮志 片桐洋史 古荘義雄 八島栄次	第37回中部化学関係学協会支部連合秋季大会	2006/11	国内	名古屋	ポスター
122	Elastic behaviour of RecA filaments	○Taro Nishinaka, Yuko Doi, and Eiji Yashima	Fifth East Asian Biophysics Symposium & Forty-Fourth Annual Meeting of the Biophysical Society of Japan	2006/11	国内	沖縄	ポスター
123	Hierarchical Amplification of the Macromolecular Helicity in a Liquid Crystalline Water-soluble Poly(phenylacetylene) by Optically Active Dopants and Its Helical Structure	○Kanji Nagai, Kouichi Sakurai, Katsuhiko Maeda, Kento Okoshi, **Takahiro Sato, and Eiji Yashima	第5回創造機能化学国際フォーラム(IFOC-5)	2006/11	国内	東京	ポスター
124	Amplification of the Macromolecular Helicity in a Liquid Crystalline Water-soluble Poly(phenylacetylene) by Optically Active Dopants and Its Helical Structure	○永井寛嗣 坂尻浩一 前田勝浩 大越研人 佐藤尚弘 八島栄次	The 21st Century COE-RCMS International Conference on Elucidation and Creation of Molecular Functions	2007/1	国内	名古屋	ポスター
125	オリゴレゾルシノールの水中における二重らせん形成と糖鎖識別	○五藤秀俊、古荘義雄、八島栄次	日本化学会 第87春季年会	2007/3	国内	大阪	口頭
126	シクロデキストリン／アダマンタン系によるオリゴレゾルシノール二重らせん形成の超分子の制御	○五藤秀俊、古荘義雄、八島栄次	日本化学会 第87春季年会	2007/3	国内	大阪	口頭
127	アミジニウムーカルボキシレート塩橋形成を利用した多成分自己集合によるシンダー型錯体・塩橋形成およびゲスト包接によるらせん構造の誘起	○片桐洋史・多中良栄・長谷川剛史・長谷川俊秀・古荘義雄・八島栄次	日本化学会 第87春季年会	2007/3	国内	大阪	ポスター
128	アミジニウムーカルボキシレート塩橋形成を利用した二重らせんポリマーの構築	○前田壮志・古荘義雄・八島栄次	日本化学会 第87春季年会	2007/3	国内	大阪	口頭
129	スピロボレートで架橋されたオリゴフェノール鎖からなるヘリケートの構造と光学分割	○三輪和弘・片桐洋史・長谷川俊秀・古荘義雄・八島栄次	日本化学会 第87春季年会	2007/3	国内	大阪	ポスター
130	アミジニウムーカルボキシレート塩橋形成を利用した二重らせんおよびシンダー型錯体の構築	○長谷川俊秀・長谷川剛史・古荘義雄・八島栄次	日本化学会 第87春季年会	2007/3	国内	大阪	口頭
131	アミジニウムーカルボキシレート塩橋形成を利用した二重らせんオリゴマーにおけるキラル伝播	○伊藤宏・池田将・多中良栄・長谷川剛史・古荘義雄・八島栄次	日本化学会 第87春季年会	2007/3	国内	大阪	口頭
132	らせん構造を誘起・記憶したポリフェニルイソシアニド誘導体のらせん構造	○永井寛嗣、長谷陽子、飯田拓基、前田勝浩、越智紀章、沢辺恭一、坂尻浩一、大越研人、八島栄次	モレキュラー・キラリティー2007	2007/5	国内	東京	ポスター
133	アミジニウムーカルボキシレート塩橋形成を利用した光学活性二重らせん高分子の合成と構造	○前田壮志、古荘義雄、八島栄次	モレキュラー・キラリティー2007	2007/5	国内	東京	口頭
134	オリゴフェノール鎖からなるホウ素ヘリケートの構造と光学分割	○三輪和弘・片桐洋史・長谷川俊秀・古荘義雄・八島栄次	モレキュラー・キラリティー2007	2007/5	国内	東京	ポスター
135	塩橋形成を利用した光学活性な相補的二重らせん分子の合成と不斉触媒反応への応用	○長谷川剛史・片桐洋史・古荘義雄・八島栄次	モレキュラー・キラリティー2007	2007/5	国内	東京	ポスター

通し 番号	題目	発表者	学会等の名称	開催 年月	国内/ 海外	開催場所	発表 種別
136	アミジニウムーカルボキシレート塩橋形成を利用した相補的二重らせんオリゴマーにおけるキラル伝播	○伊藤宏・池田将・多中良栄・長谷川剛史・古荘義雄・八島栄次	モレキュラー・キラリティー2007	2007/5	国内	東京	ポスター
137	液晶性ヘリカルポリフェニルアセチレン誘導体の不斉増幅現象	○大澤壮祐、櫻井慎一郎、熊木治郎、大越研人、八島栄次	モレキュラー・キラリティー2007	2007/5	国内	東京	ポスター
138	オリゴレゾルシノールの水中での二重らせん形成および糖鎖識別に関する研究	○五藤秀俊、古荘義雄、八島栄次	第2回ホストゲスト化学シンポジウム	2007/5	国内	大阪	ポスター
139	アミジニウムーカルボキシレート塩橋形成を利用した相補的な二重らせんオリゴマーおよびシリンドラー型錯体の構築	○長谷川俊秀・長谷川剛史・古荘義雄・八島栄次	第2回ホスト・ゲスト化学シンポジウム	2007/5	国内	大阪	ポスター
140	相補的な人工二重らせん：構造変換から不斉合成へ	○古荘義雄・長谷川剛史・多中良栄・片桐洋史・八島栄次	第2回ホストゲスト化学シンポジウム	2007/5	国内	大阪	口頭
141	シンジオタクチックPMMAIによる[60]フラーレンの包接	○河内岳大、熊木治郎、北浦敦志、大越研人、草薙浩、八島栄次	第56回高分子学会年次大会	2007/5	国内	京都	口頭
142	PMMAステレオコンプレックス分子構造のAFM観察	○熊木治郎、河内岳大、大越研人、草薙浩、八島栄次	第56回高分子学会年次大会	2007/5	国内	京都	口頭
143	st-PMMA溶媒コンプレックスが形成するアイソモルファス結晶のX線構造解析	○草薙浩、楠山英夫、熊木治郎、八島栄次	第56回高分子学会年次大会	2007/5	国内	京都	ポスター
144	塩橋形成を利用した相補的な二重らせんポリマーの構築	○前田壮志・古荘義雄・八島栄次	第56回高分子学会年次大会	2007/5	国内	京都	ポスター
145	塩橋形成を利用した相補的な二重らせんオリゴマーにおけるキラル伝播	○伊藤宏・池田将・多中良栄・長谷川剛史・古荘義雄・八島栄次	第56回高分子学会年次大会	2007/5	国内	京都	ポスター
146	一方向巻きのかせん構造を有するポリフェニルイソシアニド誘導体の構造と形成するスメクチック相	○大越研人、尾之内久成、梶谷孝、櫻井慎一郎、永井寛嗣、鬼塚清孝、八島栄次	第56回高分子学会年次大会	2007/5	国内	京都	口頭
147	アキラな側鎖を有する動的なヘリカルポリアセチレン誘導体の二次元自己組織化とらせん構造の直接観察	○櫻井慎一郎、大澤壮祐、大越研人、熊木治郎、八島栄次	第56回高分子学会年次大会	2007/5	国内	京都	口頭
148	長軸方向に大きな双極子を有するヘリカルポリイソシアニドの電場による配向制御	○梶谷孝、大越研人、尾之内久成、永井寛嗣、鬼塚清孝、八島栄次	第56回高分子学会年次大会	2007/5	国内	京都	口頭
149	液晶性を示す剛直ポリフェニルアセチレン誘導体の不斉増幅現象	○大澤壮祐、櫻井慎一郎、熊木治郎、大越研人、八島栄次	第56回高分子学会年次大会	2007/5	国内	京都	ポスター
150	シクロデキストリン／アダマンタン包接系を用いたオリゴレゾルシノール二重らせん形成の超分子的制御	○五藤秀俊、古荘義雄、八島栄次	第56回高分子学会年次大会	2007/5	国内	京都	ポスター
151	光学活性な相補的二重らせん分子の合成と不斉触媒反応への応用	○長谷川剛史・片桐洋史・古荘義雄・八島栄次	第56回高分子学会年次大会	2007/5	国内	京都	ポスター
152	水中におけるオリゴレゾルシノールの二重らせん形成と糖鎖識別	○五藤秀俊、古荘義雄、八島栄次	第56回高分子学会年次大会	2007/5	国内	京都	ポスター
153	Saccharide Recognition of Double Helical Oligoresorcinols via Heterocomplex Formation through Noncovalent Interactions in Water	○五藤秀俊、古荘義雄、八島栄次	19th International Symposium of Chirality (ISCD-19)	2007/7	海外	サンジェゴ(米)	ポスター
154	Synthesis and Function of Complementary, Optically-Active Double Helices Utilizing Amidinium-Carboxylate Salt Bridge Formation	○長谷川剛史・片桐洋史・古荘義雄・八島栄次	Chirality 2007-19th International Symposium on Chirality (ISCD-19)	2007/7	海外	サンジェゴ(米)	ポスター

通し 番号	題目	発表者	学会等の名称	開催 年月	国内/ 海外	開催場所	発表 種別
155	液晶性を示すアミロースポリ(フェニレンビニレン)包接化合物とその化学修飾	○田村和巳*・池田将・古荘義雄・大越研人・棚原さやか*・前田勝浩*・八島栄次	オルガノテクノ2007	2007/7	国内	東京	口頭
156	Synthesis of Complementary, Optically-Active Double Helices and Their Application to Asymmetric Catalytic Reactions	○古荘義雄・長谷川剛史・片桐洋史・八島栄次	12 th International Symposium on Novel Aromatic Compounds	2007/7	国内	兵庫県	口頭
157	Structures and Optical Resolution of Spiroborate-based Helicates Composed of Oligophenol Strands	○三輪和弘・片桐洋史・長谷川俊秀・古荘義雄・八島栄次	12th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-12)	2007/7	国内	兵庫県	ポスター
158	Mechanism Analysis of Double Helical Oligoresorcinols via Noncovalent Interaction in Water	○五藤秀俊、古荘義雄、八島栄次	12th International Symposium of Novel Aromatic Compounds (ISNA-12)	2007/7	国内	兵庫県	ポスター
159	シクロデキストリン／アダマンタン包接系を用いた水中でのオリゴレゾルシノール二重らせん構造のスイッチング制御	○五藤秀俊、古荘義雄、八島栄次	第25回シクロデキストリンシンポジウム	2007/9	国内	鳥取	口頭
160	一方向巻きのらせん構造を有するポリフェニルイソシアニド誘導体が形成するスメクチック液晶相	○大越研人、尾之内久成、梶谷孝、櫻井慎一郎、永井寛嗣、鬼塚清孝、八島栄次	2007年 日本液晶学会講演会／討論会	2007/9	国内	東京	口頭
161	Chiral Amplifications in Double Helical Oligomers through Amidinium-carboxylate Salt-bridge Formation	○伊藤宏・池田将・多中良栄・長谷川剛史・古荘義雄・八島栄次	International Conference, "Chirality at the Nanoscale"	2007/9	海外	バルセロナ(西班牙)	ポスター
162	Helical Structures of Poly(4-carboxyphenyl isocyanide) with Macromolecular Helicity Memory	○永井寛嗣、長谷陽子、飯田拡基、前田勝浩、越智紀章、沢辺恭一、坂尻浩一、大越研人、八島栄次	International Conference "Chirality at the Nanoscale"	2007/9	海外	バルセロナ(西班牙)	ポスター
163	AFM observation of two-dimensional self-assembly of a dynamic helical poly(phenylacetylene) with achiral pendant groups on graphite	○櫻井慎一郎、大澤壮祐、永井寛嗣、大越研人、熊木治郎、八島栄次	International Conference "Chirality at the Nanoscale"	2007/9	海外	バルセロナ(西班牙)	ポスター
164	Construction of a Double-stranded Helical Polymer by Use of Amidinium-Carboxylate Salt Bridge Formation	○前田壮志、古荘義雄、八島栄次	International Conference "Chirality at the Nanoscale"	2007/9	海外	バルセロナ(西班牙)	口頭
165	アミジニウム-カルボキシレート塩橋形成を利用した相補的な分子鎖からなる二重らせんの合成と構造	○古荘義雄・前田壮志・伊藤宏・長谷川剛史・八島栄次	第56回高分子討論会	2007/9	国内	名古屋	口頭
166	ユニフォームPMMAを用いたステレオコンプレックスのAFM観察	○熊木治郎、河内岳大、草薨浩、八島栄次、右手浩一、北山辰樹	第56回高分子討論会	2007/9	国内	名古屋	口頭
167	スピロボレートで架橋されたオリゴフェニル鎖からなる二重らせん型錯体の合成と構造	○三輪和弘・片桐洋史・長谷川俊秀・古荘義雄・八島栄次	第56回高分子討論会	2007/9	国内	名古屋	ポスター
168	オリゴレゾルシノールによる水中でのオリゴ糖鎖識別	○五藤秀俊、古荘義雄、八島栄次	第56回高分子討論会	2007/9	国内	名古屋	ポスター
169	PMMAステレオコンプレックスの新しい分子構造モデルと結晶構造解析	○草薨 浩、熊木治郎、大越研人、八島栄次	第56回高分子討論会	2007/9	国内	名古屋	口頭
170	シンジオタクチックPMMAによる[60]フラーレンの包接とらせん構造制御	○河内岳大、北浦敦志、熊木治郎、草薨浩、八島栄次	第56回高分子討論会	2007/9	国内	名古屋	口頭
171	シンジオタクチックPMMAによる[60]フラーレンの包接とらせん構造制御	○河内岳大、北浦敦志、熊木治郎、草薨浩、八島栄次	第56回 高分子討論会	2007/9	国内	名古屋	口頭

通し 番号	題目	発表者	学会等の名称	開催 年月	国内/ 海外	開催場所	発表 種別
172	光学活性な相補的二重らせんの立体選択的合成および不斉触媒反応への応用	○長谷川剛史・片桐洋史・古荘義雄・八島栄次	第56回高分子討論会	2007/9	国内	名古屋	ポスター
173	Structures of Helical Poly(phenyl isocyanide) Derivatives	○Kanji Nagai, Yoko Hase, Hiroki Iida, Katsuhiro Maeda, Koichi Sakajiri, Kento Okoshi, Eiji Yashima	2th International Symposium on Integrated Molecular and Macromolecular Materials	2007/10	海外	北京(中国)	口頭
174	Synthesis of functional Complementary Double Helices Utilizing Amidinium-Carboxylate Salt Bridge Formation	長谷川剛史・片桐洋史・古荘義雄・八島栄次	2 th International Symposium on Integrated Molecular and Macromolecular Materials (ISIMMM 2007)	2007/10	海外	北京(中国)	ポスター
175	オリゴレゾルシノールによる水中でのオリゴ糖認識	○古荘義雄・五藤秀俊・八島栄次	第37回構造有機化学討論会	2007/10	国内	札幌	口頭
176	相補的な分子鎖からなる光応答性の人工二重らせんの合成と構造	○前田壮志、多中良栄、池田将、古荘義雄、八島栄次	第37回構造有機化学討論会	2007/10	国内	札幌	ポスター
177	塩橋形成を利用した相補的な二重らせんオリゴマーの合成とキラル増幅	○伊藤宏・池田将・多中良栄・長谷川剛史・古荘義雄・八島栄次	第37回構造有機化学討論会	2007/10	国内	札幌	ポスター
178	ポリフェニルイソシアニド誘導体へのらせん誘起・記憶とそのらせん構造	○永井寛嗣, 長谷陽子, 飯田拡基, 前田勝浩, 沢辺恭一, 越智紀章, 坂尻浩一, 大越研人, 八島栄次	第38回中部化学関係学協会支部連合秋季大会	2007/11	国内	三重	口頭
179	スピロボレートで架橋されたオリゴフェノール鎖からなる二重らせん型錯体の合成と構造特性	○三輪和弘・片桐洋史・長谷川俊秀・古荘義雄・八島栄次	第38回中部化学関係学協会支部連合秋季大会	2007/11	国内	三重	口頭
180	Elastic motion of RecA filaments and its role in homologous recombination	Taro Nishinaka, Yuko Doi, Reiko Hara, Eiji Yashima	5 th International Symposium on Nucleic Acids Chemistry	2007/11	国内	東京	ポスター
181	相同組換え反応による単鎖DNA-二重鎖DNAハイブリダイゼーションの蛍光顕微鏡観察	○原麗子 西中太郎 八島栄次	BMB2007(第30回日本分子生物学会年会・第80回日本生化学会大会 合同大会)	2007/12	国内	横浜	口頭
182	相同組換え時におけるRecAフィラメントの凝縮転移	西中太郎、原麗子、八島栄次	第30回日本分子生物学会年会・第80回日本生化学会年会 合同大会	2007/12	国内	横浜	口頭
183	Compaction of RecA filaments upon homologous pairing	西中太郎、原麗子、八島栄次	第45回生物物理学会年会	2007/12	国内	横浜	口頭
184	Helical Structures of Rigid-Rod Liquid Crystalline p-Conjugate Polymers	永井寛嗣	1 st HOPE Meeting	2008/2	国内	つくば	ポスター
185	Structures of Helical Poly(phenyl isocyanide) Derivatives	○永井寛嗣, 長谷陽子, 飯田拡基, 前田勝浩, 坂尻浩一, 大越研人, 八島栄次	NU-UM Joint Symposium on Supramacromolecular Material Science and Engineering in the 21st Century	2008/3	国内	名古屋	口頭
186	スピロボレートで架橋されたオリゴフェノール鎖からなるヘリケートの合成と構造変換	○三輪和弘・片桐洋史・長谷川俊秀・古荘義雄・八島栄次	日本化学会 第88春季年会	2008/3	国内	東京	口頭
187	アミジニウム-カルボキシレート塩橋形成を利用した相補的二重らせんポリマーの合成と構造	前田壮志・○古荘義雄・八島栄次	日本化学会第88春季年会	2008/3	国内	東京	口頭
188	相補的な二重らせん形成を介したオリゴマー鎖構造の識別	伊藤宏・長谷川俊秀・○古荘義雄・八島栄次	日本化学会第88春季年会	2008/3	国内	東京	口頭
189	親水性置換基を有するポリ(メタフェニレン)誘導体の水溶液中でのらせん形成	○五藤秀俊・責騰・後藤宏明・森野一英・古荘義雄・八島栄次	日本化学会第88春季年会	2008/3	国内	東京	口頭
190	側鎖に長鎖アルキル基を有する光学活性ポリフェニルイソシアナートの合成とその構造	板野元紀、前田勝浩、櫻井慎一郎、熊木治郎、八島栄次	第57回高分子学会年次大会	2008/5	国内	横浜	ポスター

通し 番号	題目	発表者	学会等の名称	開催 年月	国内/ 海外	開催場所	発表 種別
191	PMMAステレオコンプレックスにおける 分子量認識	熊木治郎、河内岳大、右手 浩一、北山辰樹、八島栄次	第57回高分子学会年次大会	2008/5	国内	横浜	ポスター
192	PMMAステレオコンプレックスのらせん 制御	河内岳大・○熊木治郎・北浦 敦志・草薙浩・八島栄次	第57回高分子学会年次大会	2008/5	国内	横浜	ポスター
193	オリゴフェノール鎖からなるホウ素ヘリ ケートの合成と構造変換	○三輪和弘・片桐洋史・長谷 川俊秀・古荘義雄・八島栄次	第57回高分子学会年次大会	2008/5	国内	横浜	口頭
194	相補的な二重らせん形成を介したオリ ゴマー鎖の識別	○古荘義雄・伊藤宏・長谷川 俊秀・八島栄次	第57回高分子学会年次大会	2008/5	国内	横浜	口頭
195	オキシエチレン鎖を有するポリ(メタ フェニレン)誘導体の水溶液中でのら せん形成	○古荘義雄・五藤秀俊・貴 騰・後藤宏明・森野一英・八 島栄次	第57回高分子学会年次大会	2008/5	国内	横浜	口頭
196	一方向巻きのらせん構造を有するフェ ニルイソシアニド二元共重合体が形成 するバイレイヤースメクチック液晶相	大越研人	第57回高分子学会年次大会	2008/5	国内	横浜	ポスター
197	ポリフェニルイソシアニド誘導体へのら せん誘起・記憶とその構造解析	○永井寛嗣, 長谷陽子, 飯 田拓基, 前田勝浩, 沢辺恭 一, 越智紀章, 坂尻浩一, 大 越研人, 八島栄次	第57回高分子学会年次大会	2008/5	国内	横浜	口頭

海外口頭・ポスター発表: 26件

国内口頭・ポスター発表: 171件