

アニュアルレポート 2022

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	3
研究活動概要	5
高分子合成化学研究室	6
高分子反応化学研究室	8
高分子物理化学研究室	10
高分子精密科学研究室	12
超分子機能化学研究室	14
高分子材料設計学研究室	16
高分子構造科学研究室	18
高分子溶液学研究室	20
論文リスト	23
Original Papers	24
Review Articles	31
Books	32
Miscellaneous Publications	33
修士・博士論文題目と修了者の進路	35
修士論文題目	36
博士論文題目	38
令和4年度博士前期・後期課程修了者進路	39

巻頭言

2019年12月に発生した新型コロナウイルスの流行は瞬く間に世界中に拡大し、既に3年が経ちました。国内ではようやく感染対策の緩和に向けて動き始めましたが、このアニュアルレポートの対象年2022年はまだ先行き不安定な状況であったこと、皆さんも記憶に新しいと思います。どの学会も春はオンラインで開催され、秋になってちらほらと現地開催にて実施されるようになりました。幸い、博士公聴会・修士論文発表会は完全に対面で実施することができ、今や講義や実験に関しては対面型で支障無く実施され、海外での国際学会への参加・発表の件数も次第に増えてまいりました。この3年間、大学らしい賑やかさを感じることもなく、研究室でのイベントも制限がかかっておりましたが、この先、再び活気のある世界が訪れることを祈念したいと思います。

令和4年3月に高分子集合体科学研究室教授の佐藤尚弘先生が定年退職されました。佐藤先生は大阪大学名誉教授の称号を授与され、高分子学会高分子科学功績賞を受賞されました。4月からは寺尾憲先生が高分子溶液学研究室教授に、川口辰也先生が高分子構造科学研究室講師に昇任されました。原田明名誉教授におかれましては令和4年秋の叙勲において瑞宝中綬章を受章されました。

ウクライナ危機や円安などの影響を受け、電気代が高騰しており、大学運営や自由闊達な研究環境を脅かす大事態になっています。また、定員充足率90%未満の場合、学生経費のうち未充足分に相当する額を研究科・各専攻の運営費交付金から国庫返納することになっていることから、博士後期課程の学生数減少は喫緊の課題です。一昨年からスタートした本学博士後期課程学生への助成制度を活用して将来の科学の発展を担う博士後期課程学生が多くなることを切に願いたいと思います。

本冊子は令和4年の高分子科学専攻所属研究室の主な研究活動内容と業績、本専攻修了者の論文題目と進路をまとめたものです。今後とも高分子科学専攻への相変わらぬご理解とご支援を賜りますよう、お願い申し上げます。

(令和4年度高分子科学専攻長 山口浩靖)



(令和5年3月に当専攻の博士前期課程を修了した学生諸氏)

最新の情報は高分子科学専攻ホームページ
<http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/graduate/mms/index.html>
をご覧ください。

大阪大学大学院 理学研究科 高分子科学専攻
Department of Macromolecular Science, Graduate School of Science, Osaka University

ホーム > 研究室紹介

専攻概要	→
研究室紹介	→
教員一覧	→
アニュアルレポート	→
入試情報	→
カリキュラム	→
公募情報	→
高分子研究所	→
内部限定	→

研究室紹介



高分子科学専攻は3つの基幹講座と一つの協力講座からなり、各講座がそれぞれ複数の研究室から構成されています。（図の講座名をクリックすると、概要紹介へジャンプします。）

基幹講座の研究については[アニュアルレポート](#)にも紹介されています。
[こちらも合わせてご覧ください。](#)

高分子科学専攻

検索

高分子科学専攻の構成（令和4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 金澤有紘
高分子反応化学研究室
教授 鬼塚清孝 准教授 岡村高明 助教 神林直哉
- 高分子構造・物性・機能論大講座
高分子物理化学研究室
教授 井上正志 准教授 浦川理
高分子精密科学研究室
教授 橋爪章仁 助教 中畑雅樹
超分子機能化学研究室
教授 山口浩靖 助教 小林裕一郎
- 高等共創研究院
高分子材料設計学研究室
教授 高島義徳
- 高分子凝集系科学大講座
高分子構造科学研究室
教授 今田勝巳 准教授 金子文俊 講師 川口辰也
助教 竹川宜宏
高分子溶液学研究室
教授 寺尾憲
- 情報高分子大講座（蛋白質研究所）
電子線構造生物学研究室
教授 加藤貴之 助教 岸川淳一
助教 高崎寛子
蛋白質結晶学研究室
教授 栗栖源嗣 准教授 田中秀明 助教 川本晃大
超分子構造解析学研究室
教授 中川敦史 准教授 山下栄樹 特任助教 松田真
准教授 鈴木守
- 安全衛生管理部
環境安全化学研究室
教授 山本仁

研究活動概要 (2022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) 金澤有紘 (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) ビニル付加・開環同時カチオン共重合 (4) 配列制御 (5) 分解性ポリマー (6) 機能性高分子

<令和4年度の主な研究活動概要>

これまで我々は、新しいリビングカチオン重合系やビニル付加・開環同時カチオン共重合系を検討し、様々な機能性ポリマーを精密合成してきた。本年度は、新しい重合法や配列制御重合系など、以下のような検討を行った。

(1) メタルフリー重合系の光照射による超加速、種々の温度応答性ポリマー合成

以前当研究室では、ジアルキルヨドニウム塩 (DAI 塩) を有機ルイス酸として用いたビニルエーテル (VE) のメタルフリーリビングカチオン重合系を開発した。最近、この重合中に光を照射すると、リビング性を保ったまま重合が数百倍加速されることを見いだした (図1)。

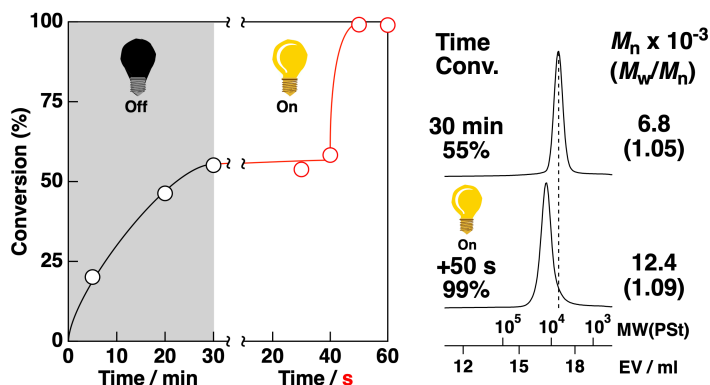


図1. メタルフリー重合系の光照射による超加速

そこで、この現象を詳しく検討して反応機構を考察するとともに、極性官能基を有する VE やカチオン重合性の低いスチレン系の光照射による高速制御重合を検討した。

一方、刺激応答性ポリマー合成検討の例として、脂肪族及び芳香族カルボン酸イオンを持つ種々のイミダゾリウム系イオン液体構造を側鎖に有する VE ポリマーを精密合成し、水中での LCST 型や UCST 型相分離挙動を見いだした。またそれらの交互共重合体の選択的分解性も検討した。

(2) アルコキシフタリドやジオキサランを用いた選択的かつ特異的な共重合

単独カチオン重合性を示さない環状ヘミアセタールエステル構造を有する 3-アルコキシフタリドや 1,3-ジオキサラン-4-オンを用いた共重合を検討した。その結果、前者の系からはオキシランとの共重合や VE を加えた系でモノマーの繋がる順番が一方向に制御された三元共重合 (図2) が可能なことが示された。後者の環状アセ

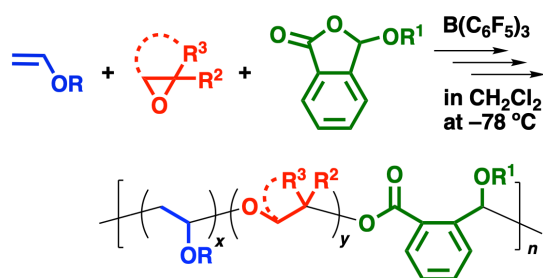


図2. 配列制御型三元共重合の例

タールとの共重合では、従来の機構とは異なる活性化モノマー機構やアセタール交換反応を伴う交差生長反応で共重合することがわかった (図 3 A)。

また、単独重合性が極めて低く解重合しやすいγ-ブチロラクトンを用い環状アセタールと共重合を行い、減圧や温度変化により配列制御や分解を検討した。特に

温度変化による配列制御では、加熱によりオリゴマーまで分解し、元の温度に戻すと再び重合する可逆的な挙動を示した (図 3 B)。

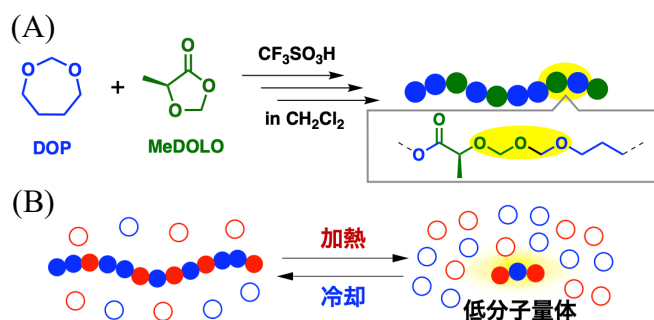


図 3. (A) ジオキソラノンを用いた特異な共重合、(B) 温度変化による配列制御の概念図

(3) 環状三量化反応を基盤とした配列制御されたポリマーの合成

以前の当研究室での VE とアルデヒドのカチオン交互共重合において、副反応として環状三量化反応が示された。その後、この環状三量化副反応を基盤として、特異な主鎖構造を有するポリマーの新規合成法が構築された。本年度は、環状三量化反応によって配列組み込み

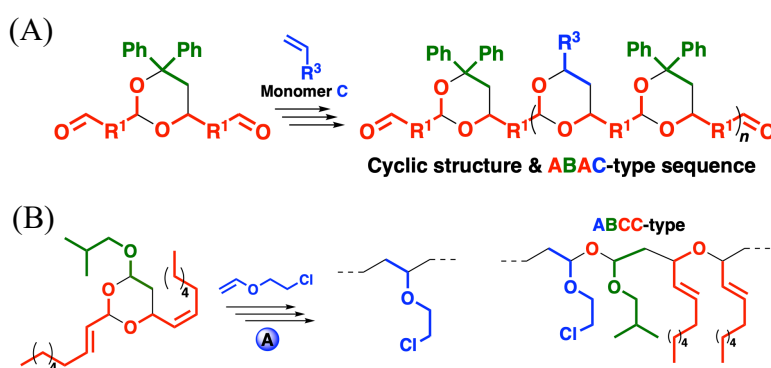


図 4. 環状三量化反応を基盤とした配列制御重合例

型モノマーを選択的に合成し、これを用いた重合により 2 種類の置換基が環状アセタール上に交互に配列した ABAC 型周期配列ポリ環状アセタールを合成した (図 4 A)。また、この環状三量体をモノマーとして用いたビニル付加・開環同時カチオン共重合も行った。この系では、アルデヒドとして立体障害の小さな共役アルデヒドを用いることで交差生長頻度が飛躍的に向上し、2-クロロエチル VE との交互共重合が進行することがわかった。さらに重合条件の最適化により、83%が ABCC 型周期配列に制御されたポリマーが合成できた (図 4 B)。

<参考文献>

1. Naito T.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *Polym. Chem.* **2022**, *13*, 5757–5768.
2. Nara, T.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *Macromolecules* **2022**, *55*, 6852–6859.
3. Azuma, J.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *Macromolecules* **2022**, *55*, 6110–6119.
4. Hada, R.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *Macromolecules* **2022**, *55*, 5474–5484.
5. Watanabe, H.; Kanazawa, A.; Okumoto, S.; Aoshima, S. *Macromolecules* **2022**, *55*, 4378–4388.
6. Maruyama, K.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *Macromolecules* **2022**, *55*, 4034–4045.
7. Hayashi, K.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *Macromolecules* **2022**, *55*, 3276–3286.

高分子反応化学研究室

<スタッフ> 鬼塚 清孝 (教授) 岡村 高明 (准教授) 神林 直哉 (助教)

<研究のキーワード>

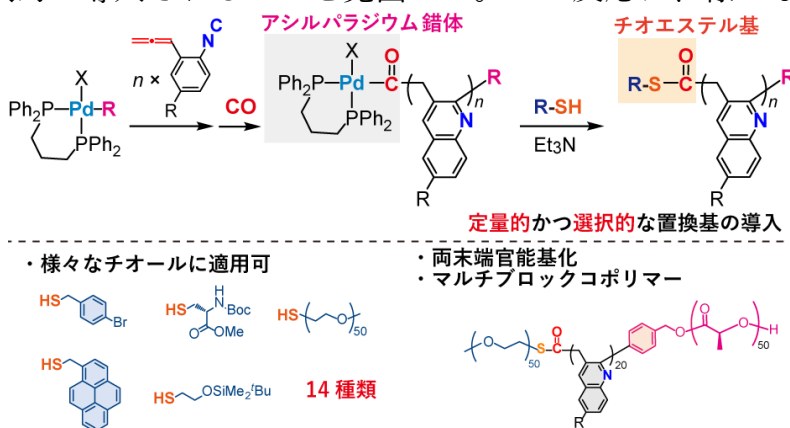
- (1) 高分子錯体 (2) 錯体触媒 (3) 不斉合成 (4) 不斉重合
(5) 非天然型ポリペプチド (6) 金属蛋白質 (7) 酵素モデル (8) 水素結合

<令和4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、有機金属錯体を用いた新しい高分子の合成と機能化について研究するとともに、拡張型ポリペプチドの合成、金属酵素モデル錯体の合成と特性についての研究を行った。

(1) ポリ(キノリレン-2,3-メチレン)の末端修飾:高分子末端アシルパラジウム錯体の形成を伴うチオカルボニル化反応

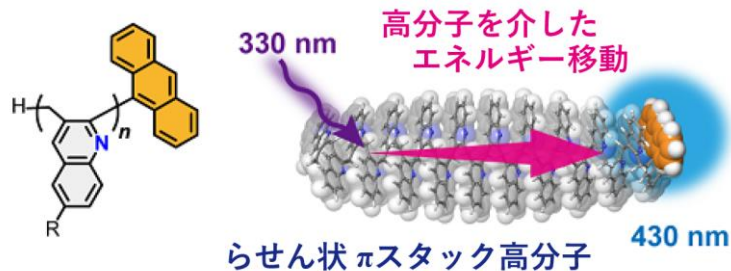
当研究室では、有機パラジウム錯体を開始剤とする *o*-アレニルアリールイソシアニドのリビング環化共重合反応により、ポリ(キノリレン-2,3-メチレン) (PQM)の合成に成功している。この重合反応は、反応後の成長末端に安定なキノリルメチルパラジウム錯体を有しており、この錯体を生かした高分子末端の新しい設計が期待される。本年度は、末端のパラジウム錯体に対して一酸化炭素を反応させることで、アシルパラジウム錯体として安定に単離し、その後チオールを反応させることで、定量的にチオエステル基が選択的に導入されることを見出した。この反応は、様々な置換基を成長末端に導入できるだけでなく、各種アリールパラジウム錯体を開始剤に用いた開始末端の官能基化¹と組み合わせた両末端官能基化やマルチブロック共重合体への展開も可能であり、多種多様な PQM の合成に成功した。



(2) 末端にアントラセン誘導体を有するπスタック型ポリ(キノリレン-2,3-メチレン)の合成とエネルギー移動特性²

分子内にπスタック構造を有する分子は、π電子系が積層することによって由来するエネルギー移動特性や特異な発光特性などが期待できる。当研究室では主鎖のキノリン環が、らせん状にπスタックした PQM の合成を報告している。本研究では、開始末端にアントラセン誘導体を導入したπスタック型 PQM を合成し、エネルギー移動特性を評価した。得られた PQM は、主鎖のキノリン環の励起波長に対して開始末端

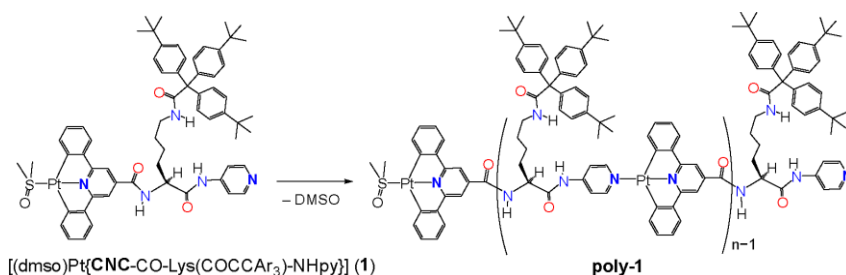
由来の発光を示し、この発光は主鎖のキノリン環から開始末端のアントラセン部位への分子内エネルギー移動に由来することを明らかにした。さらに、エネルギー移動には、 π スタック構造の安定性が重要であることがわかった。



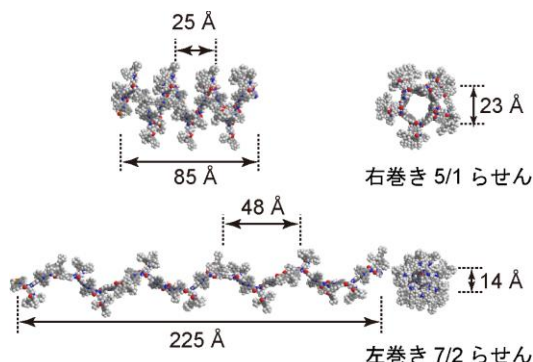
(3) 非極性溶媒中で配位結合を用いた白金錯体骨格を持つ拡張型ポリペプチドの合成

非常に嵩高く疎水的なアシルアミノ基を有するチオラート配位子は、疎水空間、立体障害、NH \cdots S 水素結合、アミド基の配位が総合的に作用し特異な配位空間を創出できる³。このようなアシルアミノ基を L-アミノ酸側鎖に導入することで配位結合の解離を抑制できる非極性溶媒への溶解度を向上させ、配位結合により拡張型ポリペプチドを合成した⁴。正方平面配位をとる白金(II)とジアニオンの三座配位子(CNC)、

中性の単座配位子（ピリジン）を組み合わせることで非対称な中性のモノマーユニット **1** を設計した（右図）。白金に配位したジメチルスルホキシド(DMSO)



はクロロホルム中で容易に解離し、再沈により取り除くことで重縮合が進行した。末端に配位した DMSO は ^1H NMR で定量でき、数平均重合度は 35 と見積もられた。また、DOSY スペクトルは 17 量体であることを示唆した。CD スペクトルと TD-DFT 計算によるシミュレーションから溶液中では右巻きの 5/1 らせん（右図）の動的な平衡状態として存在し、その比は 4:6 であることが明らかとなった。



<参考文献>

1. Kanbayashi, N.; Yamazaki, K.; Nishio, M.; Onitsuka, K. *Macromolecules* **2022**, *55*, 5027–5037.
2. Kanbayashi, N.; Nishio, M.; Okamura, T.; Onitsuka, K. *Polym. Chem.* **2023**, *14*, 412–420.
3. Tomita, Y.; Okamura, T.; Onitsuka, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2022**, *2022*, e202200546.
4. Okamura, T.; Ishikawa, M.; Onitsuka, K. *ACS App. Polym. Mater.* **2022**, *4*, 9472–9481.

高分子物理化学研究室

<スタッフ> 井上 正志 (教授) 浦川 理 (准教授)

<研究のキーワード>

- (1) マイクロゲル (2) 分子ダイナミクス (3) 分散系
- (4) ブロック共重合体 (5) からみ合い相互作用 (6) 修正応力光学則

<令和4年度の主な研究活動概要>

当研究室では、粘弾性測定、流動光学測定、誘電分散測定などを活用し、高分子などのソフトマターの物性とダイナミクスについて検討している。ここでは、半屈曲高分子性溶液のダイナミクスに関する研究についてまとめる。

(1) DNA 鎖を用いた半屈曲性溶液のレオロジーの探査

半屈曲高分子溶液のひとつの大きな特徴は、高濃度域で、からみ合い長さが Kuhn 長より短くなる **Tightly entangled regime** (緻密からみ合い領域) を発現することである。緻密からみ合い領域では、ゴム状平坦領域の応力の発現機構が、セグメントの配向緩和モードのみならず、セグメントの曲げモードが関与するようになる。この様子を Fig. 1 に示す。複屈折は、配向緩和モードを反映するので、緻密からみ合い領域応力と複屈折の比例関係 (応力光学則) が成立しなくなる。緻密からみ合い領域の存在は、理論的には示唆されているが、そのレオロジー的性質にはついては研究例がない。この理由は、粘弾性実験に適した実験系が限られている、あるいは緻密からみ合いが認識されていないことによる。2018 年にセルローストリスカルバメート CTC が、粘弾性測定に適したリン酸トリクレジル TCP に溶解することが報告された。この我々のグループでは、この系が緻密からみ合い領域を発現することを、粘弾性と複屈折の同時測定

にから示した¹。しなしながら、高濃度 (20%) 以上が必要となり、非線形粘弾性の探査は十分行えなかった。そこで、半屈曲高分子のモデル高分子として DNA を選んだ。

DNA の溶媒としてイオン液体の報告例があるが、実際に溶液を調製してみると、粘弾性をしめさず、螺旋構造の崩壊もしくは、分子切断生じることが示唆された。そこ

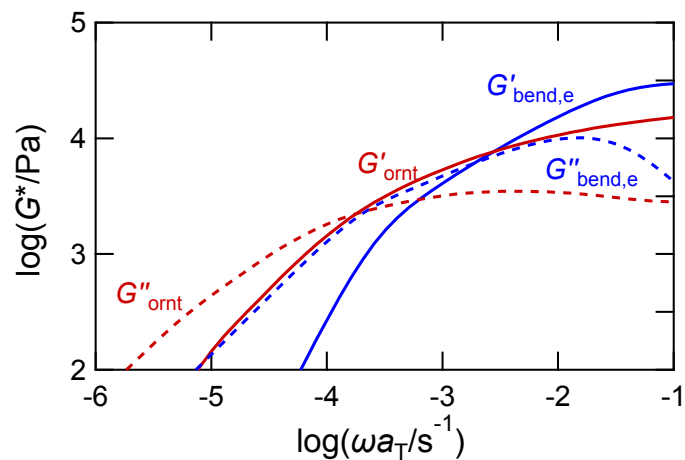


Fig. 1. ゴム状平坦領域から流動域における複素弾性率に関して、配向緩和モードと曲げモードの角周波数依存性 (概念図)

で、DNA 水溶液に対して、粘弾性測定を行った²。

まず、疎から密にからみ合った領域をカバーする絡み合った DNA 溶液の線形粘弾性特性を調査した。動的複屈折と粘弾性測定結果を比較したところ、Fig.2 に示すように、 $c < 15 \text{ mg/mL}$ の溶液では応力光学則が成り立つが、この濃度以上ではその法則は成り立たないことがわかった。この結果は、高濃度におけるゴム状平坦弾性率に、セグメントの曲げモード（曲率モード）が寄与していることを示す。

つぎに、密に絡み合った系の非線形粘弾性についても検討した。この結果を Fig. 3 に示す。 $c < 15 \text{ mg/mL}$ の通常のからみ合い領域(loosely entangled regime)では、定常粘性は Cox-Merz 則に従い、複素粘度とよい相関をしめした。一方、緻密からみ合い領域では、Cox-Merz 則が成立しないことがわかった。これは、濃度上昇に伴い出現する曲げモードが強い非線形性を持つためであると推定された。

非線形性の別の探査方法として、高せん断速度での粘度成長関数を測定すると、応力オーバーシュートが共通して観察された。せん断応力の最大値から求められる最大歪み γ_m は、通常の柔軟な高分子の挙動に従い、緩く絡み合った系では $\gamma_m = 2$ で観察された。一方、緻密からみ合い領域では、濃度が高くなるにつれて γ_m は小さくなり、非線形性が強くなることがわかった。

<参考文献>

1. Okada, Y.; Goto, Y.; Tanaka, R.; Katashima, T.; Jiang, X.; Terao, K.; Sato, T.; Inoue, T. *Macromolecules*, 2018, 51, 9626.
2. Kinoshita, M.; Urakawa, O.; Inoue, T. *Nihon Reorji Gakkaiishi*, 2022, 50, 225-233.

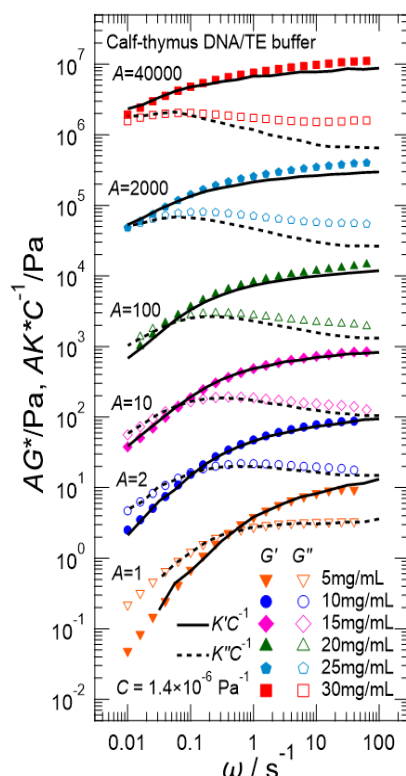


Fig. 2. DNA 水溶液の複素弾性率と複素光学係数の濃度依存性。

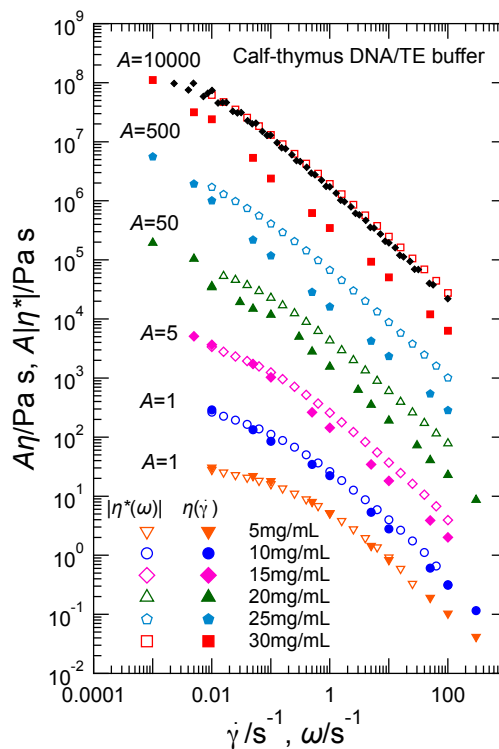


Fig. 3. DNA 水溶液における Cox-Merz 則の検証。

高分子精密科学研究室

<スタッフ> 橋爪 章仁 (教授) 中畑 雅樹 (助教)

<研究のキーワード>

- (1) 銅(I)触媒アジド・アルキン環化付加 (2) 立体規則性均一オリゴマー
(3) 制御ホルモース反応 (4) マイクロ波 (5) 生体高分子 (6) ヒドロゲル

<令和4年度の主な研究活動概要>

当研究室では、精密に合成した高分子を用いて、高分子の本質の理解と利用を目指して研究を行っている。令和4年度は、(1) 立体規則性高密度トリアゾール均一オリゴマーの合成、(2) マイクロ波照射下における選択的ホルモース反応、および(3) 糖タンパク質と合成高分子の融合によるヒドロゲルの形成について研究を行った。

(1) 立体規則性高密度トリアゾール均一オリゴマーの合成

近年の精密重合技術の著しい発展により、分子量、タクティシティ、モノマー配列がある程度制御されたポリマーの合成は可能となってきた。しかし、特定の分子量、タクティシティ、モノマー配列を有する均一ポリマーや均一オリゴマーの合成は今なお困難な課題である。当研究室で最近設計した *t*-ブチル 4-アジド-5-ヘキシノエート (tBuAH) の利点を活かして、高密度 1,2,3-トリアゾール骨格を有する異なる立体規則性を持つ均一オリゴマーを、アジ化、シリル保護基の脱保護、銅(I)触媒アジド・アルキン環化付加を繰り返すことによって段階的に合成した。得られた立体規則性均一オリゴマーは、固体状態では粉末 X 線回折により、溶液状態では磁場勾配スピネコーNMR、紫外吸収、円二色性分光法によって特性決定を行った。立体規則性均一オリゴマーの溶解性を調査したところ、トルエン、テトラヒドロフラン (THF)、アセトン、メタノールなどいくつかの溶媒で、立体規則性の異なる2つの8量体の溶液でゲル化が観察された (図1)¹。

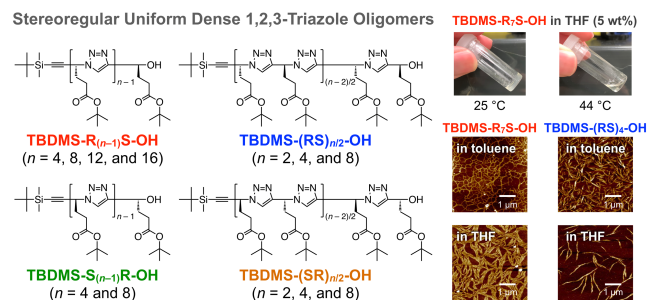


図1 立体規則性高密度トリアゾール均一オリゴマーのゲル・ゾル転移

(2) マイクロ波照射下における選択的ホルモース反応

ホルムアルデヒドは、 CH_2O という分子式を有し、 $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_n$ の一般構造式で表される糖の原料となりうる。1861年にButlerowがホルムアルデヒド水溶液を塩基性条件下で加熱することにより、ホルモースと呼ばれる糖に類似した化合物が得られることを報告した。この反応はホルモース反応と呼ばれる。ホルモースは分岐型やL-体など非天然型の糖と糖アルコールを含む複雑な混合物であることが明らかとなっている。一方、マイクロ波は一般的な熱源とは異なり、分子の回転運動を直接励起す

ることにより高速な加熱を可能とする。マイクロ波照射を用いたホルモース反応は、一例がごく簡単に報告されているのみで、反応条件の詳細や生成物のキャラクターゼーションは述べられていない。そこで当研究室では、マイクロ波照射下におけるホルモース反応について詳細を調査した。いくつかの反応条件でマイクロ波照射によるホルモース反応を行い、水酸化カルシウムを触媒として用いた高温短時間の反応において選択的に反応が進行し、分岐型の六炭糖と七炭糖を形成することが示された (図 2) ²。

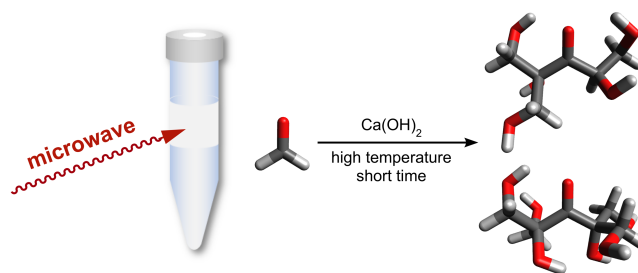


図 2 マイクロ波照射下における選択的ホルモース反応

(3) 糖タンパク質と合成高分子の融合によるヒドロゲルの形成

生体高分子は精密高分子の代表格である。動物の粘液の主成分をなす糖タンパク質ムチンは、ポリペプチドコアが高密度に糖鎖修飾されたボトルブラシ型構造を有する生体高分子であり、生体内で様々な役割を担う。水中でムチンを認識する合成高分子とムチンとの融合により、新しい材料の開発と医療方面への展開が期待される。そこで、*N,N*-ジメチルアクリルアミドと、糖を認識することが知られているボロン酸を有するモノマーとの共重合により水溶性高分子を合成した。生理的条件下の水溶液中でこれをブタ胃由来ムチンと混合すると、ムチン側鎖の糖鎖とボロン酸との可逆的結合によると思われる弾性率の上昇がみられ、ボロン酸導入率の大きなものではゲル化した。得られたゲルのうち、ボロン酸ユニットの導入率の低いものは細胞培養用培地中 37°C で速やかに溶解し、ある程度以上の導入率のものは一日以上溶解せずに形を保った。ゲルの共存下、培養皿上での種々の動物細胞の培養が可能で、ムチンに由来する特徴としてゲル非存在下と比較して培養皿表面への細胞接着が抑制されることがわかった (図 3: 基礎工学研究科との共同研究) ³。

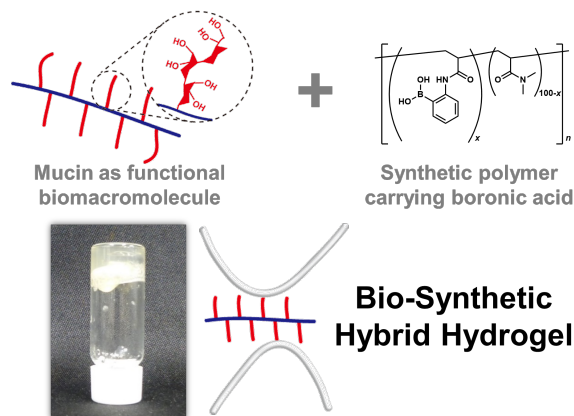


図 3 生体高分子ムチンと合成高分子との融合材料

<参考文献>

1. Kamon, Y.; Miura, J.; Okuno, K.; Yamasaki, S.; Nakahata, M.; Hashidzume, A. *Macromolecules* **2023**, *56*, 292-304.
2. Hashidzume, A.; Imai, T.; Deguchi, N.; Takabayashi, T.; Ikeda, T.; Michitaka, T.; Kuwahara, S.; Nakahata, M.; Kamon, Y.; Todokoro, Y. *RSC Adv.* **2023**, *113*, 4089-4095.
3. Nakahata, M.; Tominaga, N.; Saito, K.; Nishiyama, K.; Tanino, Y.; Saiki, K.; Kojima, M.; Sakai, S. *Macromol. Biosci.* **2022**, *22*, 2200055.

超分子機能化学研究室

<スタッフ> 山口 浩靖 (教授) 小林 裕一郎 (助教)

<研究のキーワード>

- (1) 超分子錯体
- (2) 環状高分子
- (3) ロタキサン
- (4) 逐次重合
- (5) 硫黄含有ポリマー

<令和4年度の主な研究活動概要>

当研究室では様々な相互作用を利用して、分子を特異的に結合させることにより機能性触媒や材料を開発している。令和4年度は(1)環状分子と高分子との擬ポリロタキサン構造体形成を利用して、高濃度条件下でも環状の高分子を合成できる方法論を開拓した。(2)連鎖重合で合成することが一般的な硫黄含有エポキシ樹脂を逐次重合にて得ることができた。

(1) 擬ポリロタキサンを超分子反応場とした環状高分子合成

環状高分子は、線状高分子とは異なる物性を持っていることから注目されている。環状高分子を得るには線状高分子の末端を分子内で結合させる必要があるが、高濃度条件下では分子間結合が分子内結合より優先されるため、一般的に低濃度で合成される。本研究では、複数の環状分子の空洞部を線状高分子が貫通した超分子構造体(擬ポリロタキサン(pPRx))を反応場として環状高分子を得る新しい方法論を開発した(図1)。

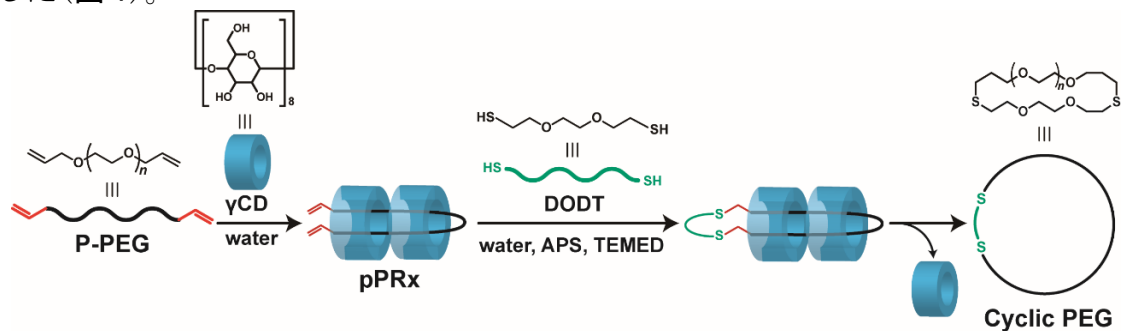


図1. 環状分子のポリマー包接を利用した環状高分子合成法

pPRx 形成を利用することで、末端同士を効率よく接近させ、その末端を連結することによって環状高分子を合成した。チオール-エン反応による環化反応を行った系では、環状分子非存在下での環状高分子収率が1%未満であったのに対して、環状分子添加系では14%となり、収率の向上とともに10倍以上高い濃度での合成が可能となった(図2)。¹

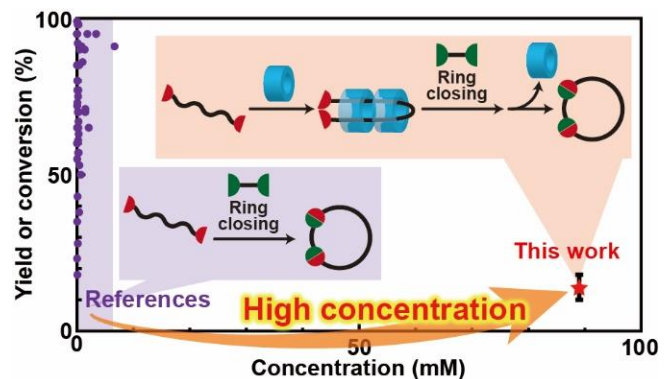


図2. 従来法と本研究での環状高分子合成における反応物質濃度比較

(2) 逐次重合法による硫黄含有ポリマーの合成

硫黄含有ポリマーは高い静電容量を有することから次世代電池などへの応用が期待されている。その合成法はラジカル重合法と重縮合法に大別される。ラジカル重合法は数多く検討されているが、重縮合はハロアルカンとの反応を利用したポリチオエーテルしか合成されていない。本研究では、世界で初めてエポキシモノマーと直鎖硫黄との逐次重合法によりチオエポキシ樹脂を合成した(図 3)。これまでの硫黄ポリマーは高温で環状硫黄を開裂させて重合させるために 180 °C 以上の加熱が必要であったのに対し、本研究でのチオエポキシ樹脂は室温で合成することができた。チオエポキシ硬化物の破壊エネルギーは硫黄含有率の高いほど大きく、 $n = 3$ のチオエポキシ樹脂の破壊エネルギーは、 $n = 1$ のチオエポキシ樹脂よりも 40 倍以上高かった(図 4)。硫黄含有率の高いチオエポキシ樹脂では自己修復能を有することがわかった。硫黄を原料に主鎖中に連続した硫黄鎖を有するチオエポキシ樹脂は強靱で自己修復機能を発現できることがわかった。²

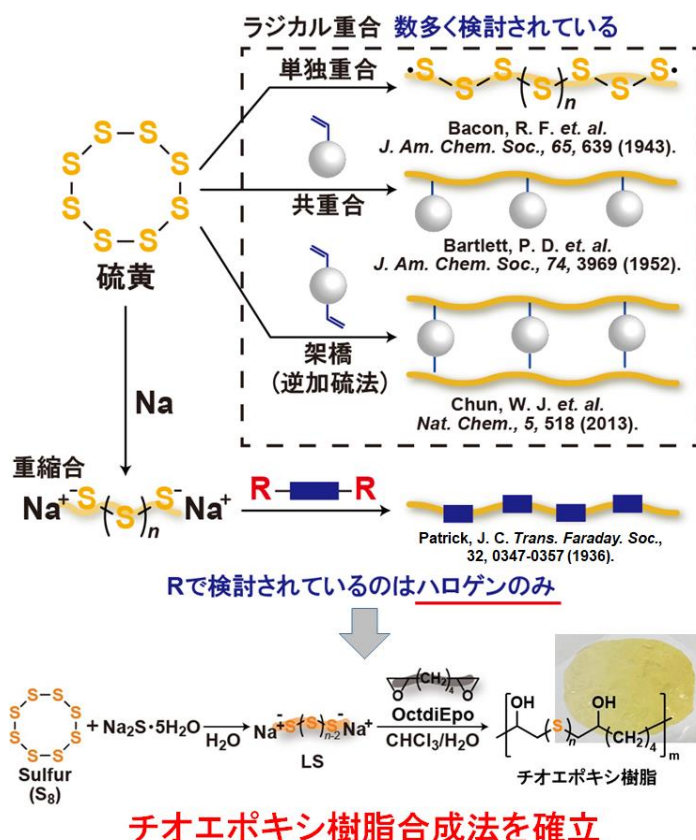


図 3. これまでの硫黄含有ポリマー合成法と本研究におけるチオエポキシ樹脂の合成ルート

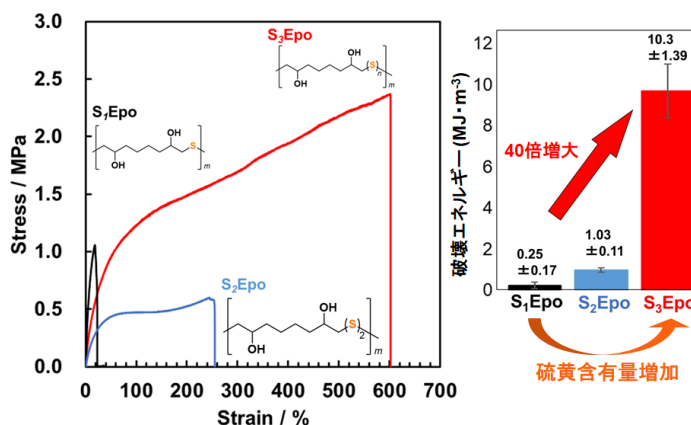


図 4. 本研究で合成されたチオエポキシ樹脂の力学特性

<参考文献>

1. Tsuji, Y.; Kobayashi, Y.; Xiao, C. L.; Harada, A.; Yamaguchi, H. Efficient cyclization of linear polymer with pseudopolyrotaxane assistance. *Chem. Lett.* **2023**, 52, 1–4.
2. 小林裕一郎, 堀口顕義, 北野大輝, 橋本駿, 山口浩靖、重硫黄含有高分子化合物及びその製造方法、ポリマー組成物並びに硫黄含有化合物、特願 2022-102152 (出願日: 2022年6月24日).

高分子材料設計学研究室

<スタッフ> 高島 義徳 (教授) 以倉 峻平 (特任助教) 山岡 賢司 (特任助教)

<研究のキーワード>

- (1) 特殊ネットワーク構築 (2) 材料機能創製 (3) 機能解析
 (4) 可逆性架橋 (5) 可動性架橋 (6) 力学・応答機能評価

<令和4年度の主な研究活動概要>

高分子材料に備わるさまざまな機能は、架橋点の設計により大きく影響される。本研究室では、独自の架橋設計による機能創製を試みており、令和4年度は、以下の4項目の材料を作製し、新たな材料機能の創製を試みた。

(1) 可動性架橋ネットワークの編み込みを駆使したデュアルネットワーク材料¹

可動性架橋材料は、架橋点が主鎖上を滑ることで強靱性を示す。そこへさらに異種ポリマーを主鎖に持つ別の可動性架橋ネットワークを編み込むことで可動性デュアルネットワーク(DC)材料の作製を試みた。延伸性の高い可動性架橋 poly(ethyl acrylate-butyl acrylate)(SC(EA-BA))と高破断応力を示す可動性架橋 poly(*N,N*-dimethylacrylamide)(SC(DMAA))を混合した DC(*w*)を作製した。*w* は材料中の SC(DMAA)の量である。得られた材料は一般的に両立が困難な延伸性と高破断応力を兼ね備え、*w* の値によって力学特性を制御できることが分かった(図 1)。

(2) 分子編み込みによる異種高分子材料² シクロデキストリン(CD)修飾直鎖ポリマー存在下で主鎖モノマーの無溶媒重合を行い、CD 環を主鎖が貫通した可動性架橋を有する分子編み込みによる異種高分子材料を作製した(図 2)。得られた材料は長い可動距離に基づく効率的な応力分散による強靱化に成功した。分子編み込みの設計を応用し、非相溶の Poly(ethyl acrylate)(PEA)と Polystyrene(PS)を可動性架橋で連結することにより、更なる強靱化とヤング率の向上を達成した。PEA 相は高い運動性に基づき応力分散性を付与し、PS 相はハードドメインとして寄与し、混合相により複数相の協奏的な働きを実現した。

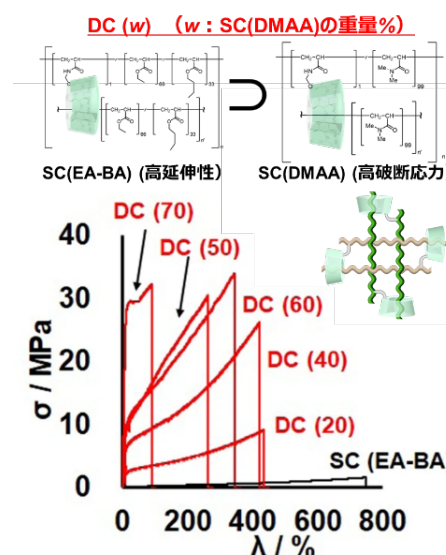


図 1. 可動性デュアルクロスネットワーク材料の応力(σ)-歪み(λ)曲線。

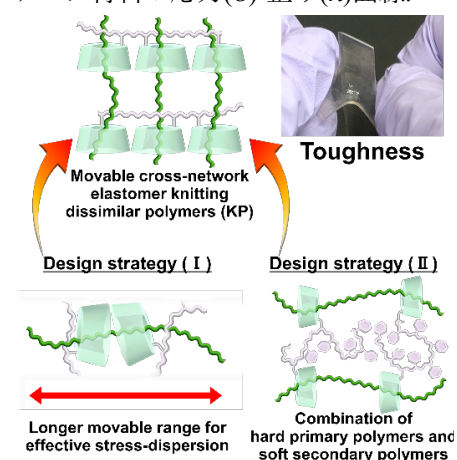


図 2. 分子編み込みによる異種高分子材料の強靱化・ヤング率向上設計。

(3) 光刺激応答性可動性架橋材料³ 6,6-ナイロンを主鎖とし、 γ CD と光異性化を示すアゾベンゼン誘導体間の 1:2 包接錯体を可動性架橋とする光刺激応答性材料を作製した(図 3(a))。本ナイロン材料は可動性架橋が存在するため、従来のナイロンに比べ、約 10 倍の靱性を示した。光刺激応答性を紫外線(UV)照射に伴う屈曲角度(θ)で評価した(図 3(b))。UV 照射を繰り返したとき、 γ CD を持たない材料は可逆性を示さないのに対して、 γ CD を持つ材料は γ CD によって構造が制限されたことで、アゾベンゼン間の π - π スタッキングの組み換えが起きず可逆性を示した。また、本材料に初期引っ張り歪みを加えなければ、 $\theta=2^\circ$ 程度であったが、あらかじめ引っ張り歪みを加えると θ は劇的に向上した(図 3(c))

(4) 延伸性に優れたポリウレタン材料⁴

アセチル化 γ CD(TAc γ CD)ジオールを用いた重付加反応で可動性架橋ポリウレタン材料(γ CDMe(x)PU, x :TAc γ CD ジオールの添加量(mol %))を作製した(図 4(a))。引張試験で γ CDMe(x)PU と化学架橋ポリウレタン材料(C(y)PU、 y :化学架橋剤の添加量(mol %))と直鎖ポリウレタン材料(LPU)のタフネスとヤング率を比較した(図 4(b))。 γ CDMe(9)PU のタフネスとヤング率は LPU より向上し、 $x = 13$ でヤング率はさらに向上した。 γ CDMe(x)PU は C(y)PU と比較してタフネスを維持したままヤング率が向上した。可動性架橋と水素結合を組み合わせ、ポリウレタン材料の強靱性と高ヤング率の両立に成功した。

<参考文献>

- 1.Kawai, Y.; Park, J.; Ishii, Y.; Urakawa, O.; Murayama, S.; Ikura, R.; Osaki, M.; Ikemoto, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A.; Inoue, T.; Washizu, H.; Matsuba, G.; Takashima, Y. *NPG Asia Mater.* **2022**, *14*, 32.
- 2.Ikura, R.; Murayama, S.; Park, J.; Ikemoto, Y.; Osaki, M.; Yamaguchi, H.; Harada, A.; Matsuba, G.; Takashima, Y. *Mol. Syst. Des. Eng.* **2022**, *7*, 733-745.
- 3.Park, J.; Tamura, H.; Yamaguchi, H.; Harada, A.; Takashima, Y. *Polym. J.* **2022**, *54*, 1213-1223.
- 4.Jin, C.; Park, J.; Shirakawa, H.; Osaki, M.; Ikemoto, Y.; Yamaguchi, H.; Takahashi, H.; Ohashi, Y.; Harada, A.; Matsuba, G.; Takashima, Y. *Soft Matter* **2022**, *18*, 5027-5036.

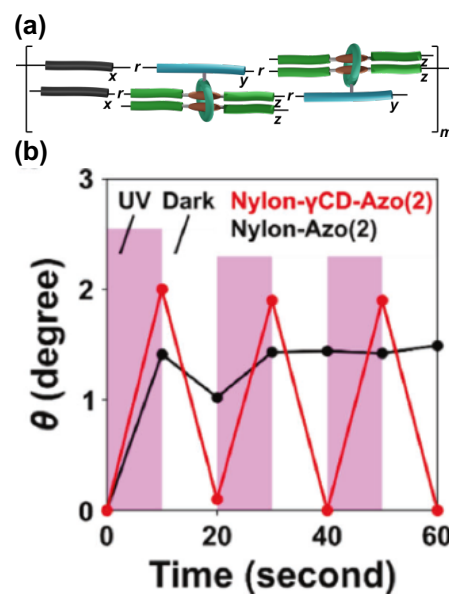


図 3. (a)光刺激応答性ナイロン材料の構造式の模式図. (b)曲げ角度(θ)の UV 照射繰り返し試験. (c)初期歪み印加による劇的な光刺激応答性の向上.

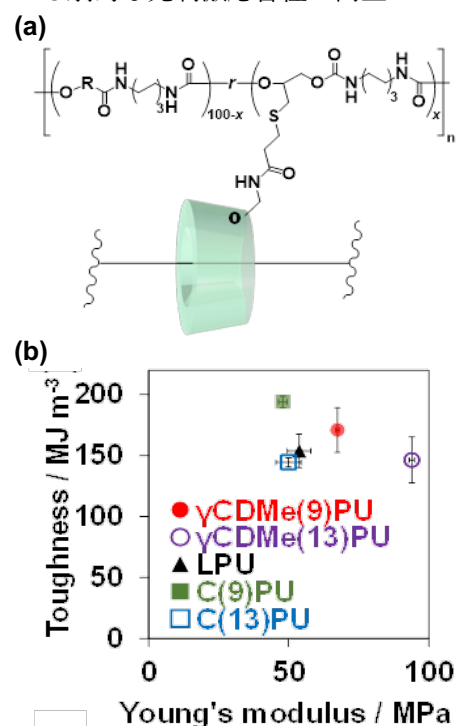


図 4. ポリウレタン材料の(a)化学構造および(b)タフネスとヤング率の関係.

高分子構造科学研究室

<スタッフ> 今田勝巳 (教授) 金子文俊 (准教授) 川口辰也 (講師)
竹川宜宏 (助教)

<研究のキーワード>

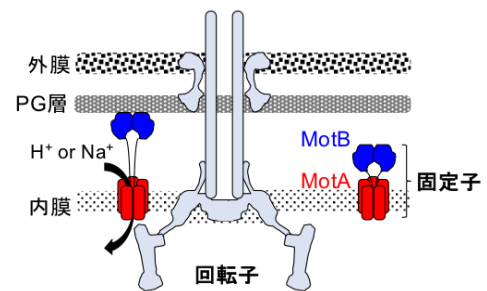
- (1) 生体高分子複合体
- (2) 超分子機械
- (3) 細菌べん毛
- (4) 分泌輸送装置
- (5) 構造解析
- (6) 中性子散乱

<令和4年度の主な研究活動概要>

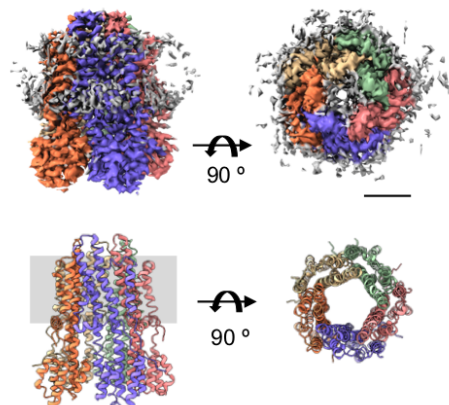
当研究室では、細菌べん毛システムや蛋白質分泌装置の構造・機能解析を中心に生体高分子でできた分子機械の作動原理の研究を行っている。また、合成高分子と低分子の複合体構造と物性を主にX線・中性子回折、赤外分光法により研究している。令和4年度は、(1) 高度好熱菌由来べん毛固定子蛋白質MotAの構造、(2) レジオネラ菌脱ユビキチン化酵素LotAの構造、(3) SANS/FTIR-ATR同時測定システムの開発とその実証試験についての研究を行った。

(1) 高度好熱菌由来べん毛固定子蛋白質 MotA の構造¹

細菌の運動器官であるべん毛の根本には蛋白質でできた直径約 45 ナノメートルの回転モーターがある。モーターは回転子と約 10 個の固定子で構成され、固定子中をイオンが流れると固定子と回転子の相互作用が変化し、回転力が発生する。1つの固定子ユニットは MotA と MotB の 2 種類の膜蛋白質から成る。最近、常温菌の固定子が MotA5-MotB2 で構成されることがクライオ電子顕微鏡を用いて明らかになったが、好熱菌固定子構成蛋白質の低分解能解析では異なる結果が得られていた。そこで、高度好熱菌 *Aquifex aeolicus* 由来 MotA (Aa-MotA) の高分解能構造をクライオ電子顕微鏡を用いて解析したところ、Aa-MotA は常温菌の固定子中の MotA と同様の 5 回回転対称性を持つリング構造を形成しており、MotA 単独で固定子ユニットと同様の複合体系性能を持つことがわかった。また、Aa-MotA の疎水性残基の 5 量体中での分布を調べたところ、サブユニット境界面と膜貫通領域の疎水性が常温菌固定子中の MotA と比べて著しく増加しており、高温環境下で Aa-MotA を安定化していると考えられる。



細菌べん毛モーター

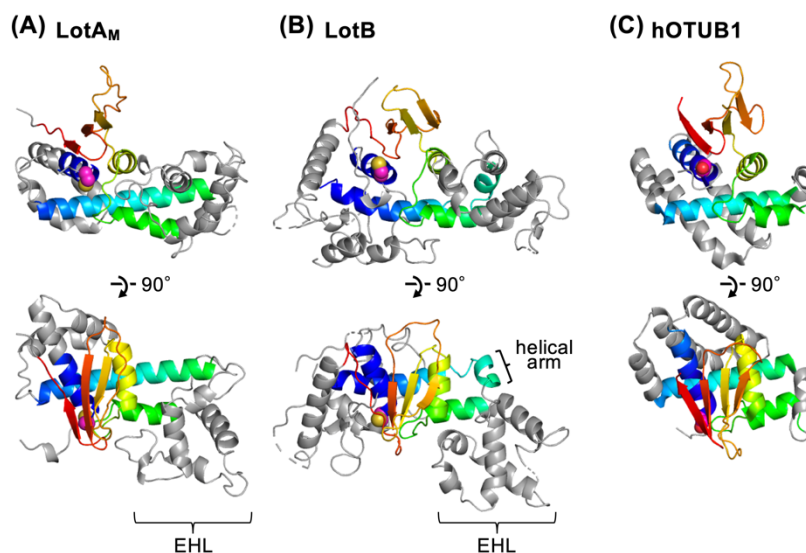


Aa-MotA 5量体の構造

(2) レジオネラ菌脱ユビキチン化酵素 LotA の構造²

肺炎を起こす病原細菌であるレジオネラは、宿主細胞に感染すると宿主ユビキチン反応系をハイジャックし、自身が増殖しやすい環境を作り出す。LotA はレジオネラが宿主細胞内へ分泌する脱ユビキチン化酵素(DUB)で、レジオネラの周囲のユビキチン鎖を除去し、ユビキチンが介在するオートファジーなどの宿主免疫機構からレジオネラを逃す働きを持つ。我々は LotA による脱ユビキチン化機構を解明するため

LotA の middle ドメイン (LotA_M)の X 線結晶構造解析を行い、LotA_M がヒトの DUB (hOTUB1)と構造がよく似たサブドメインとレジオネラの LotB 等に見られる EHL ドメインで構成されることを解明した。また、OTUB1 との構造比較と変異実験からユビキチンの結合部位と活性部位を明らかにした。



(3) SANS/FTIR-ATR 同時測定システムの開発とその実証試験

中性子小角散乱法(SANS)は高分子の高次構造研究に欠かせない強力な手法であるが、多成分系からより確かな構造情報を引き出すために、他の研究手法と組みあわせることが望まれる。既に SANS/赤外分光(FTIR)同時測定システムを開発し、ソフトマター系の構造形成の研究に適用してきた³。この手法をより広範な系に適用できるように、減衰全反射(ATR)法を導入した SANS/FTIR-ATR 同時測定システムを開発し、JRR-3 研究炉に設置されている SANS-J 小角散乱装置を利用して実証試験を行った。このシステムを合成高分子系の結晶化過程やデンプン老化現象に適用し、その有用性を確認した

<参考文献>

1. Nishikino, T.; Takekawa, N.; Tran, DP.; Kishikawa, JI.; Hirose, M.; Onoe, S.; Kojima, S.; Homma, M.; Kitao, A.; Kato, T.; Imada K. *Biochem Biophys Res Commun.* **2022**, *631*, 78–85.
2. Takekawa, N.; Kubori, T.; Iwai, T.; Nagai, H.; Imada K. *J Bacteriol.* **2022**, *204*, e0037621
3. Kaneko, F., Seto, N., Sato, S., Radulescu, A., Schiavone, M. M., Allgaier, J., & Ute, K. (2016). *J. Appl. Cryst.* **2016**, *49*, 1420–1427

高分子溶液学研究室

<スタッフ> 寺尾 憲 (教授)

<研究のキーワード>

- (1) らせん高分子 (2) 多重らせん (3) 静電相互作用
- (4) 時間分解測定 (5) 多分岐高分子 (6) キラル分離

<令和4年度の主な研究活動概要>

当研究室では、溶液中に存在する高分子鎖の分子形態、分子間相互作用、そして高分子ナノ集合体の構造を研究している。本年度は、(1) 塩化ナトリウム水溶液中における二重らせん多糖ザンサンの変性および再形成過程の動力学¹、(2) シリカナノ粒子とザンサンの複合体形成挙動²、(3) 多分岐構造を持つ高度分岐環状デキストリンカルバメート誘導体の分子構造とキラル認識能の解明³について研究を行った。

(1) 塩化ナトリウム水溶液中における二重らせん多糖ザンサンの変性および再形成過程の動力学¹

塩水溶液中低温で二重らせん構造をとるザンサンは、古くから増粘剤として食品に用いられている。高分子鎖の分子形態は溶液の粘性率に大きく影響するが、ザンサンの分子形態の温度変化、特に急激な温度変化に対する、分子形態の時間変化に

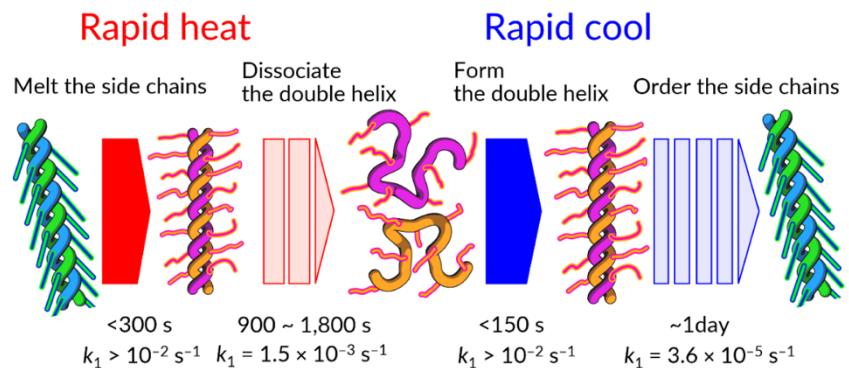


図 1. NaCl 水溶液中でのキサントンの変性と再形成過程の模式図

ついてはほとんど研究されていない。そこで本研究ではザンサン-塩化ナトリウム水溶液について、急激な温度変化に伴う二重らせん構造の融解および再形成過程を小角X線散乱 (SAXS)、円二色性 (CD) 測定によって調べた。温度上昇に伴い、CD で観測される側鎖の構造変化が迅速であるのに対し、SAXS より観測される主鎖の融解はゆっくりであることを明らかにした。これに対し、温度低下に伴う、二重らせん構造形成は、主鎖の二重らせん構造形成が先行し、側鎖の構造形成には1日以上時間を要することもわかった (図 1)。多重らせん構造の融解や再形成には、おもに CD などの分光法を用いて調べられることが一般的であるが、高分子自体の形の変化をより直接的にとらえる SAXS 法を併用することにより、中間体の存在が明らかになった。

(2) シリカナノ粒子とザンサンの複合体形成挙動²

当研究室では最近、シリカナノ粒子とコラーゲンが水溶液中で静電相互作用によ

る複合体を形成すること、そしてシリカナノ粒子の分布状態がコラーゲンの分子形態によって大きく変化することを報告した。そこで本研究では、水溶液中で温度変化に伴い、可逆に二重らせん—1本鎖の構造変化を起こす高分子電解質多糖ゼラン

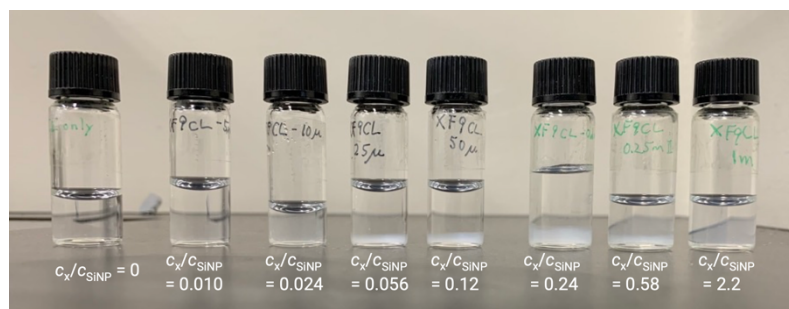


図 2. 混合比 c_x/c_{SiNP} の異なるシリカナノ粒子とゼランの混合水溶液の写真。ただし $c_{SiNP} = 0.6 \text{ mg cm}^{-3}$ 。

と正に帯電したシリカナノ粒子とのポリイオンコンプレクス形成挙動を研究した。電気泳動光散乱よりゼータ電位が反転する混合比付近で沈殿が観測されたのに対し (図 2)、ゼラン過剰の条件ではゼラン含量の増加とともに流体力学的半径が減少したことから、過剰量のゼランが複合体を安定化していることがわかった。また小角 X 線散乱測定より、複合体中でシリカ粒子は比較的疎に分布しており、ゼランのコンホメーションはシリカ粒子の集合状態に大きな影響を与えないこともわかった。

(3) 多分岐構造を持つ高度分岐環状デキストリンカルバメート誘導体の分子構造とキラル認識能の解明³

アミロペクチンを酵素処理して合成される高度分岐環状デキストリン (HBCD) は、水溶性、アミロペクチンと比較して狭い分子量分布をもつ。この HBCD を原料としてジメチルフェニルカルバメート誘導体 (HDMPC) を合成した。この高分子は図 3 に示すような剛直鎖からなる分岐鎖となる。有機溶媒中での分子形態を散乱法、粘度法により調べた。得られた回転半径と固有粘度は、同じモル質量をもつ線状鎖試料よりもはるかに小さく、形状因子は既存の多分岐鎖の理論で説明できた。HDMPC をシリカ粒子に担持させたキラルカラムは 8 種のラセミ体に対してキラル分離能を示し、線状鎖とは異なる化合物を分離すること、すなわち、多分岐鎖と低分子との分子間相互作用が線状鎖とのそれとは有意に異なることを明らかにした。

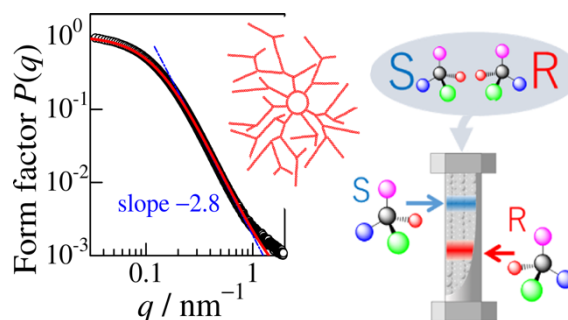


図 3. 酢酸メチル中における HDMPC の形状因子 $P(q)$ (左) とキラル分離カラムの模式図 (右)。

<参考文献>

1. Tomofuji, Y.; Matsuo, K.; Terao, K. *Carbohydr. Polym.*, **2022**, 275, 118681.
2. Tomofuji, Y.; Terao, K. *Macromol. Symp.*, **2023**, 408, 2200025.
3. Kishimoto, A.; Mizuguchi, M.; Ryoki, A.; Terao, K. *Carbohydr. Polym.*, **2022**, 290, 119491.

論文リスト
(2022 年分)

Original Papers

- O-1** Tandem Polymerization Consisting of Cyclotrimerization and Tishchenko Reaction: Synthesis of Acid- and Alkali-Degradable Polymers with Cyclic Acetal and Ester Structures in the Main Chain
Naito T.; Kanazawa, A.; Aoshima, S.
Polym. Chem. **2022**, *13*, 5757–5768.
- O-2** Alternating-Like Cationic Copolymerization of Styrene Derivatives and Benzaldehyde: Precise Synthesis of Selectively Degradable Copoly(styrenes)
Nara, T.; Kanazawa, A.; Aoshima, S.
Macromolecules **2022**, *55*, 6852–6859.
- O-3** Cationic Polymerizability of Vinyl Acetate: Alternating Copolymerization with 1,3-Dioxolan-4-ones and Branched Copolymer Formation with Cyclic Acetals
Azuma, J.; Kanazawa, A.; Aoshima, S.
Macromolecules **2022**, *55*, 6110–6119.
- O-4** Degradable Silyl Ether Polymers Synthesized by Sequence-Controlled Cationic Terpolymerization of 1,3-Dioxa-2-silacycloalkanes with Vinyl Ethers and Aldehydes
Hada, R.; Kanazawa, A.; Aoshima, S.
Macromolecules **2022**, *55*, 5474–5484.
- O-5** Role of the Counteranion in the Stereospecific Living Cationic Polymerization of N-Vinylcarbazole and Vinyl Ethers: Mechanistic Investigation and Synthesis of Stereo-Designed Polymers
Watanabe, H.; Kanazawa, A.; Okumoto, S.; Aoshima, S.
Macromolecules **2022**, *55*, 4378–4388.
- O-6** Alternating Cationic Copolymerization of Vinyl Ethers and Aryl-Substituted Cyclic Acetals: Structural Investigation of Cyclic Acetals on the Copolymerizability
Maruyama, K.; Kanazawa, A.; Aoshima, S.
Macromolecules **2022**, *55*, 4034–4045.
- O-7** Cationic Copolymerization of o-Phthalaldehyde and Vinyl Monomers with Various Substituents on the Vinyl Group or in the Pendant: Effects of the Structure and Reactivity of Vinyl Monomers on Copolymerization Behavior
Hayashi, K.; Kanazawa, A.; Aoshima, S.
Macromolecules **2022**, *55*, 3276–3286.

- O-8** Living and Alternating Cationic Copolymerization of o-Phthalaldehyde and Various Bulky Enol Ethers: Elucidation of the “Limit” of Polymerizable Monomers
Hayashi, K.; Kanazawa, A.; Aoshima, S.
Macromolecules **2022**, *55*, 1365–1375.
- O-9** ABC-Type Periodic Terpolymer Synthesis by a One-Pot Approach Consisting of Oxirane- and Carbonyl-Derived Cyclic Acetal Generation and Subsequent Living Cationic Alternating Copolymerization with a Vinyl Monomer
Maruyama, K.; Kanazawa, A.; Aoshima, S.
Macromolecules **2022**, *55*, 799–809.
- O-10** Stability Enhancement of a π -Stacked Helical Structure Using Substituents of an Amino Acid Side Chain: Helix Formation via a Nucleation–Elongation Mechanism
Kanbayashi, N.; Kataoka, Y.; Okamura, T.; Onitsuka, K.
J. Am. Chem. Soc. **2022**, *144*, 6080–6090.
- O-11** Polymerization of Expanded L-Amino Acids Containing Terminal Pyridyl Groups by Silver(I) Ions in Nonpolar Solvent
Okamura, T.; Tsubouchi, K.; Okada, A.; Onitsuka, K.
Polym. J. **2022**, *54*, 883–891.
- O-12** Synthesis Methodology of End-Functionalized Poly(quinolylene-2,3-methylene)s: Living Cyclocopolymerization Using Aryl Palladium Initiators Conveniently Prepared from Versatile Aryl Halide
Kanbayashi, N.; Yamazaki, K.; Nishio, M.; Onitsuka, K.
Macromolecules **2022**, *55*, 5027–5037.
- O-13** Unsymmetrical Metallosupramolecular Polycondensation of Expanded L-Amino Acid Containing Platinum(II) Complex in Nonpolar Solvents
Okamura, T.; Ishikawa, M.; Onitsuka, K.
ACS App. Polym. Mater. **2022**, *4*, 9472–9481.
- O-14** One Ligand Fits All: Formation and Stabilization of a Single-Ligand Arenethiolato Cobalt(II) Complex via Metal- π Coordination from a Bulky Acylamino Group
Tomita, Y.; Okamura, T.; Onitsuka, K.
Eur. J. Inorg. Chem. **2022**, *2022*, e202200546.
- O-15** Rheology of Tightly Entangled DNA Aqueous Solutions
Kinoshita, M.; Urakawa, O.; Inoue, T.
Nihon Reoroji Gakkaishi, **2022**, *50*, 225–233.

- O-16** Evaluation of Dynamic Viscosity in the 10 MHz Range Using a General-Purpose Quartz Crystal Microbalance
Yoshizawa, R.; Urakawa, O.; Inoue, T.
Nihon Reoroji Gakkaishi, **2022**, *50*, 333–337.
- O-17** Viscoelastic Effects on Molecular Dynamics of Dielectric Probes in Polymer Matrices
Urakawa, O.; Nobukawa, S.; Inoue, T.
Nihon Reoroji Gakkaishi, **2023**, *51*, 9–17.
- O-18** Synthesis of New Thermoresponsive Polymers Possessing the Dense 1,2,3-Triazole Backbone
Okuno, K.; Arisawa, T.; Kamon, Y.; Hashidzume, A.; Winnik, F. M.
Langmuir, **2022**, *38*, 5156–5165.
- O-19** A Bio-Synthetic Hybrid Hydrogel Formed under Physiological Conditions Consisting of Mucin and a Synthetic Polymer Carrying Boronic Acid
Nakahata, M.; Tominaga, N.; Saito, K.; Nishiyama, K.; Tanino, Y.; Saiki, K.; Kojima, M.; Sakai, S.
Macromol. Biosci., **2022**, *22*, 2200055.
- O-20** Modulation of Viscoelasticity and Interfacial Potential of Polyelectrolyte Brush by Ion-Specific Interactions
Yamamoto, A.; Hayashi, K.; Sumiya, A.; Weissenfeld, F.; Hinatsu, S.; Abuillan, W.; Nakahata, M.; Tanaka, M.
Front. Soft Matter, **2022**, *2*, 959542.
- O-21** Phenol-Grafted Alginate Sulfate Hydrogel as an Injectable FGF-2 Carrier
Goto, R.; Nakahata, M.; Sakai, S.
Gels, **2022**, *8*, 818.
- O-22** Control of Photoinduced Electron Transfer Using Complex Formation of Water-Soluble Porphyrin and Polyvinylpyrrolidone.
Cao, Y.; Takasaki, T.; Yamashita, S.; Mizutani, Y.; Harada, A.; Yamaguchi, H.
Polymers, **2022**, *14*, 1191.
- O-23** Supramolecular Polysulfide Polymers with Metal-ligand Interactions.
Yamagishi, Y.; Kobayashi, Y.; Horiguchi, A.; Kitano, D.; Yamaguchi, H.
ChemistrySelect, **2022**, *7*, e202103991.

- O-24** Multi-Energy Dissipation Mechanisms in Supramolecular Hydrogels with Fast and Slow Relaxation Modes.
Konishi, S.; Park, J.; Urakawa, O.; Osaki, M.; Yamaguchi, H.; Harada, A.; Inoue, T.; Matsuba, G.; Takashima, Y.
Soft Matter, **2022**, *18*, 7369–7379.
- O-25** Synergetic Improvement in the Mechanical Properties of Polyurethanes with Movable Crosslinking and Hydrogen Bonds.
Jin, C.; Park, J.; Shirakawa, H.; Osaki, M.; Ikemoto, Y.; Yamaguchi, H.; Takahashi, H.; Ohashi, Y.; Harada, A.; Matsuba, G.; Takashima, Y.
Soft Matter, **2022**, *18*, 5027–5036.
- O-26** Supramolecular Nylon-based Actuators with a High Work Efficiency Based on Host–guest Complexation and the Mechanoisomerization of Azobenzene.
Park, J.; Tamura, H.; Yamaguchi, H.; Harada, A.; Takashima, Y.
Polym. J., **2022**, *54*, 1213–1223.
- O-27** Fabrication and Mechanical Properties of Knitted Dissimilar Polymeric Materials with Movable Cross-Links.
Ikura, R.; Murayama, S.; Park, J.; Ikemoto, Y.; Osaki, M.; Yamaguchi, H.; Harada, A.; Matsuba, G.; Takashima, Y.
Mol. Syst. Des. Eng., **2022**, *7*, 733–745.
- O-28** Cellulose Nanofiber Composite Polymeric Materials with Reversible and Movable Crosslinks and Evaluation of Their Mechanical Properties.
Tsuchiya, H.; Asaki, Y.; Sinawang, G.; Asoh, T.; Osaki, M.; Park, J.; Ikemoto, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A.; Uyama, H.; Takashima, Y.
ACS Appl. Polym. Mater., **2022**, *4*, 403–412.
- O-29** Preparation of Dual Cross-Network Polymers by Knitting Method and Evaluation of Their Mechanical Properties.
Kawai, Y.; Park, J.; Ishii, Y.; Urakawa, O.; Murayama, S.; Ikura, R.; Osaki, M.; Ikemoto, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A.; Inoue, T.; Washizu, H.; Matsuba, G.; Takashima, Y.
NPG Asia Mater., **2022**, *14*, 32.
- O-30** Behavior of Supramolecular Cross-Links Formed by Host-Guest Interaction in Hydrogels Responding to Water Contents.
Ueda, C.; Park, J.; Hirose, K.; Konishi, S.; Ikemoto, Y.; Osaki, M.; Yamaguchi, H.; Harada, A.; Tanaka, M.; Watanabe, G.; Takashima, Y.
Supramol. Mater., **2022**, *1*, 100001.

- O-31** State- and Water Repellency-Controllable Molecular Glass of Pillar[5]arene with Fluoroalkyl Groups by Guest Vapor.
Onishi, K.; Ohtani, S.; Kato, K.; Fa, S.; Sakata, Y.; Akine, S.; Ogasawara, M.; Asakawa, H.; Nagano, S.; Takashima, Y.; Mizuno, M.; Ogoshi, T.
Chem. Sci., **2022**, *13*, 4082–4087.
- O-32** Thermoresponsive Hydrogels Reinforced with Supramolecular Cellulose Filler.
Sugawara, A.; Asoh, T.; Takashima, Y.; Harada, A.; Uyama, H.;
Chem. Lett., **2022**, *51*, 145–148.
- O-33** Design of Molecularly Imprinted Hydrogels with Thermoresponsive Drug Binding Sites.
Toyoshima, Y.; Kawamura, A.; Takashima, Y.; Miyata, T.;
J. Mater. Chem. B., **2022**, *10*, 6644–6654.
- O-34** Time-strain Inseparability in Multiaxial Stress Relaxation of Supramolecular Gels Formed via Host-guest Interactions.
Kimura, T.; Aoyama, T.; Nakahata, M.; Takashima, Y.; Tanaka, M.; Harada, A.; Urayama, K.;
Soft Matter, **2022**, *18*, 4953–4962.
- O-35** Electrochemical Analysis of Ferrocene in Bicontinuous Microemulsions Using β -cyclodextrin Modified Monolayer Graphene Electrodes.
Narafu, S.; Takashima, Y.; Niwa, O.; Yajima, T.; Ueno, Y.;
J. Electroanal. Chem., **2022**, *920*, 116575.
- O-36** Recent Advances in Smart Self-Healing Polymers and Composites (Second Edition).
Park, J.; Osaki, M.; Harada, A.; Takashima, Y.;
Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, **2022**, *Chapter 8*, 193–217.
- O-37** One-step Synthesis of Gelatin-conjugated Supramolecular Hydrogels for Dynamic Regulation of Adhesion Contact and Morphology of Myoblasts.
Hayashi, K.; Matsuda, M.; Mitake, N.; Nakahata, M.; Munding, N.; Harada, A.; Kaufmann, S.; Takashima, Y.; Tanaka, M.
ACS Appl. Polym. Mater., **2022**, *4*, 2595–2603.
- O-38** Additional Crystalline Structure of Syndiotactic Polystyrene Composites with Acetylated Cyclodextrin
Park, J.; Nagamachi, T.; Aoyama, T.; Hanada, K.; Harada, A.; Sera, M.; Takashima, Y.
Polym. Chem., **2022**, *13*, 4361–4365.

- O-39** Water Content and Guest Size Dictate the Mechanical Properties of Cyclodextrin Mediated Hydrogels
Whitaker, D. J.†; Park, J.†; Ueda, C.; Wu, G.; Harada, A.; Matsuba, G.; Takashima, Y.; Scherman, O. A. (†Authors contributed equally to this work)
Polym. Chem., **2022**, *13*, 5127–5134.
- O-40** Simultaneous Control of the Mechanical Properties and Adhesion of Human Umbilical Vein Endothelial Cells to Suppress Platelet Adhesion on A Supramolecular Substrate
Park, J.; Ueda, T.; Kawai, Y.; Araki, K.; Kido, M.; Kure, B.; Takenaka, N.; Takashima, Y.; Tanaka, M.
RSC Adv., **2022**, *12*, 27912–27917.
- O-41** Stimulus Responsive, Gelatin-Containing Supramolecular Nanofibers as Switchable 3D Microenvironments for Cells
Hayashi, K.; Matsuda, M.; Nakahata, M.; Takashima, Y.; Tanaka, M.
Polymers, **2022**, *14*, 4407.
- O-42** Structural Basis of Ubiquitin Recognition by a Bacterial Ovarian Tumor Deubiquitinase LotA
Takekawa, N.; Kubori, T.; Iwai, T.; Nagai, H.; Imada K.
J Bacteriol., **2022**, *204*, e0037621.
- O-43** Formation of Multiple Flagella Caused by a Mutation of the Flagellar Rotor Protein FliM in *Vibrio alginolyticus*.
Homma, M.; Takekawa, N.; Fujiwara, K.; Hao, Y.; Onoue, Y.; Kojima S.
Genes Cells., **2022**, *27*, 568–578.
- O-44** Structure of MotA, a Flagellar Sator Protein, from Hyperthermophile
Nishikino, T.; Takekawa, N.; Tran, DP.; Kishikawa, JI.; Hirose, M.; Onoe, S.; Kojima, S.; Homma, M.; Kitao, A.; Kato, T.; Imada K.
Biochem. Biophys. Res. Commun., **2022**, *631*, 78–85.
- O-45** ATP-dependent Polymerization Dynamics of Bacterial Actin Proteins Involved in *Spiroplasma* swimming
Takahashi, D.; Fujiwara, I.; Sasajima, Y.; Narita, A.; Imada, K.; Miyata, M.
Open Biol., **2022**, *12*, 220083.
- O-46** Interference of Flagellar Rotation Up-regulates the Expression of Small RNA Contributing to *Bordetella pertussis* Infection
Hiramatsu, Y.; Nishida, T.; Nugraha, DK.; Osada-Oka, M.; Nakane, D.; Imada, K.; Horiguchi, Y.
Sci. Adv., **2022**, *8*, eade8971.

- O-47** Interactive Polymorphic Crystallization Behavior in Eutectic Triacylglycerol Mixtures Containing Molecular Compound Crystals
Yoshikawa, S.; Watanabe, S.; Yamamoto, Y.; Kaneko, F.; Sato, K.
Cryst. Growth Des., **2022**, *22*, 1753–1763.
- O-48** Kinetics of Denaturation and Renaturation Processes of Double-stranded Helical Polysaccharide, Xanthan in Aqueous Sodium Chloride
Tomofuji, Y.; Matsuo, K.; Terao, K.
Carbohydr. Polym., **2022**, *275*, 118681.
- O-49** Molecular Structure and Chiral Recognition Ability of Highly Branched Cyclic Dextrin Carbamate Derivative
Kishimoto, A.; Mizuguchi, M.; Ryoki, A.; Terao, K.
Carbohydr. Polym., **2022**, *290*, 119491.

Review Articles

- R-1** π スタック型高分子の構造安定化とその形成機構の解明
神林 直哉
化学と工業, **2022**, 75, 825.
- R-2** Design of Self-Healing and Self-Restoring Materials Utilizing Reversible and Movable Crosslinks.
Ikura, R.; Park, J.; Osaki, M.; Yamaguchi, H.; Harada, A.; Takashima, Y.
NPG Asia Mater., **2022**, 14, 10.
- R-3** Micellar Structure of Hydrophobically Modified Polysaccharides in Aqueous Solution
Sato, T.; Yang, J.; Terao, K.
Polym. J., **2022**, 54, 403–412.

Books

- B-1** カチオン重合
青島 貞人, 金澤 有紘
高分子材料の事典, pp. 550–551, 朝倉書店 (2022).
- B-2** 配向 (分担執筆)
井上 正志
高分子材料の事典, pp. 434-435, 朝倉書店 (2022)
- B-3** 粘弾性 (分担執筆)
井上 正志
高分子材料の事典, pp. 446-447, 朝倉書店 (2022)
- B-4** 光学的性質 (分担執筆)
井上 正志
高分子材料の事典, pp. 496-497, 朝倉書店 (2022)
- B-5** 電氣的性質 (分担執筆)
浦川 理
高分子材料の事典, pp. 506-507, 朝倉書店 (2022)
- B-6** Cyclodextrin-based Chemo- and pH-responsive Polymer Systems for
Pharmaceutical and Biomedical Applications
Hashidzume, A.; Kamon, Y.; Harada, A.
*Chemoresponsive Materials: Smart Materials for Chemical and Biological
Stimulation*, pp. 298–342, RSC (2022).

Miscellaneous Publications

- M-1** 生体系と人工系のハイブリッド化による機能創成
山口 浩靖
生産と技術, 2022, 1, 47–50.
- M-2** 重硫黄含有高分子化合物及びその製造方法、ポリマー組成物並びに硫黄含有化合物
小林 裕一郎、堀口 顕義、北野 大輝、橋本 駿、山口 浩靖
特願 2022-102152 (出願日：2022 年 6 月 24 日).
- M-3** 複合材料及びその製造方法並びに架橋剤
高島 義徳、原田 明、朴 峻秀、河合 優作、金 昌明、大橋 康正、高橋 宏明、大崎 基史、高橋 和也、白川 瑛規
特願 2022-054198 (出願日：2022 年 3 月 29 日)
- M-4** 高分子複合材料及びその製造方法並びに高分子組成物
高島 義徳、原田 明、大崎 基史、朴 峻秀、以倉 峻平、梶本 晃太、白川 瑛規、北村 裕二郎、高橋 宏明、小林 純也
特願 2022-075994 (出願日：2022 年 5 月 2 日)
- M-5** シリコン系高分子化合物及びシリコン系高分子材料
高島 義徳、原田 明、大崎 基史、朴 峻秀、吉田 大地、中川 秀夫、五十嵐 実、加藤 野歩、亀井 正直、小倉 健太郎
PCT/JP2022/028405 (出願日：2022 年 7 月 21 日)
- M-6** ホスト基含有重合性単量体、高分子材料及びそれらの製造方法
高島 義徳、原田 明、大崎 基史、朴 峻秀、以倉 峻平、金 昌明、白川 瑛規、北村 裕二郎
PCT/JP2022/031384 (出願日：2022 年 8 月 19 日)
- M-7** 硬化物、自己修復部材、接着剤、硬化物の製造方法、修復方法、硬化物の分解方法、及び、単量体
高島 義徳、河合 優作、内藤 昌信
特願 2022-142380 (出願日：2022 年 9 月 7 日)
- M-8** 重合体、樹脂組成物及び医療用材料
高島 義徳、朴 峻秀、田中 賢、上田 智也、荒木 久美子、竹中 直巳、久禮 文章
特願 2022-154478 (出願日：2022 年 9 月 28 日)

- M-9** 複合構造体、複合体の製造方法、成形体および成形体の製造方法
高島 義徳、朴 峻秀、以倉 峻平、奈良 早織、東田 和樹
特願 2022-190353 (出願日：2022 年 11 月 29 日)
- M-10** 複合ポリマー材料及びその製造方法並びに光学材料
高島 義徳、朴 峻秀、以倉 峻平、中川 秀夫、五十嵐 実、加藤 野
歩、亀井 正直、小倉 健太郎
特願 2022-201533 (出願日：2022 年 12 月 16 日)
- M-11** In Search of Real Images of Insect Cuticular Lipids: Synchrotron Radiation FTIR
ATR Microspectroscopy Study on Insect Body Surfaces
Kaneko F.; Katagiri, C.
SPRING-8/SACLA Research Frontiers 2021, 2022, 36–37.
- M-12** Kinetics of Denaturation and Renaturation Processes of Double-stranded Helical
Polysaccharide, Xanthan in Aqueous Sodium Chloride
Tomofuji, Y.; Matsuo, K.; Terao, K.
HiSOR Activity Report 2021, 2022, 89–90.

博士・修士論文題目と 修了者の進路

修士論文題目（令和4年度修了者）

学生氏名	指導教員	論文題目
朝木 佑貴	高島 義徳	高分子/セルロース複合材料の高靱性化を目指した材料設計
五十嵐 玲香	今田 勝巳	細菌べん毛 Class2蛋白質の輸送解析
井上 遼哉	井上 正志	シンジオタクチックポリスチレンの ϵ 結晶中に包接されたゲスト分子の回転ダイナミクス
上田 将大	青島 貞人	イオン液体型ビニルエーテルと共役アルデヒドからなる交互共重合体の精密合成： 温度応答性と酸分解性に及ぼすシーケンスの影響
上堀 まりあ	今田 勝巳	細菌べん毛モーター固定子の構造変化の解析と固定子の回転計測実験系の構築
大坪 史歩	今田 勝巳	新規赤色蛍光蛋白質の X 線結晶構造解析による、赤色発色団の形成機構の解明
大前 知輝	橋爪 章仁	カチオン性およびノニオン性側鎖を有する水溶性高密度トリアゾールポリマーの合成
大政 壮平	栗栖 源嗣	ヘリオバクテリア由来光合成電子伝達タンパク質 PshB の X 線結晶構造解析
奥野 晃司	橋爪 章仁	新規感熱応答性高密度トリアゾールポリマーの合成 – 感熱応答挙動に対する立体効果 –
小田垣 空良	鬼塚 清孝	システイン誘導体と末端パラジウム錯体の反応によるポリ(キノリレン-2,3-メチレン)の末端官能基化
北野 大輝	山口 浩靖	高い溶解度と分子量を有する硫黄含有ポリマーの合成
阪本 和香	井上 正志	半屈曲性高分子溶液に対する粘弾性理論の展開
佐川 航大	寺尾 憲	水溶液中でのコラーゲンと金ナノ粒子の複合体形成
清水 夕稀	高島 義徳	変位量と屈曲速度の向上を目指した光応答性材料の創製

白井 利奈	中川 敦史	VSP の Lys-364における変異が基質特異性に与える影響
高橋 由佳	青島 貞人	3-アルコキシフタリドとオキシランのカチオン開環共重合およびビニルエーテルとの配列制御三元共重合
竹林 加那	青島 貞人	環状アセタールと γ -ブチロラクトンあるいは1,3-ジオキソラン-4-オン類のカチオン開環共重合：主鎖組換え反応を伴う共重合および外部刺激による配列制御
辻 佳弘	山口 浩靖	γ シクロデキストリンの超分子錯体形成を利用した環状ポリマーの合成
長瀬 匡史	寺尾 憲	水溶液中での星型高分子の温度上昇に伴うナノ微粒子形成挙動
中田 裕万	寺尾 憲	温度応答性アミロース誘導体水溶液の 相分離挙動と複合体形成能
橋尾 和希	加藤 貴之	ヒト由来 Pannexin 2および Pannexin 3の構造解析を目指した発現系の構築
堀口 顕義	山口 浩靖	エポキシモノマーとの重縮合による硫黄含有ポリマーの室温合成
松尾 尚紀	青島 貞人	種々のカルボン酸イオンを対アニオンとしたイミダゾリウム系イオン液体型ポリマーの精密合成と多様な温度応答挙動
三島 祐司	青島 貞人	ジアリールヨードニウム塩を有機ルイス酸触媒として用いたメタルフリーリビングカチオン重合の光照射によるリビング的高速化
水口 まどか	寺尾 憲	環状および多分岐構造を持つアミローストリスフェニルカルバメート誘導体の分子形態とキラル分離挙動
山本 智彬	橋爪 章仁	高密度トリアゾール骨格を有する連鎖制御両親媒性高分子の合成
Chunlin Xiao	山口 浩靖	Control of polymer morphology in the photopolymerization of cinnamic acid derivatives

以上27名

博士論文題目（令和4年度修了者）

学生氏名	指導教員	論文題目
川島 信之	山口 浩靖	Enhancing the role of polylactic acid in the circular economy: from chain extending polymerization to identification of a degrading microorganism” (サーキュラーエコノミーにおけるポリ乳酸の役割の向上：鎖延長による高分子化から生分解性を有する微生物の同定まで)
石塚 幸輝	橋爪 章仁	Synthesis of interval-controlled polymers using monodisperse oligo(ethylene glycol)s by click chemistry and their functions (クリックケミストリーによる単分散オリゴエチレングリコールを用いた間隔制御高分子の合成とその機能)
小西 昂	高島 義徳	Study on mechanical property of hydrogels based on relaxation behavior by reversible cross-links (可逆性架橋点の緩和挙動に基づくヒドロゲルの力学特性に関する研究)
富田 悠介	鬼塚 清孝	Creation of Novel Arenethiolato Ligands Containing Bulky Acylamino Groups: The Effect of Hydrophobic Coordination Pocket on Complexation (嵩高いアシルアミノ基を持つ新奇アレーンチオラート配位子の創出：疎水性配位ポケットが錯形成に及ぼす影響)
内藤 理	青島 貞人	Synthesis and Characteristic Degradation of Polymers with Cyclic Acetal Units in the Main Chain: Novel Polyaddition and Its Sequence Control (主鎖構造に環状アセタールを有するポリマーの合成および特異な分解性：新規重付加反応とその配列制御)

以上5名

令和4年度博士前期・後期課程修了者進路

<博士前期課程>

就職（株式会社は省略）

旭化成

大阪府

クラレ

阪本薬品工業

住友化学

積水化学

帝人

東ソー

トランスコスモス

PwC コンサルティング

マクセル

AGC

花王

クレハ

信越化学

住友ベークライト

ダイキン

東亜合成

トヨタ自動車

日本触媒

ボストンコンサルティンググループ

ライオン

<博士後期課程>

就職（株式会社は省略）

積水化学

三井化学

東レ

三菱ケミカル

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 2022

令和5年5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
