アニュアルレポート 2023



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

目 次

	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5年度博士前期・後期課程修了者進路	39

巻頭言

2023年5月から新型コロナウイルス感染症の位置づけが「新型インフルエンザ等感 染症(いわゆる2類相当)」から「5類感染症」になり、人々の生活は再び2019年 12月以前の活気を取り戻しつつあります。ここ数年オンラインで開催されていたイベ ントや会議もオンサイトで実施されるようになりました。当専攻の多くの研究室が関 わる学会(高分子学会)は2022年秋から既に対面での開催となり、2023年は年次大 会と討論会ともに通常通り対面にて行われました。海外での国際学会への参加・発表 の件数も増えており、再び人々の交流が盛んになったことを実感しています。

さて、2023年度の本学理学研究科高分子科学専攻所属メンバーが関わる出来事をご 紹介いたします。4月1日付けで高島義徳教授が、大阪大学高等共創研究院から高分 子構造・物性・機能論大講座・高分子材料設計学研究室へ配置換えとなり、当専攻の 豊中キャンパス基幹講座は7研究室から8研究室に増えました。嬉しいことに、当専 攻所属のスタッフや学生が所属学会において複数の研究・論文発表賞を受賞したとの 報告が届いています。この3月には2000年から高分子合成化学研究室を主宰されて こられた青島貞人教授が定年退職され、大阪大学名誉教授の称号を授与されました。

当専攻の博士前期課程・博士後期課程学生数について、最近数年の動向を見てみる と、博士前期課程へは毎年コンスタントに多くの本学学部生が進学を希望し、学外か らも多くの入学希望者がおられます。一方、博士後期課程定員充足率はコロナ禍前後 で一気に変化しました。2020年度までは理学研究科6専攻中最も高いか2番目の充足 率を保っていましたが、2021年度から博士後期課程在籍者数は減少傾向となりました。 高分子科学は人類の経済活動に大きくかかわっているが故に社会の景気動向に影響 されやすく、学生が早く就職したいと考えたように思われますが、2024年4月時点で の当専攻博士後期課程入学定員充足率は再び2020年までの高い数値に戻りました。 多くの留学生や社会人ドクターも迎えることができ、今後の当専攻での研究活動がま すます活発になりそうです。

本冊子は2023年度の高分子科学専攻所属研究室の主な研究活動内容と2023年の業績、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5年度高分子科学専攻長 山口浩靖)

1

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。





高分子科学専攻の構成(令和5年度)

\bigcirc	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			
	※ 青島教授は令和6年3 金澤准教授が研究室を	3 月末で定 を代表され	E年退職され、 よす。	令和6	年4	月からは
	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
0	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	座 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
	高分子材料設計学研究室 教授 高島義徳			特任即 特任即	力教 力教	以倉崚平 山岡賢司
\bigcirc	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	講師助教	川口 竹川	辰也 官宏
	高分子溶液学研究室 教授 寺尾憲				137.1	
\bigcirc	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	沂)		助教助教	岸川 髙﨑	淳一 寛子
	蛋白質結晶学研究室 教授 栗栖源嗣	准教授	田中秀明	助教助教	大出	真央 晃大
	超分子構造解析学研究室 教授 中川敦史	准教授 准教授	山下栄樹 鈴木守	特任即	力教	松田真
\bigcirc	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 (2023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) カチオン重合 (3) リビング重合 (4) 開環重合

(5) 配列制御 (6) 分解性ポリマー (7) 機能性高分子

<令和5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,精密 な構造をもつ機能性・分解性ポリマー合成やモノマー配列制御,複数要素の同時制 御系の構築などを見据え,以下のような検討を行った。

(1) 多官能性開始剤を用いたリビングカチオン重合による温度応答性ポリマーの合成

カリックスアレーンから合成した四官能性・八官 能性開始剤や、数十個の開始点をもつグラフトポリ マー型マクロ開始剤を用いたリビングカチオン重合 により、多分岐型ポリビニルエーテル(VE)の合成

を検討した。適切に設計された条件下,開始点からリビング重合が進行し,長さの 揃った多数の分岐鎖をもつポリマーが得られた。水中で温度応答性を示す VE を用 いた場合には,分岐数などによって異なる応答挙動を示すことがわかった。

(2) スチレン類とアルデヒドのカチオン共重合による分解性ポリスチレン類の合成

p-メチルスチ レンの制御カチ オン重合が進行 する条件を設計

し、その重合中にベンズアルデヒドを添加することで、鎖の任意の位置に酸分解性 部位をもつ分解性ポリスチレン類の合成法を開発した。また、インデンとベンズア ルデヒドのカチオン共重合系の構築により、高いガラス転移点をもち酸分解性を示 すポリマーが得られた。

(3) タンパク質の分解機構から着想を得た選択的分解性を示す高分子のリビングカチ オン重合による精密合成 Poly-A alone Mixing Poly-A with Poly-B

ユビキチンが結合したタンパク質のみがプロテア ソームによって選択的に分解される系に着想を得た 合成高分子分解系の構築を行った。酸分解性ユニッ トをもち,疎水性 VE ブロックと D-ラクチドブロッ クからなるブロックポリマーは疎水性のため,水中 では凝集し分解は進行しにくいと考えられる。そこ で,親水性 VE と L-ラクチドからなる親水性ブロッ クポリマーを混合し,ラクチド部位どうしがステレ オコンプレックスを形成することで疎水性ブロック



ポリマーの凝集をほどき、その分解を促進するような系を検討した。

(4) 光開始・リビング・配列制御カチオン三元共重合系

当研究室で過去に報告 した VE, オキシラン, ケトンの配列制御カチオ

ン三元共重合系に、シクロヘキセンオキシドのリビングカチオン重合系と、ジア リールヨードニウム塩を光開始剤に用いた光開始カチオン重合系を組み合わせ、光 開始によって分子量とモノマー配列を同時に制御する新しい重合法を構築した。重 合条件を適切に設計することで、長寿命生長種の生成を伴う重合が進行し ABC 型周 期に近いモノマー配列のポリマーが生成する系が見出された。

(5) 糖由来環状アセタールとビニルエーテルのビニル付加・開環カチオン共重合

再生可能な原料で構造や立 体に多様性を持つ糖からは、 様々な環状アセタールが合成 可能であることが知られてい る。そのような糖由来環状ア セタールと VE のカチオン共 重合を検討した。共重合の有 無は、環状アセタールの立体 的かさ高さや置換基の種類に 依存することがわかった。ま



た、用いる開始剤・触媒も共重合における交差生長反応の頻度に影響を与えた。

(6) ビニルエステルと 3-アルコキシフタリドの交互カチオン共重合

当研究室では以前, 酢酸ビニル (VAc) がカチオン共重合性を示し, 1,3-ジオキソラン-4-オンとの交互共 重合体および 1,3-ジオキサンとの分 岐型共重合体が生成する系を構築 した。今回, 1,3-ジオキソラン-4-オ ンと同様に環状へミアセタールエ



ステル構造をもつ 3-アルコキシフタリドをコモノマーとして用いると, VAc などの ビニルエステルとの交互共重合がより効率的に進行することを見出した。また,光 二量化反応性の側鎖をもつ桂皮酸ビニルとの交互共重合体も得られ,その分子内架 橋反応により,酸分解性を示す一分子鎖ナノ粒子の合成も行った。

<参考文献>

- 1. Naito, T.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. Giant 2023, 14, 100159.
- 2. Maruyama, K.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. Macromolecules 2023, 56, 4190.
- 3. Naito, T.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. Polym. Chem. 2023, 14, 2829.
- 4. Takahashi, Y.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *Macromolecules* 2023, 56, 4198.
- 5. Takebayashi, K.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. Macromolecules 2023, 56, 5524.
- 6. Mishima, Y.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. Macromolecules 2023, 56, 6941.
- 7. Matsuo, N.; Ueda, M.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. Polym. Chem. 2023, 14, 4804.
- 8. Takebayashi, K.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. Polym. J. 2024, 56, 309.
- 9. Watanabe, H.; Mishima, Y.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. Polym. Chem. 2024, 15, 1062.
- 10. Eguchi, Y.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. Macromolecules 2024, 57, 3346.

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5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) 有機ニッケル錯体へのアルキルイソシアニドーアレンの交互挿入反応に基づく リビング環化共重合反応¹

環化重合は、高分子主鎖に環構造を効率的に与える方法であり、通常は同一置換 基を持つ二官能性モノマーを使用する。一方で、異なる反応性置換基を持つモノ マーを使用すると環構造設計の多様性を拡大できるが、反応性や選択性の制御が難 しい。当研究室では、異種置換基であるイソシアノ基とアレニル基をベンゼン環で 連結したモノマーを用い、有機パラジウム錯体を開始剤とした環化共重合によりポ リ(キノリン-2,3-ジイルメチレン)(PQM)の合成に成功している。本研究では、柔軟な アルキル鎖をリンカーとしたモノマーを設計し、有機ニッケル錯体を用いた新しい 環化共重合反応に取り組んだ。配位子として PPh3 を選択したところ、重合は選択的

に進行し、新規高分子骨格を持つ ポリ(ピロール-2,3-ジイルメチレ ン)の合成に成功した。また、添 加剤として NaB[3,5-(CF₃)₂C₆H₃]₄ (NaBAr^F₄)とピリジンを用いた場合、 開始反応の促進と活性種の安定化 により、リビング重合反応を実現 した。



(2)らせん状ポリ(キノリン-2,3-ジイルメチレン)末端へのシステイン誘導体の導入

鎖末端に反応性の高い官能基を持つ高分子は、それらを起点とした化学変換によ り多様な構造変化が可能である²。本研究では当研究室が開発したらせん状 PQM の 末端に反応性の高いスルフヒドリル(SH)基を直接導入する方法を見出した。重合後 に末端に存在するパラジウム錯体を一酸化炭素によりアシルパラジウム錯体に変換 し、その後システイン誘導体を添加した。この錯体に対してシステインの SH 基が優 先的に反応し、チオエステルを形成した。その後 S→N アシルシフトによりアミド結 合を形成し、SH 基を維持したまま PQM の鎖末端にシステイン誘導体を 導入することができた。得られた PQM は SH 基に特徴的な酸化反応及 びチオール-エン反応により様々な置 換基を導入することができた。また、 金と SH 基の特異的な結合形成を利用 し、金基盤上への単分子膜の形成に



取り組んだところ、金基板上にらせん分子が密に立った単分子膜の形成に成功した。

(3) 立体障害が配位環境に与える影響に関する系統的研究

金属蛋白質の特異な活性部位は蛋白質内の疎水的空間内で形成される特殊な配位 環境により構築されている。当研究室では金属蛋白質モデルとして分子内 NH…S 水 素結合を有するアレーンチオラート配位子を持つ様々な金属錯体を報告してきた。 本研究では分光学的な利点から単核コバルト錯体に着目し、立体障害の影響を系統 的に調べた³。下図に示す非常に嵩高いアシルアミノ基を対称(L1-~L4-)、非対称 (L5⁻~L7⁻) に導入した配位子を用いてコバルト錯体を合成した。 $R = R' = CH_3$ では 4つの配位子がコバルトイオンに配位するのに対し、L1-では 3 つ、L2-、L3-、L5-~L7-は2つ、L4-では1つのみが配位した。2つの場合は、空き配位座にカルボニ ル酸素が配位した。非対称配位子の場合、3種類の異性体(下図)が存在するが、結 晶中では分子間 NH…O=C 水素結合による安定化が大きい 'BuCO/'BuCO が選択的に 結晶化し、コバルト周りの歪みに起因する青色を呈した。溶液中では分子間水素結 合の切断により歪みは解消されコバルトチオラート錯体に特徴的な緑色を示し、3つ の配位異性体の平衡混合物で存在することが¹H NMR スペクトルにより示された。 最も嵩高い CAr₃³基を持つ L7⁻では Ar₃³CCO/Ar₃³CCO は殆ど存在せず、'BuCO/'BuCO が主として存在することが明らかとなった。また、金属イオン周りについて配位子 の空間占有率を可視化することにより立体障害を定量的に議論することにも成功した。



<参考文献>

- Kanbayashi, N.; Yamamoto, Y.; Okamura, T.; Onitsuka, K. Macromolecules 2023, 56, 8658-8665.
- 2. Kanbayashi, N.; Narukawa, M.; Onitsuka, K. Macromol. Rapid. Commun. 2023, 44, 2300251
- 3. Tomita, Y.; Okamura, T.; Umeda, Y.; Nishimoto, K.; Yamashita, S.; Onitsuka, K. *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 8678–8691.

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) ロタキサン型架橋 (2) 可動性ネットワーク (3) 平坦弾性率

(4) 誘電緩和 (5) アフィンネットワーク (6) ファントムネットワーク

<令和5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 を中心に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、可 動性架橋点を持つエラストマーについて、架橋点の可動性がゴム弾性に及ぼす影響 について定量評価を行った結果について報告する。

ロタキサン型架橋エラストマーにおける架橋点の揺らぎと力学特性の関係

Cyclodextrin(CD)の包接相互作用を架橋点として利用した可動性架橋ネットワーク (MCN)は、Fig.1(a)に示すような架橋点のスライディング運動により強靭な機械特

性を有するエラストマーとなるこ とが報告されている¹⁾。しかしな がら、MCN の機械特性と架橋点 のスライド運動との関係はよく理 解されていない。そこで、本研究 では側鎖の長さの異なる3種類の 主鎖モノマーを用いた MCN を作 製し、誘電緩和と粘弾性測定によ り架橋点の有効密度とゴム状平坦 弾性率の関係を調べた。そして、 架橋点である CD 部位のスライド 運動性と架橋点の弾性率への寄与 度について評価した。



Fig.1 (a) Schematic diagram of MCN. Chemical structures of (b) PMA-Ac γ CD(x), (c) PEA-Ac γ CD(x), and (d) PBA-Ac γ CD(x).

具体的には Fig.1(b)-(d)に示すように、主鎖モノマーとして methyl acrylate(MA)、 ethyl acrylate(EA)、butyl acrylate(BA)の3種類のアクリル酸アルキル、可動性架橋剤と してアセチル化 γ-cyclodextrin(AcγCD)を用いた。これらを先行研究²⁾に従い、架橋剤 濃度 x=0, 0.5, 1.0, 1.5mol%で重合し、エラストマー試料を得た。これらの試料をそれ ぞれ PMA-AcγCD(x)、PEA-AcγCD(x)、PBA-AcγCD(x)と表記する。

Fig.2 に 3 種の MCN (x = 1.5) について、ガラス転移温度 T_g より約 50°C程度高い 温度での誘電損失率 ϵ "の周波数依存性を比較する。高周波数側のピークは、それぞ れの試料の α 緩和に対応し、それよりも 3 桁ほど低い矢印で示した周波数領域に、 CD 架橋点のスライド運動に対応する緩和ピーク ²⁾が見て取れる。この緩和モードの 強度から Onsager 式を用いて MCN の有効架橋密度(C_{eff})を見積もった。その結果、 PMA、PEA、PBA 各系の仕込み CD 濃度(C_{pre})に対する C_{eff} の割合を それぞれ 24、21、11%と決定でき た。 C_{pre} が異なる(x が異なる)試 料についても、 C_{pre} と C_{eff} の関係性 は誤差の範囲内で一致した。これ らの値から、主鎖が太くなるに従 い、ロタキサン構造が形成されに くくなっていると結論できる。

3種のMCNの粘弾性測定からゴ ム状平坦弾性率(E_N)を求めた。その 結果を、 C_{pre} の関数としてFig.3に示 す。主鎖が太くなるとともに E_N の C_{pre} 依存性が負から正の傾きに変化す ることがわかる。これは C_{eff} の変化以 外に、からみ合い密度の変化(嵩高 い CD 基がからみ合いを希釈する効 果)と架橋点の可動性の違いが反映 されたものと考え、からみ合いの寄 与(第1項)と架橋の寄与(第2 項)を足し合わせた次式による記述 を試みた。

 $E_N = E_N^0 (1 - \bar{V}_{CD} C_{pre})^{1.4} + 6QC_{eff} RT$ なお、第1項の1.4乗という指数は、 PEA/CD ブレンド系の平坦弾性率の C_{pre} 依存性より実験的に決定した値



Fig.2 Frequency dependence of dielectric loss for PMA-Ac γ CD(1.5), PEA-Ac γ CD(1.5), and PBA-Ac γ CD(1.5) at T = 343, 313, and 283K, respectively



Fig.3 CD concentration dependence of E_N for PMA-Ac γ CD, PEA-Ac γ CD, and PBA-Ac γ CD at T = 300 K.

である。上式で E_N^0 は CD 未導入のホモポリマーの弾性率、 \bar{V}_{CD} は CD のモル体積、Qは架橋点の弾性率への寄与度を表すパラメータである。理論的に affine network では Q = 1、架橋点の揺らぎを考慮した phantom network ではQ = 0.5となることが知られ ている。Fig.3 の実線は上式でQをパラメータとして実験データをフィッティングし た結果である。PMA、PEA、PBA 各系のQ値は、それぞれ 0.09 (< phantom)、0.42 (~phantom)、1.00 (~affine) となり、主鎖が細くなる程、低い値をとることがわ かった。このように、主鎖が細いほど架橋点の可動性が上昇し、弾性率への寄与度 が低下することを、Q値を用いて定量的に評価することができた。

<参考文献>

- 1. Ikura, R.; Park, J.; Osaki, M.; Yamaguchi, H.; Harada, A.; Takashima, H. *Macromolecules*, 2019, *52* (18), 6953-6962
- 2. Kashiwagi, Y.; Urakawa, O.; Zhao, S.; Takashima, Y.; Harada, A.; Inoue, T. *Macromolecules*, 2018, *54* (7), 3321-3333.

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) 高密度トリアゾールポリマー

(3) 立体規則性 (4) 感熱応答性 (5) 多価相互作用 (6) 分子集合体

<令和5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 5 年度は、(1) 立体規則性高密度トリアゾールポリ マー溶液の温度応答性、(2) ホスト残基およびゲスト残基を有する分子の相互作用、 および (3) 水系媒体中における分子集合状態の解明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ポリマー溶液の温度応答性

当研究室では、分子量、立体化学、モノマー配列が制御されたポリマーを合成す るために、4-アジド-5-ヘキシン酸誘導体の銅(I)アジド・アルキン環化付加 (CuAAC) による高分子合成を行っている。*N*-エチル-*N*-メチル 4-アジド-5-ヘキシンアミド (ME)の R-/R-ダイマーと R-/S-ダイマーを合成し、そのダイマーをモノマーとして CuAAC 重合することにより、*iso*-poly(ME)、*syndio*-poly(ME) を合成した。*iso*poly(ME) とジメチルスルホキシド (DMSO) および *N*,*N*-ジメチルホルムアミド (DMF) との二元混合物は、温度を上げるとある温度でゲルからゾルに変化する熱応

答性ゲル・ゾル転移を起こした。一 方、syndio-poly(ME)の水溶液は下限臨 界溶液温度(LCST)型の相転移を起こ し、低温では透明であった溶液が、温 度が上がるとある温度で濁った状態に なった(図1)。注目すべきことに、残 留銅イオンの量が少なく分子量が低い syndio-poly(ME) 試料では、遅い温度変 化速度において、昇温過程で透過率が 低下する温度領域よりも高い温度領域 で降温過程での透過率の回復が観察さ れた¹。



(2) ホスト残基およびゲスト残基を有する分子の相互作用

ー価および二価のホスト分子 (βCD, *d*-βCD2-1, *d*-βCD2-2, *c*-βCD2) と、多価および 二価のゲスト分子 (p(AANa/Npx), *c*-Ad2) との水性媒体中での相互作用を調査した (図 2)²。p(AANa/Npx)とβCD および*c*-βCD2 との相互作用を定常蛍光により調査し た。p(AANa/Npx)/βCD 相互作用は 1 対 1 の錯体形成モデルに従うのに対し、 p(AANa/Npx)/*c*-βCD2 相互作用は 2 段階の錯体形成モデルで説明され、負の協同性を 示した。*c*-Ad2 と βCD、*d*-βCD2-1、*d*-βCD2-2、*c*-βCD2 との相互作用を ¹H NMR で調 査した。*c*-Ad2/βCD 相互作用は 1 対 1 の複合体形成モデルに従い、*c*-Ad2/*d*-βCD2-1 相 互作用は環状二量体形成モデルで説明された。一方、*c*-Ad2/*d*-βCD2-2 および*c*-Ad2/*c*-

βCD2相互作用は2段階複合体形 成モデルで説明され、*c*-Ad2/*c*βCD2系は正の協同性を示した。 得られたデータから、柔軟な二 価のゲスト分子と柔軟性の低い 二価のホスト分子の組み合わせ は、柔軟な二価のゲスト分子と ホスト分子の組み合わせよりも 環状二量体を形成しやすいと結 論できる。



(3) 水系媒体中における分子分散・凝集状態の解明

テトラヒドロフラン (THF) は、様々な疎水性有機分子に対する溶媒である。有機 溶媒中での疎水性有機分子の分散・凝集状態を制御するために、貧溶媒である水と 混合することがしばしば行われる。水と THF とは巨視的には混和するが、その中に は微視的な不均一性が内在する。こうした特性が疎水性有機分子の分散・集合状態 に与える影響は詳細に解明されていなかった。そこで、凝集状態に依存して発光の

強度や波長が変化する発光分子を用い て、水-THF 混合溶媒の組成と分子の分 散・凝集状態との相関を調査した。発光 分子が、媒体の含水率に依存して大きさ の異なる nm~µm スケールの輝点として 安定分散することが、蛍光顕微鏡観察に よって示された(図 3)。動的光散乱、 中性子小角散乱・広角 X 線散乱(共同研 究者により実施)などの測定により、 THF を主成分とする階層構造の中に発光 分子が取り込まれ、含水率に応じて異な る集合状態をとることが示唆された³。



図 3 水の体積分率 (f_w)の異なる混合 溶媒中での疎水性発光分子の分散状態

<参考文献>

- 1. Okuno, K.; Miura, J.; Yamasaki, S.; Nakahata, M.; Kamon, Y.; Hashidzume, A. *Polym. Chem.* **2023**, *14*, 1488-1496.
- 2. Ishitsuka, K.; Nakahata, M.; Kamon, Y.; Hashidzume, A. Chem. Lett. 2023, 52, 752-756.
- 3. Tsuji, H.; Nakahata, M.; Hishida, M.; Seto, H.; Motokawa, R.; Inoue, T.; Egawa, Y. J. *Phys. Chem. Lett.* **2023**, *14*, 11235-11241.

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) 超分子ポリマー (5) 硫黄含有ポリマー

<令和5年度の主な研究活動概要>

当研究室ではさまざまな分子間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。本年度は(1)超分子構造体を反応場と する環状高分子の合成、(2)硫黄含有ポリマーを金属-リガンド相互作用で架橋し た超分子ポリマーの合成、および(3)水素結合を導入した硫黄含有ポリマーの合成 に成功した。

(1) 擬ポリロタキサンを超分子反応場とする環状高分子の合成

環状高分子は線状高分子と は異なる物理化学的特性を示 す。環状高分子を合成するに は、同一線状高分子の末端間 を結合させる必要がある。し かし、高濃度条件下では分子 間結合が分子内結合より優先 して起こるため、環状高分子 を効率良く合成するには濃度 を低く設定する必要がある。 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



図 1. これまでの環状高分子合成法と本研究のポリ マー法における反応基質濃度条件の比較

タキサン、pPRx)を利用して、高濃度のポリマー水溶液から環状高分子を得る新しい方法論を開発した (図 1)。pPRx 中の線状高分子の末端を連結することによって環状高分子を得る本手法は、従来の環状高分子合成では困難な濃度で環状高分子を合成することができた^{1,2}。

(2) 金属ーリガンド相互作用によって架橋された硫黄含有ポリマーの合成

超分子構造を硫黄含有ポリマーへ導入すれば硫黄含有ポリマーの諸問題(低安定 性、低分子量、低加工性など)が解決され、さらなる機能化が期待できる。本研究 では、金属-リガンド相互作用によって架橋された新たな超分子硫黄ポリマーを合 成した。ビピリジンを導入した硫黄含有ポリマーに銅を添加することで、高分子鎖 が金属配位結合にて架橋された超分子硫黄含有ポリマーが得られた(図 2)。その超 分子硫黄含有ポリマーにエチレ ンジアミン四酢酸四ナトリウム 塩 (EDTA-Na) を添加すると、 分子量が初期の硫黄含有ポリ マーまで減少した。その後、銅 を除去すると再び分子量が増大 し、超分子硫黄含有ポリマーが 再形成された。これらの結果か ら、金属配位結合の形成-解離 が可逆に起こることを利用する



図 2. 金属ーリガンド相互作用によって架橋された 超分子硫黄含有ポリマーの合成と分解と再形成

ことで硫黄含有ポリマーの刺激応答性分解・再構成を実現できた3。

(3) 水素結合を用いた超分子硫黄含有ポリマーの合成

上記とは異なる相互作用ユニットとして水素結合部位を硫黄含有ポリマーの架橋 に利用した超分子ポリマーを合成した。水素結合可能なureidopyrimidinone (UPy)を直 鎖硫黄の両端に導入して硫黄モノマーを合成し、そのUPy間を水素結合で連結するこ とで主鎖型超分子硫黄含有ポリマーを得た(図 3)。IRスペクトルと固体 ¹H NMRスペ クトルにおいて、生成したポリマーのUPy間の水素結合を示すピークが観測された。 得られた超分子硫黄含有ポリマーに対してUPy間水素結合を阻害するトリフルオロ酢

酸 (TFA) を添加すると、超分 子構造が崩壊し、モノマーユ ニットまで分解することがわ かった。その後、TFAを留去す ると、再び超分子硫黄含有ポリ マーが形成した。超分子硫黄含 有ポリマーは金属ーリガンド相 互作用のみならず、水素結合導 入系においてもポリマーの鎖長 を化学物質に応答して制御でき ることがわかった⁴。



含有ポリマー

<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] Xiao, C.-L.; Kobayashi, Y.; Tsuji, Y.;Harada, A.; Yamaguchi, H. Efficient Synthesis of Cyclic poly(ethylene glycol)s under high concentration conditions by the assistance of pseudopolyrotaxane with cyclodextrin derivatives, ACS Macro Lett. 2023, 12, 1498-1502.
- [3] Kobayashi, Y.; Kitano, D.; Nishimura, R.; Yamagishi, Y.;Horiguchi, A.; Yamaguchi, H. Supramolecular polysulfide polymers cross-linked by metal-ligand interactions, *Polym. Chem.* 2023, 14, 2577-2580.
- [4] Kobayashi, Y.; Yamagishi, Y.; Nishimura, R.; Xiao, C. L.; Kitano, D.; Horiguchi, A.; Hashimoto, S.; Yamaguchi, H. Supramolecular sulfur-containing polymers with hydrogen bonding, *J. Sulfur Chem.* 2023, 44, 406-415.

高分子材料設計学研究室

<スタッフ>髙島 義徳(教授) 以倉 崚平(特任助教) 山岡 賢司(特任助教)

く研究のキーワード>

(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·応答機能創製

く令和5年度の主な研究活動概要>

高分子材料に求める機能は、架橋設計により自在に制御できる。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5年度は、以下の4項目の高分子材料を作製 し、新たな材料機能の創製を試みた。

(1) 可動性架橋による無機高分子材料の強靭化¹

ポリジメチルシロキサン(PDMS)などの無機高分 子は、有機高分子と比べて力学特性が乏しいた め、可動性架橋の導入により力学特性の向上を試 みた。チオール変性 PDMS にアクリルアミド修飾全 アセチル化 γ-シクロデキストリン(TAcyCD)をチオー ル-エン反応で修飾し、可動性架橋 PDMS(PDMS-TAcyCD)を作製した(図 1a)。TAcyCD 導入率が 2 mol%のとき最大の靭性を示し、化学架橋 PDMSの 100 倍の値を示した。可動性架橋を形成する TAcyCD が延伸に伴って PDMS 主鎖上を滑ること で架橋点への応力集中を緩和し、強靭化に寄与し たと考えられる(図1b)。

(2) 複数の可動性ネットワークとガラス状高分子の 編込みによる複合化²

可動性架橋設計は有機系高分子だけでなく無 機系高分子において有効であることが分かった。2 つの可動性ネットワークの組み合わせ、高分子の 相溶性・靭性の向上を試みた。ガラス転移点が異 なる複数の可動性架橋ネットワーク高分子を組み 合わせた(図 2)。得られた複合材料は、硬さと伸び を兼ね備えた強靭性を示した。強靭化機構を大型 放射光施設 SPring-8 にて引張試験と小角 X 線散 乱(SAXS)の同時測定から明らかにした。延伸過 程において、硬い成分と柔らかい成分がそれぞれ 図2.(a)各ネットワークの化学構造と編込み 独立して、多段階に変形していることが分かった。



図 1. (a)PDMS-TAcyCD-Pen の化学構造. (b)可動性架橋の強靭化機構.



設計の概念図.(b)引張試験の様子.

(3)高分子の架橋設計とセルロースの表面修飾によるセルロース複合材料の強靭化³

天然由来のセルロースを高分子材料と複合化 することは、石油由来材料の使用量削減につなが り、環境負荷を低減する。セルロース複合材料中 の高分子に独自の架橋設計を導入することで強靭 化を達成した。β-シクロデキストリン(BCD)とアダマ ンタン(Ad)からなる可逆性架橋を有する一次ポリ マーと二次直鎖ポリマーの混合物(SCP)に、クエン 酸変性セルロース(CAC)を複合化させた (SCP/CAC(w)) (図 3a)。CAC の添加量 w (wt%)が 増加すると、SCP/CAC(w)の破断ひずみが増加し た。特に、w=5 wt%および 10 wt%のとき高い靭性 を維持した(図 3b)。SCP/CAC(10)は、未修飾セル ロースと複合化した材料(SCP/Cellulose(10))よりも2 倍以上高い延伸性を示した(図 3c)。一般に、高分 子へセルロースを添加すると脆くなってしまうが、高 分子の架橋設計とセルロースの表面修飾によっ て、靭性向上を達成した。

(4)カーボン複合可動性架橋高分子材料を用いた ひずみセンシングデバイスの開発⁴

可動性架橋高分子と導電性カーボンフィラー (KB)を複合化し、強靭性と導電性を両立すること でひずみセンシング材料を作製した(図4a)。CD修 飾ポリスチレン(PSCD)の CD 環をポリエチルアクリ レート(PEA)が貫通した可動性架橋高分子とKBを 複合した材料(PSCD⊃PEA/KB(10))は、延伸時に CD 環が PEA に沿ってスライド運動することで延伸 性が向上した。さらに、延伸に伴って KB の導電パ スが変化するため、材料のひずみを電気抵抗値の 変化として検出することに成功した。指に装着した 複合材料は、電気抵抗変化($\Delta R/R_0$ %)に応じて、 サーボモーターが同じ動作をするリモート作動シス テムとなり、ロボットの遠隔操作システムへの応用 が期待される(図4b)。



図 3. SCP/CAC(w)の(a)化学構造と(b)応力-ひずみ曲線. (c)SCP/Cellulose(10)の応力-ひずみ曲線.



図 4. カーボン複合可動性架橋高分子材料 の(a)化学構造と(b)材料設計. (c)電気抵抗 変化(Δ*R*/*R*₀%)とひずみ(ε)の関係と遠隔操 作システムへの応用.

く参考文献>

- 1. Yoshida, D.; Ikura, R.; Takashima, Y.; et al. Polym. Chem. 2023, 14, 3277-3285.
- 2. Kawai, Y.; Ikura, R.; Konishi, T.; Matsuba, G.; Takashima, Y.; et al. *Macromolecules* 2023, 56, 4503-4512.
- Wada, T.; Yamaoka, K.; Sugawara, A.; Ikura, R.; Uetsuji, Y.; Uyama, H.; Takashima, Y.; et al. ACS Applied Polymer Materials 2023, 5, 10334-10341.
- 4. Ikura, R.; Harada, A.; Ikemoto, Y.; Nishina, Y.; Uetsuji, Y.; Matsuba, G.; Takashima, Y.; et al. ACS Polymers Au 2023, 3, 394-405.

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) 蛍光蛋白質	(5)酵素	(6) 構造解析

<令和5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5年度は、(1)緑色蛍光蛋白質(GFP)から人工的に作成した赤色蛍光蛋白 質(RFP)の構造、(2)L-グルタミン酸酸化酵素(LGOX)の構造、(3)べん毛分泌装 置蛋白質Flil6量体の構造変化についての研究を行った。

(1) 緑色蛍光蛋白質(GFP)から人工的に作成した赤色蛍光蛋白質(RFP)の構造¹

蛍光蛋白質は、特定の蛋白質の発現・分布・相互作用といった細胞中の様々な情報を生きたまま取得するためのマーカーやセンサーとして使われ、現代の生物・医学研究では不可欠なツールである。中でも赤色光は生体透過性が高く細胞毒性も低いため、組織や臓器の観察や長時間観察に適するが、天然の RFP は蛍光が弱く、改変しても暗いものしかできない。蛍光発色団は、蛍光蛋白質内部で自己触媒反応で

自発的にできるが、RFP の発色団(図 2右)はGFPの発色団(図2左)と構 造が大きく異なる。GFP と RFP は進化 的に大きく離れており、GFPをRFP に 改変することも、発色団の違いを生み 出す要因も不明であった。我々は、ア ザミサンゴの GFP (AG) に多数の変 異を導入して RFP 化 (AR1.0) するこ とに成功し、変異したアミノ酸を一つ ずつ元の AG のアミノ酸に戻すこと で、赤色発色団形成に重要なアミノ酸 を特定した。そして、X 線結晶構造解 析により AG と AR1.0 の立体構造を詳 しく調べ、構造の違いから赤色発色団 形成に必要な蛍光蛋白質内部のアミノ 酸配置を明らかにした(図 2)。



(2) L-グルタミン酸酸化酵素(LGOX)の構造

蛇毒、魚類の粘膜、放線菌類の分泌物に含まれるLアミノ酸酸化酵素は、Lアミノ 酸の酸化的脱アミノ化を触媒するフラビン酵素である。Lアミノ酸酸化酵素は一般に 基質特異性が低いが、放線菌由来 L-グルタミン酸酸化酵素(LGOX)は L-グルタミ ン酸のみに活性を示し、グルタミン酸定量に用いられる。酸性アミノ酸であるグル タミン酸を基質として結合するにも関わらず、LGOX の推定基質結合部位にアスパ ラギン酸やグルタミン酸といった酸性残基があることから、LGOX の基質認識機構 は謎であった。我々は、L-グルタミン酸を結合した LGOX の構造を解明し(図3)、

L-グルタミン酸と直 接結合するアルギニ ン残基の側鎖の向き をこれら酸性残基が 固定することで厳密 な基質特異性が発揮 されることを明らか にした(図4)。



(3) べん毛分泌装置蛋白質 Flil6 量体の構造変化

細菌べん毛を形成する蛋白質は、べん毛根元にある輸送装置により菌体外部へ輸送される。輸送装置は輸送ゲートと輸送 ATPase で構成され、輸送 ATPase の主要部 は ATP 加水分解能を持つ FliI 蛋白質6量体で構成される。我々は、FliI6量体の構造 をクライオ電子顕微鏡を用いて、動的構造変化を高速 AFM を用いて観察し、基質アナログと Mg の結合解離により6量体リング構造の開閉が起こることを明らかにした(図 5)。



図5. Flil6量体リング構造と構造変化

<参考文献>

1. Imamura, H.; Otsubo, S.; Nishida, M.; Takekawa, N.; Imada, K. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **2023**, *120*, e2307687120

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5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)星型ポリ(N-イソプロピル アクリルアミド)の水中での温度誘起ナノ構造形成挙動¹、(2)線状および非線状ア ミローストリス(アルキルカルバメート)の溶液中でのコンホメーションとキラル分離 能の相関²、(3)多分岐多糖カルバメート誘導体の溶液特性解析と多分岐構造による 特異的相分離挙動について研究を行った。

(1) 星型ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)の水中での温度誘起ナノ構造形成挙動¹

腕鎖が温度応答性の高 い星型分岐ポリ(N-イソ プロピルアクリルアミ ド)(sPNIPAM)の希 薄水溶液について加熱に 伴う構造形成を、小角 X 線散乱(SAXS)、電気 泳動光散乱法を用いて観 測した。急加熱後の sPNIPAM 水溶液につい て、SAXS より決定した



図 1. 水溶液中における sPNIPAM の形状因子 *P*(*q*)とナ ノ構造形成の模式図

形状因子 *P*(*q*)と散乱ベクトルの絶対値 *q* の関係を図1に示す。球状粒子に特徴的な 散乱パターンを解析し、粒径の均一なナノ微粒子が生成されることを確認した。 ゆっくり加熱する場合と比較して、急速に加熱すると粒径分布が狭くなることから、 相分離の初期過程がスピノーダル分解であることが示唆された。星型鎖の高いセグ メント密度により、凝集後すぐに高濃度のナノ液滴が形成されること、そして、得 られたナノ微粒子の表面が帯電するため、安定した球状ナノ粒子が形成されること を明らかにした。

(2) 線状および非線状アミローストリス(アルキルカルバメート)の溶液中でのコンホ メーションとキラル分離能の相関²

アミロースカルバメート誘導体の溶液中における剛直性は、置換基が小さい場合 には、隣接する糖単位のカルバメート基間の水素結合、置換基が大きくなると水素


図 2. キラル分離カラムの模式図とキラル分離担体に用いたアミロース誘導体の化学構造と分岐・ 環状構造

鎖の中間の分離能を持つことが分かり、高分子鎖がシリカ表面に直線的に担持され ることがキラル分離において重要な役割を果たすことも示された。

(3) 多分岐多糖カルバメート誘導体の溶液特性解析と多分岐構造による特異的相分離 挙動³

剛直ならせん部分鎖か らなる多分岐高分子であ る高度分岐環状デキスト リントリス(フェニルカル バメート)(HTPC)試料を調 製した。小角 X 線散乱 (SAXS)測定と粘度測定 を良溶媒と貧溶媒中で行 い、溶液中の分子形態を 決定し、HTPC 分子が、



溶液中で同分子量の線状鎖よりもはるかにコンパクトであることを確認した。対応 する線状高分子が広い温度範囲で酢酸メチル(MEA)に溶解するのに対し、HTPC は低温でのみ MEA に溶解し、典型的な LCST 型相図が観察された。このことから HTPC の高分子セグメントと MEA 分子間の相互作用が、線状鎖とは大きく異なるこ とが示された。これは、HTPC の分岐点付近で屈曲したらせん鎖が溶媒分子と異な る相互作用を持つためであると考えられる。

<参考文献>

1. Terao, K.; Abe, M.; Nagase, M.; Takeshima, S.; Ida, S.; Kanaoka, S. *Macromolecules*, **2023**, *56*, 5635-5641.

2. Kishimoto, A.; Ryoki, A.; Kitamura, S.; Terao, K. Polymer, 2023, 284, 126303.

3. Mizuguchi, M.; Umeda, K.; Mizumoto, H.; Terao, K. Soft Matter, 2023, 19, 7781-7786.

論文リスト (2023 年分)

Original Papers

- O-1 Two-Step Degradable ABAC-Type Periodic Poly(Cyclic Acetal)s Synthesized by Sequence-Programmed Monomer Formation and Subsequent Polyaddition Based on Cyclotrimerization of One Vinyl Monomer and Two Aldehydes Naito, T.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *Giant* 2023, 14, 100159.
- O-2 Sequence-Controlled Polymer Synthesis Derived from Alcohols, Cyclic Enol Ethers, and Vinyl Ethers: Selective Generation of 2-Alkoxy Cyclic Ethers Followed by Living Cationic Alternating Copolymerization by the One-Pot Process Maruyama, K.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *Macromolecules* 2023, 56, 4190–4197.
- **O-3** Alternating Cationic Copolymerization of Vinyl Ethers and Sequence-Programmed Cyclic Trimer Consisting of One Vinyl Ether and Two Aldehydes for ABCC-Type Periodic Terpolymer

Naito, T.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *Polym. Chem.* **2023**, *14*, 2829–2837.

- O-4 3-Alkoxyphthalides as Nonhomopolymerizable, Highly Reactive Comonomers for ABC Pseudo-Periodic Terpolymers and Degradable Polymers via Cationic Co- and Terpolymerizations with Oxiranes and/or Vinyl Ethers
 Takahashi, Y.; Kanazawa, A.; Aoshima, S.
 Macromolecules 2023, 56, 4198–4207.
- O-5 Cationic Ring-Opening Copolymerization of Cyclic Acetals and 1,3-Dioxolan-4ones via the Activated Monomer Mechanism and Transacetalization Reaction Takebayashi, K.; Kanazawa, A.; Aoshima, S.
 Macromolecules 2023, 56, 5524–5533.
- O-6 Photoinduced Superacceleration of Metal-Free Living Cationic Polymerization Using Diaryliodonium Salts as Organic Lewis Acid Catalysts Mishima, Y.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. Macromolecules 2023, 56, 6941–6950.
- O-7 Imidazolium-Based Polymeric Ionic Liquids with Diverse Carboxylates: Precision Synthesis and LCST- and UCST-Type Thermoresponsivity in Water Matsuo, N.; Ueda, M.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *Polym. Chem.* 2023, 14, 4804–4808.

- Cascade Ring Strain Release Polymerization of Cyclohexene Oxide and Derivatives Using a Mono(μ-Alkoxo)bis(alkylaluminum) Initiator Pedretti, B. J.; Zhu, C.; Watanabe, H.; Aoshima, S.; Lynd, N. A. *Macromolecules* 2023, *56*, 4884–4894.
- O-9 In Situ and Ex Situ Studies of Ring-Like Assembly of Silica Nanoparticles in the Presence of Poly(propylene oxide)–Poly(ethylene oxide) Block Copolymers Takahashi, R.; Yamamoto, K.; Sugahara, R.; Otake, R.; Hayashi, K.; Nakamura, J.; Ohtsuki, C.; Aoshima, S.; Sugawara-Narutaki, A. *Langmuir* 2023, 39, 11379–11387.
- O-10 Synthesis of Helically π-Stacked Poly(quinolylene-2,3-methylene)s with Anthracene Derivatives at the Chain End: Intramolecular Energy Transfer Based on the π-Stacked Architecture Kanbayashi, N.; Nishio, M.; Okamura, T.; Onitsuka, K. *Polym. Chem.* 2023, 14, 412–420.
- O-11 Syntheses and Structures of Arenethiolato Cobalt(II) Complexes Containing Acylamino Groups: Steric Effects of Bulky Ligands on Coordination and Geometry Tomita, Y.; Okamura, T.; Umeda, Y.; Nishimoto, K.; Yamashita, S.; Onitsuka, K.
 Inorg. Chem. 2023, *62*, 8678–8691.
- O-12 Facile End-Functionalization of Poly(quinolylene-2,3-methylene) Using the Terminal Palladium Complex: Thiocarbonylation through Formation of an Acyl Palladium Complex at the Polymer Terminal Kanbayashi, N.; Narukawa, M.; Onitsuka, K. *Macromol. Rapid. Commun.* 2023, 44, 2300251.
- O-13 Living Cyclocopolymerization via Alternating Insertion of Alkyl Isocyanide and Allene to the Organonickel Complex Kanbayashi, N.; Yamamoto, R.; Okamura, T.; Onitsuka, K.
 Macromolecules 2023, 56, 8658–8665.
- O-14 マイクロレオロジーの測定技術 杉森 建哉; 浦川 理; 井上 正志 オレオサイエンス 2023, 23, 477–482.
- **O-15** Time-Temperature and Time-Electric Field Correlation for Integrated Currents in XLPE

Sekiguchi, Y.; Urakawa, O.; Inoue, T. *2023 ISEIM* **2023**, 01–04.

- O-16 Dielectric Relaxation Behavior of Halobenzene Confined in the δ-Phase of Syndiotactic Polystyrene
 Urakawa, O.; Kobayashi, H.; Inoue, R.; Kaneko, F.; Inoue, T.
 Macromol. Symp. 2023, 408, 2200103(1–5).
- O-17 Solvent effects of N, N-dimethylformamide and methanol on mass spectrometry imaging by tapping-mode scanning probe electrospray ionization Otsuka, Y.; Ote, N.; Sun, M.; Shimma, S.; Urakawa, O.; Yamaguchi, S.; Kudo, T.; Toyoda, M. *Analyst* 2023, *148*, 1275–1284.
- **O-18** Synthesis of Stereoregular Uniform Oligomers Possessing a Dense 1,2,3-Triazole Backbone

Kamon, Y.; Miura, J.; Okuno, K.; Yamasaki, S.; Nakahata, M.; Hashidzume, A.

Macromolecules 2023, 56, 292–304.

O-19 Preferential Formation of Specific Hexose and Heptose in the Formose Reaction under Microwave Irradiation

Hashidzume, A.; Imai, T.; Deguchi, N.; Tanibayashi, T.; Ikeda, T.; Michitaka, T.; Kuwahara, S.; Nakahata, M.; Kamon, Y.; Todokoro, Y. *RSC Adv.* **2023**, *13*, 4089–4095.

 O-20 Contrasting Thermoresponsiveness of Stereoisomers of a Dense 1,2,3-Triazole Polymer Carrying Amide Side Chains Okuno, K.; Miura, J.; Yamasaki, S.; Nakahata, M.; Kamon, Y.; Hashidzume, A.
 Polym. Chem. 2023, 14, 1488–1496.

 O-21 Synthesis of Dense 1,2,3-Triazole Oligomers Consisting Preferentially of 1,5-Disubstituted Units via Ruthenium(II)-Catalyzed Azide–Alkyne Cycloaddition Taguchi, R.; Nakahata, M.; Kamon, Y.; Hashidzume, A. *Polymers* 2023, 15, 2199.

- O-22 Interactions of Mono- and Divalent Host Molecules with Multi- and Divalent Guest Molecules
 Ishitsuka, K.; Nakahata, M.; Kamon, Y.; Hashidzume, A.
 Chem. Lett. 2023, 52, 752–756.
- **O-23** Water Fraction Dependence of the Aggregation Behavior of Hydrophobic Fluorescent Solutes in Water–Tetrahydrofuran

Tsuji, H.; Nakahata, M.; Hishida, M.; Seto, H.; Motokawa, R.; Inoue, T.; Egawa, Y. *J. Phys. Chem. Lett.* **2023**, *14*, 11235–11241.

- O-24 Efficient Synthesis of Cyclic Poly(ethylene glycol)s under High Concentration Conditions by the Assistance of Pseudopolyrotaxane with Cyclodextrin Derivatives Xiao, C.-L.; Kobayashi, Y.; Tsuji, Y.;Harada, A.; Yamaguchi, H. ACS Macro Lett. 2023, 12, 1498–1502.
- O-25 Supramolecular polysulfide polymers cross-linked by metal-ligand interactions Kobayashi, Y.; Kitano, D.; Nishimura, R.; Yamagishi, Y.;Horiguchi, A.; Yamaguchi, H.
 Polym. Chem. 2023, 14, 2577–2580.
- O-26 Supramolecular sulfur-containing polymers with hydrogen bonding Kobayashi, Y.; Yamagishi, Y.; Nishimura, R.; Xiao, C. L.; Kitano, D.; Horiguchi, A.; Hashimoto, S.; Yamaguchi, H. J. Sulfur Chem. 2023, 44, 406–415.
- **O-27** Efficient cyclization of linear polymer with pseudopolyrotaxane assistance Tsuji, Y.; Kobayashi, Y.; Xiao, C. L.; Harada, A.; Yamaguchi, H. *Chem. Lett.* **2023**, *52*, 1–4.
- **O-28** Leaf-Inspired Host-Guest Complexation-Dictating Supramolecular Gas Sensors Park, J.; Sasaki, Y.; Ishii, Y.; Murayama, S.; Ohshiro, K.; Nishiura, K.; Ikura, R.; Yamaguchi, H.; Harada, A.; Matsuba, G.; Washizu, H.; Minami, T.; Takashima, Y.
 ACS Appl. Mater. Interfaces 2023, 15, 39777–39785.
- O-29 Self-Healable Poly(dimethyl siloxane) Elastomers Based on Host-Guest Complexation between Methylated β-Cyclodextrin and Adamantane Yoshida, D.; Park, J.; Ikura, R.; Yamashita, N.; Yamaguchi, H.; Takashima, Y.
 Chem. Lett. 2023, 53, 93–96.
- O-30 Self-Healable and Conductive Hydrogel Coatings Based on Host-Guest Complexation between β-Cyclodextrin and Adamantane Park, J.; Tamura, H.; Nakahata, M.; Kobayashi, Y.; Yamaguchi, H.; Nakajima, K.; Takahashi, H.; Takata, S.; Kayano, K.; Harada, A.; Hatano, K.; Takashima, Y. *Chem. Lett.* 2023, *52*, 172–176.

- O-31 Composite Hydrogels with Host-Guest Using Cellulose Nanocrystal as Supramolecular Interaction Filler Noe, M. M.; Sugawara, A.; Asoh T.; Takashima, Y.; Harada, A.; Uyama, H. *Polymer* 2023, 277, 125979.
- O-32 Fiber Morphology Design of Cellulose Composites Through Multiscale Simulation Uetsuji, Y.; Hamamoto, R.; Chao, L.; Tsuyuki, Y.; Tsuchiya, K.; Ikura, R.; Takashima, Y.
 Int. J. Mech. Sci. 2023, 258, 108581.
- **O-33** A Transformable and Bulky Methacrylate Monomer That Enables the Synthesis of an MMA-nBA Alternating Copolymer: Sequence-Dependent Self-Healing Properties

Lai, H.; Jin, C.; Park, J.; Ikura, R.; Takashima, Y.; Ouchi, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202218597.

- O-34 Cyclic Polyphenylene Sulfide as Additive to Improve the Mechanical Properties of Polystyrene-based Materials
 Ding, Y.; Park, J.; Ikura, R.; Nara, S.; Toda, K.; Takashima Y.
 Macromolecules 2023, 56, 3132–3140.
- O-35 Hybridizing A Dual-Cross Network and A Linear Glassy Polymer for Dynamic Contributions to High Mechanical Toughness Based on Phase-Separated Structures Kawai, Y.; Park, J.; Murayama, S.; Ikura, R.; Osaki, M.; Konishi, T.; Matsuba, G.; Takashima, Y.
 Macromolecules 2023, 56, 4503–4512.
- O-36 Preparation of Mechanically Tough Poly(dimethyl siloxane) through the Incorporation of Acetylated Cyclodextrin-Based Topologically Movable Cross-links Yoshida, D. ;Park, J.; Yamashita, N.; Ikura, R.; Kato, N.; Kamei, M.; Ogura, K.; Igarashi, M.; Nakagawa, H.; Takashima, Y. *Polym. Chem.* 2023, 14, 3277–3285.
- O-37 Tough Citric Acid-Modified Cellulose-Containing Polymer Composites with Three Components Consisting of Movable Cross-Links and Hydrogen Bonds Park, J.; Asaki, Y.;Fujiwara, Y.;Wada, T.;Ikura, R.; Sugawara, A.; Konishi, T.; Matsuba, G. Uetsuji, Y.; Uyama, H.; Takashima, Y. *Polym. J.* 2023, 55, 1151–1164.
- **O-38** Water Content-Dependent Switching of the Bending Behavior of Photoresponsive Hydrogels Composed of Hydrophilic Acrylamide-Based Main Chains and Hydrophobic Azobenzenes

Park, J.; Shimizu, Y.; Zhou, X.; Ikura, R.; Matsuba, G.; Takashima, Y.

Gels 2023, 9, 658.

- O-39 Highly Stretchable Stress-Strain Sensor from Elastomer Nanocomposites with Movable Cross-links and Ketjenblack Ikura, R.; Kajimoto, K.; Park, J.; Murayama, S.; Fujiwara, Y.; Osaki, M.; Suzuki, T.; Shirakawa, H.; Kitamura, Y.; Takahashi, H.; Ohashi, Y.; Obata, S.; Harada, A.; Ikemoto, Y.; Nishina, Y.; Uetsuji, Y.; Matsuba, G.; Takashima, Y. ACS Polymers Au 2023, 3, 394–405.
- O-40 Supramolecular Photoresponsive Polyurethane with Movable Crosslinks Based on Photoisomerization of Azobenzene Zhou, X.; Ikura, R.; Jin, C; Yamaoka, K.; Park, J.; Takashima, Y. *Aggregate* 2023, e457.
- O-41 Enhancement of the Mechanical Properties of Organic-Inorganic Hybrid Elastomers by Introducing Movable and Reversible Crosslinks
 Yamashita, N.; Yamaoka, K.: Ikura, R.; Yoshida, D.; Park, J.; Kato, N.; Kamei, M.; Ogura, K.; Igarashi, M.; Nakagawa, H.; Takashima, Y. *Soft Matter* 2023, *19*, 9074–9081.
- O-42 Material Design of Citric Acid-Modified Cellulose Composite Polymeric Materials with Both Tough and Sustainable Enhancement by Multiple Noncovalent Bonds Wada, T.; Park, J.; Yamaoka, K.; Asaki, Y.; Sugawara, A.; Ikura, R.; Takahashi, Y.; Takenaka, N.; Uetsuji, Y.; Uyama, H.; Takashima, Y.*Polym. ACS Appl. Polym. Mater.* 2023, *5*, 10334–10341.
- O-43 Red fluorescent proteins engineered from green fluorescent proteins. Imamura, H.; Otsubo, S.; Nishida, M.; Takekawa, N.; Imada, K. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 2023, *120*, e2307687120.
- **O-44** Polymorphism of Cis-Unsaturated Fatty Acid Amide: Oleamide Tanaka, T.; Takechi, C.; Kaneko, F.; Suzuki, M. *Crystal Growth and Design* **2023**, *23*, 3084–3090.
- O-45 Simultaneous SANS/FTIR measurement system incorporating the ATR sampling method
 Kaneko, F.; Radulescu, A.; Nakagawa, H.
 Journal of Applied Crystallography 2023, 56, 1522–1527.
- O-46 Complex Formation Behavior of Silica Nanoparticles and Xanthan Tomofuji, Y.; Terao, K. *Macromol. Symp.* 2023, 408, 2200025.

- O-47 Temperature Induced Nanostructure Formation Behavior of Core Cross-Linked Star-Shaped Poly(*N*-isopropylacrylamide) in Water Terao, K.; Abe, M.; Nagase, M.; Takeshima, S.; Ida, S.; Kanaoka, S. *Macromolecules* 2023, *56*, 5635–5641.
- O-48 Correlation between Conformational Feature in Solution and Chiral Separation Ability of Linear and Nonlinear Amylose Tris(alkylcarbamate)s Kishimoto, A.; Ryoki, A.; Kitamura, S.; Terao, K. *Polymer* 2023, 284, 126303.
- O-49 Solution Characterization of a Hyperbranched Polysaccharide Carbamate Derivative and Specific Phase Separation Behavior Due to Chain Branching Mizuguchi, M.; Umeda, K.; Mizumoto, H.; Terao, K.
 Soft Matter 2023, 19, 7781–7786.

Review Articles

- R-1 精密重合反応を基盤とした新しいπスタック高分子の構築 神林直哉
 未来社会共創を目指す研究シーズ集 2023 2023, 56.
- R-2 どこからが高分子? 均一オリゴマー合成の最近の展開
 中畑 雅樹
 化学と工業 2023, 10, 706–707.
- R-3 Molecular Conformation and Intermolecular Interactions of Linear and Cyclic Amylose Derivatives in Solution
 Terao, K.; Ryoki, A.; Kitamura, S.; Sato, T.

Macromol. Symp. 2023, 408, 2200024.

R-4 Regulation of motor activity of ciliary outer-arm dynein by the light chain 1;Implication from the structure of the light chain bound to the microtubule-binding domain of the heavy chain

Yagi, T.; Toda, A.; Ichikawa, M.; Kurisu, G. *Biophys. Physicobiol.* **2023**, *20*, e200008

Books

- B-1 複合架橋エラストマー
 以倉 崚平、朴 峻秀、髙島 義徳
 持続可能な社会を支えるゴム・エラストマー (CSJカレントレビュー:46) 新素材・自己修復・強靱化と最先端評価技術(化学同人出版) 2023,46, Chapter 7,74-79.
- B-2 シクロデキストリンを用いた自己修復ポリマーの開発
 金 昌明、高島 義徳、原田 明
 月刊ファインケミカル 2023 年9月号特集『自己修復ポリマーの最新
 研究開発動向』(株式会社シーエムシー出版) 2023, 52.
- B-3 可逆性結合・可動性架橋を用いた自己修復性接着システムの構築
 山岡 賢司、以倉 崚平、銭 韵鵬、髙島 義徳
 接着と剥離のための高分子設計と応用、第3編 第4章、シーエムシー出版 2023.
- **B-4** In Vitro Flagellar Type III Protein Transport Assay Using Inverted Membrane Vesicles

Imada, K.; Terashima, H. Methods. Mol. Biol. 2646 - Bacterial and Archaeal Motility, Chapter 2, 17– 26, Humana Press (**2023**)

- B-5 5.1 直鎖ホモポリマーの分子形態
 佐藤 尚弘, 寺尾 憲
 基礎高分子科学 演習編 第2版, pp. 92-97, 東京化学同人 (2023).
- B-6 5.2 剛直性高分子と屈曲性高分子
 佐藤 尚弘, 寺尾 憲, 井田 大地
 基礎高分子科学 演習編 第2版, pp. 98-103, 東京化学同人 (2023).
- B-7 5.4 分岐・環状高分子
 寺尾 憲
 基礎高分子科学 演習編 第2版, pp. 107-109, 東京化学同人 (2023).

Miscellaneous Publications

- M-1 チオエポキシ硬化物を用いたリチウム硫黄電池 小林裕一郎、橋本駿、堀口顕義、西村龍人、山口浩靖 特願 2023-171267 (出願日: 2023 年 10 月 2 日)
- M-2 硫黄含有化合物及び高分子材料
 小林裕一郎、山岸佑輝、堀口顕義、北野大輝、山口浩靖
 特願 2023-521210 (出願日: 2023 年 9 月 11 日)
- M-3 樹脂組成物及びその製造方法
 髙島 義徳、宇山 浩、朴 峻秀、朝木 佑貴、和田 拓真、麻生 隆彬、
 竹中 直巳、久禮 文章、高橋 佑弥
 特願 2023-001809 (出願日: 2023 年1月10日)
- M-4 高分子材料およびその製造並びに高分子材料の分解方法
 高島義徳、朴峻秀、以倉崚平、松村優成
 特許公開 2023-050042 (出願日: 2023 年 3 月 27 日)
- M-5 接着剤組成物
 高島 義徳、宇山 浩、菅原 章秀、朴 峻秀、以倉 崚平、竹中 直巳、

 九禮 文章、高橋 佑弥

 特許公開 2023-105083 (出願日: 2023 年 6 月 27 日)
- M-6 Kinetics of Denaturation and Renaturation Processes of Double-stranded Helical Polysaccharide, Xanthan in Aqueous Sodium Chloride Terao, K.; Tomofuji, Y.
 SPring-8/SACLA Research Frontiers 2022 2023, 78-79.
- M-7 多重らせん高分子のコンホメーション変化の動力学
 寺尾 憲
 研究シーズ集 2023(未来社会共創を目指す), 28, 大阪大学共創機構
 (2023).

博士・修士論文題目と 修了者の進路

修士論文題目(令和5年度修了者)

学生氏名	指導教員	論文題目
上田 悠加	今田 勝巳	放線菌由来 L-グルタミン酸酸化酵素の基質認識および 活性発現機構
碓井 亜瑳子	今田 勝巳	べん毛輸送 ATPase FliI 6量体の構造変化
梅田 慧祐	寺尾 憲	剛直な部分鎖から成る多分岐多糖誘導体の溶液中にお ける分子形態と分子間相互作用
梅田 悠樹	鬼塚 清孝	ニトロゲナーゼに特異な P クラスターモデル錯体を目 指した [4Fe-4S]クラスターの合成検討
江口 優人	青島 貞人	光開始リビングカチオン配列制御三元共重合の開発: 分子量とモノマー配列の同時制御
甲藤 絢	青島 貞人	糖由来環状アセタールとビニルエーテルのカチオン共 重合
神垣 京之介	青島 貞人	酢酸ビニルと3-アルコキシフタリドのカチオン交互共 重合
上嶋 七佳	寺尾 憲	コラーゲンのコンフォメーション変化に伴うシリカナ ノ粒子との複合体形成挙動の変化
川向 大誠	栗栖 源嗣	植物型フェレドキシンの中性子結晶構造解析
木村 彰吾	井上 正志	PVC ゲルアクチュエーターの電極分極と屈曲挙動の関係
國政 弥華	栗栖 源嗣	軸糸ダイニン重鎖ストーク領域におけるアイソフォー ムの比較構造解析
後藤 将輝	山口 浩靖	特異的な分子間相互作用ユニット導入樹脂を活用した 配列制御有機合成
斉藤 未久里	青島 貞人	スチレン類と芳香族アルデヒドのカチオン交互共重合 および選択的切断部位を有するポリスチレン類の合成
新谷 直生	井上 正志	Couette 流動下におけるシアバンドの偏光イメージン グ
末永 莉沙	寺尾 憲	両親媒性多糖誘導体の合成とミセル形成挙動
田口 諒一	橋爪 章仁	金属触媒アジド・アルキン環化付加による高密度トリ アゾールポリマーの一次構造制御

豊田 亘	中川 敦史	蛋白質における DAFS 法の開発
長尾 達希	寺尾 憲	アミロース-graft-ポリ(N-イソプロピルアクリルアミ ド)の温度上昇によるナノ微粒子形成挙動
中島 碧人	鬼塚 清孝	ポルフィリン誘導体を利用したらせん状ポリ(キノリ レン-2,3-メチレン)の配向制御
中原 花菜	鬼塚 清孝	非常に嵩高い疎水性配位子を持つ亜硫酸オキシダーゼ モデルの合成検討
西村 龍人	山口 浩靖	二官能性アセチレン誘導体と直鎖硫黄を用いた硫黄含 有ポリマーの合成
沼尾 彬久	青島 貞人	タンパク質の分解機構から着想を得た選択的分解性を 示す高分子のリビングカチオン重合による精密合成
橋本 紗依	今田 勝巳	クライオ電子顕微鏡による細菌べん毛フック成長端の 構造解析
平井 誠吾	井上 正志	ロタキサン型架橋エラストマーにおける架橋点の揺ら ぎと力学特性の関係
藤井 あかり	橋爪 章仁	ボロン酸エステル形成を利用した高分子合成
藤原 瑛介	山口 浩靖	水素結合および刺激応答性ユニットを導入したポリマ 一の自己組織化とそのキャラクタリゼーション
古木 結夢	青島 貞人	多官能性開始剤を用いたリビングカチオン重合による 様々な多分岐ポリマーの精密合成と特異な温度応答挙 動
山下 尚輝	髙島 義徳	可動性架橋および可逆性架橋を有する有機-無機複合 材料の作製と力学物性評価
和田 拓真	髙島 義徳	非共有結合を導入した高分子材料の設計と力学特性評価
Xin Zhou	髙島 義徳	A Study on Photoresponsiveness in Azobenzene-containing Polyurethane in Movable Cross-Linked Polymer Network

以上30名

博士論文題目(令和5年度修了者)

学生氏名	指導教員	論文題目
河合 優作	高島 義徳	 "Design of polymer knitting with movable crosslinks and investigation of their mechanical property" (可動性架橋を用いたポリマーニッティングの設計とその力学特性調査)
金 昌明	高島 義徳	 "Network design and performance pioneering in polymeric materials via reversible and movable cross-linking" (可逆的および可動的架橋による高分子材料のネットワーク設計と性能開拓)
曹 芸霖	山口 浩靖	 "Controlling electron transfer in polymer matrices through supramolecular interactions" (超分子的相互作用を介した高分子マトリックス中の 電子移動制御)
Yuyang Ding	高島 義徳	"The application and modification of cyclic polyphenylene sulfide in supramolecular chemistry to reinforce polymers" (ポリマーを強化するための超分子化学における環状 ポリフェニレンスルフィドの応用と修飾)
仲摩 雄季	寺尾 憲	 "Syntheses and structures of stereoregular hydrogenated ring-opened poly(norbornene)s" (立体規則性水素化開環ポリノルボルネンの合成と構造)
吉田 大地	高島 義徳	"Design of a ring-opening catalyst and polymeric materials with non-covalent bonds" (非共有結合を用いた開環重合触媒と高分子材料の設 計)

以上6名

令和5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)

A D E K A	イノアックコーポレーション
ENEOSマテリアル	王子ホールディングス
花王	関西電力
クラレ	塩野義製薬
住友化学	住友電気工業
大和総研	DIC
デロイトトーマツコンサルティング	東レ
凸版印刷	日油
日本M&Aセンター	日本ゼオン
パナソニックインダストリー	富士フイルムヘルスケアシステムズ
三井化学	ミルボン
ライオン	レゾナック

進学

高分子科学専攻博士後期課程

<博士後期課程>

就職(株式会社は省略)

出光興産

香川県

ダイセル

〒560-0043 大阪府豊中市待兼山町1-1

発行所:大阪大学大学院理学研究科高分子科学専攻

令和6年5月発行

アニュアルレポート 2023

大阪大学大学院理学研究科高分子科学専攻