アニュアルレポート 2024



巻頭言	1
高分子科学専攻の構成	3
研究活動概要	4
高分子反応化学研究室	5
高分子精密科学研究室	7
高分子合成化学研究室	9
高分子物理化学研究室	11
高分子材料設計学研究室	13
高分子構造科学研究室	15
超分子機能化学研究室	17
高分子溶液学研究室	19
電子線構造生物学研究室	21
蛋白質結晶学研究室	23
超分子構造解析学研究室	25
環境安全化学研究室	27
論文リスト	29
Original Papers	30
Review Articles	38
Books	39
Miscellaneous Publications	40
修士・博士論文題目と修了者の進路	41
修士論文題目	42
博士論文題目	44
令和6年度博士前期・後期課程修了者進路	45

卷頭言

昨年のノーベル化学賞では、AIによるタンパク質の構造予測の成功が注目を集め ました。高分子科学においても、人工知能を活用した研究の試みや論文を数多く目 にするようになっており、近い将来、少なくとも研究の一部に人工知能を取り入れ ることが一般的になると考えられます。また、最近話題となっている「生成 AI」と 呼ばれる人工知能は、パソコンやスマートフォンなどから容易に利用可能であり、 特に文章の要約や翻訳の精度向上が目覚ましく、報告書作成や文書校正などの分野 でも AIの活用が広がっています。

この AI 技術の進展とともに、米国を中心とした著しい経済成長がみられる一方 で、エネルギー価格や食料品の高騰も連日ニュースになっています。もちろん研究 にかかわる機器、薬品なども例外ではありません。経済の持続的な成長には一定の インフレが必要とされることを考慮すると、高分子化学工業をはじめとする産業分 野の発展が密接に関わる高分子科学の研究にとっては必ずしも悪いことではありま せんが、研究活動の継続には一層の努力・工夫が求められる状況です。

当専攻では、最近では、シニアの教員だけでなく若手教員の活躍も目を見張るも のとなっており、様々なプロジェクト研究が推進されています。また、神林直哉助 教の大阪大学賞受賞をはじめとした複数の受賞も報告されています。これに伴い、 博士後期課程進学者数も昨年度に引き続き回復基調にあります。特に2月に行われ た修士業績発表会では発表者の4分の1が博士後期課程受験者であり、今後の研究 の発展を含め希望に満ちた発表を聞くことができました。今後一層の学術・産業界 のグローバル化に伴い、若手研究者・技術者の博士号取得の重要性が増すことはほ ぼ間違いなく、博士後期課程学生の指導体制の一層の強化も当専攻の重要な課題と なります。

さて、「名は体を表す」とはよく言われるように、高分子科学専攻内の各研究室 の研究は常に最先端を保ちながらも、「高分子科学」の中心的テーマを追求してい る点は、発足当時から何ら変化していません。ただし、専攻内の各講座の名称と各 研究室の研究に若干のずれが生じ始めていたことから、今後10年の専攻のあり方を 再検討し、昨年7月には基幹講座8研究室体制を維持しつつも、それぞれの講座の 教員構成を見直しました。

本冊子は令和6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。昨年9月に高橋倫太郎准教授が 高分子溶液学研究室に着任しました。新年度にはさらに松宮由実教授と山岡賢司助 教を高分子構造・物性・機能論講座に迎え、教育・研究の発展に邁進してまいりま 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6年度高分子科学専攻長 寺尾 憲)

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6年度)

0	高分子合成・反応化学講座 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
	高分子精密科学研究室 教授 橋爪章仁	助教 中畑雅樹	
	高分子合成化学研究室 准教授 金澤有紘		
0	高分子構造・物性・機能論講座 高分子物理化学研究室 教授 井上正志	准教授 浦川理	
	高分子材料設計学研究室 教授 高島義徳	特任助教 以倉崚平 特任助教 山岡賢司	
\bigcirc	高分子凝集系科学講座 高分子構造科学研究室 教授 今田勝巳	講師 川口辰也	助教 竹川宜宏
	超分子機能化学研究室 教授 山口浩靖	助教 小林裕一郎	
	高分子溶液学研究室 教授 寺尾憲	准教授 高橋倫太郎	
\bigcirc	情報高分子科学講座(蛋白質研9 雷子線構造生物学研究室	2所)	
	教授 加藤貴之	助教 髙﨑寛子 助教 大出真央	
	蛋白質結晶学研究室 教授 栗栖源嗣	准教授 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
0	安全衛生管理部 環境安全化学研究室 教授 山本仁	准教授 髙橋賢臣	

研究活動概要 (2024年度)

各研究室の研究活動

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6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) ポルフィリン誘導体を利用したらせん状ポリ(キノリン-2,3-ジイルメチレン)の 配向制御

タンパク質の二次構造は適切なリンカーにより連結され、局所的な分子配向を制 御し、全体の構造や機能を決定する。我々は以前にリビング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。PQM は、らせん構 造を形成し、その長さや末端を制御することが可能である¹。本研究では、リンカー として置換基の方向や数を調節できるテトラフェニルポルフィリン (TPP) 骨格に着 目し、PQM 鎖同士を TPP で連結することで、らせん構造の空間配置制御をめざした。

NMR DOSY 法により求めた 拡散係数から流体力学半径を 算出し、分子量に対してプ ロットし、分子形状に関して 考察を行った。その結果、連 結方向や数によって形態が大 きく変化することを明らかに した。特に4本鎖の PQM に 関しては、それぞれのらせん 分子が束となり棒状構造を形 成していることが示唆された。



(2) チオールエン反応によるポリ(キノリン-2,3-ジイルメチレン)の側鎖修飾

側鎖置換基は、高分子の構造や物性を制御する上で極めて重要な要素である。本 研究では、反応性オレフィン部位を側鎖に有するらせん状 PQM を合成し、側鎖への 多様な置換基の導入を試みた。まず、オレフィン構造を有するモノマーを設計・合 成し、パラジウム錯体を開始剤とする環化共重合反応を行った結果、オレフィン部 位を保持したまま重合が進行した。得られたらせん状 PQM に対し、チオール-エン 反応を適用したところ、い ずれの場合も定量的に反応 が進行し、多様な置換基の 導入に成功した。置換基導 入後も PQM のらせん構造 は保持されており、溶解性 および溶媒安定性が大きく 変化した。さらに、ブロッ ク共重合体や、ポリ乳酸を 側鎖に有するグラフト型高 分子の合成にも成功した²。



(3) 非常に嵩高い疎水基を有するモリブデン酵素モデル錯体の設計

金属酵素の活性中心は蛋白質が形成する特異な空間内で精密に反応性が制御され ている。特に疎水的空間内は水素結合のような弱い相互作用が安定化され基質の結 合や反応を巧みに調節し人工系では達成困難な触媒活性を発現している。当研究室 では、3次元構造を形成する拡張型ペプチド³と活性部位モデルの研究を系統的に 行っている。ニトロゲナーゼを除くモリブデン酵素はモリブドプテリン(MPT)と 呼ばれる特異なジチオレン配位子を有する。MPT を1つもつキサンチン酸化酵素

(XO)、亜硫酸酸化酵素(SO)の モデル錯体として嵩高さを系統的 に変えた配位子 L1²⁻~L3²⁻(右 図)を合成したところ、L3²⁻の前 駆体である ($^{n}Bu_{4}N$)₂[L3(SO₃)₂]の 2 つ目のアシル基の導入が非常に遅 く、中間体の("Bu₄N)₂[L'3(SO₃)₂]が 優先的に生成することを見出した。 残念ながら単離には至らなかった が("Bu₄N)₂[L'2(SO₃)₂]は単離に成功 し、非対称ジチオラート配位子へ の新展開が期待できる成果となっ た。一方で L3²⁻は錯形成が困難で あったが、嵩高さを軽減した L2²⁻ では目的物(Et₄N)₂[MoO₃(L2)]を与 えた。



<参考文献>

- Kanbayashi, N.; Odagaki, S.; Kobayakawa, N.; Kato, S. H.; Onitsuka, K. Macromolecules 2024, 57, 7787–7797.
- 2. Kanbayashi, N.; Odagaki, S.; Onitsuka, K. Polym. Chem. 2024, 15, 3563-3571.
- 3. Okamura, T.; Okada, A.; Onitsuka, K. Macromolecules 2024, 57, 4184–4191.

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6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6年度は、(1)高密度トリアゾール骨格を有する交互 共重合体の合成と機能、(2)高級水性ポリマーマイクロ粒子が形成する巨視的集積体 の形状制御、および(3)生物着想型重金属イオン除去システムの開発について研究 を行った。

(1) 高密度トリアゾール骨格を有する交互共重合体の合成と機能

モノマー配列が制御された高分子の合成は、高分子化学における近年の重要課題 である。配列制御高分子の合成法を確立するために、当研究室では、銅(I)触媒アジ ド・アルキン環化付加 (CuAAC) を用いた段階重合に着目している。本研究では、4-アジド-5-ヘキシン酸 (AH) 誘導体のヘテロ二量体を CuAAC 重合することで、単純 な配列制御高分子である交互共重合体を合成し(図 1)、それらの機能を調査した。

t-ブチルエステル基とニトリル基を持つ交 互共重合体 (poly(tBu•N)) は、ジメチルス ルホキシド-d₆中で PdCl₂と錯体を形成し、 コンパクトな形態をとることがわかった。 また、カチオン性交互共重合体 (poly(HE• AE)) は、ポリアクリル酸ナトリウムとポリ イオンコンプレックスを形成することによ り相分離することが示された。さらに、炭 素数が異なるアルキル基を有する両親媒性 交互共重合体 (polyCnAH, n = 4, 8, 12) のう ち、polyC8AH と polyC12AH は水溶液中で ミセルを形成し、polyC4AH は α -シクロデ キストリン (α CD) と、polyC8AH は α CD、 β CD と、polyC12AH は α CD、 β CD、 γ CD と 相互作用することがわかった (図 2)。





(2) 高吸水性ポリマーマイクロ粒子が形成する巨視的集合体の形状制御

生体は、非共有結合を介して形成された巨視的超分子集合体で、様々な形状を有

する。巨視的超分子集合体の形状制御は重要な課題であるが、十分に研究されてい ないのが現状である。本研究では、 β CD およびアダマンタン (Ad) 残基を修飾した 高吸水性ポリマー (SAP) マイクロ粒子 (β CD(x)-SAP, Ad(y)-SAP: $x \ge y$ はそれぞれ β CD \ge Ad の含量)を用い、巨視的集合体の形成とその形状について調査した。その 結果、1-アダマンタンアミン塩酸塩 (AdNH₃Cl)の添加によって、 β CD(x)-SAP \ge Ad(y)-SAP マイクロ粒子の巨視的集合体形成が促進されることがわかった(図 3)。

 β CD(26.7)-SAP マイクロ粒子と未修飾 SAP マイクロ粒子は、約 0.05 mM 以上の AdNH₃Cl 濃度において巨視的集合体を形成 し、0.10 mM 付近の AdNH₃Cl 濃度で、集 合体は最も長細い形状となった。この結果 は、AdNH₃Cl の添加という化学的刺激に よって巨視的集合体の形状が制御できるこ とを示している。



図 3. 巨視的集合体形成促進の概念

(3) 生物着想型重金属イオン除去システムの開発

重金属イオンは、わが国でも過去に公害病の原因となった水汚染物質の代表格で ある。環境中の有害物質を植物によって除去する「ファイトレメディエーション」 は、植物のファイトケラチンというタンパク質が Cd²⁺などの重金属イオンを捕捉し 無害化する仕組みを活用したものである。本研究では、ファイトケラチンの分子構 造((yGlu-Cys)_n-Gly) に着想を得て、アクリル酸 (AA) と *N*-アクリロイル-L-システ

イン (Cys) のコポリマーpAA-Cysx (x は Cys ユニットのモル%)を設計した。等温 滴定カロリメトリー・比色定量法などによ り、コポリマーの Cd²⁺イオンの捕捉には COOH と SH の共存が重要であることが示 された。さらに、シリカ微粒子やセルロー ス膜に pAA-Cys5 を修飾し、Cd 汚染水のモ デルから 0.3 L/h の流速で Cd²⁺イオンを飲 料水の基準以下 ([Cd²⁺] < 0.03 μ M) まで除 去する水浄化システムを構築した(図 4)。



図 4. 生物着想型高分子 pAA-Cys5 による水浄化システムの概念図

<参考文献>

- 1. Xu, L.; Nakahata, M.; Kamon, Y.; Hashidzume, A. J. Polym. Sci. 2024, 62, 937-945.
- 2. Omae, T.; Nakahata, M.; Kamon, Y.; Hashidzume, A. Synlett 2024, 35, 1301-1305.
- 3. Yamamoto, T.; Taguchi, R.; Yan, Z.; Ejima, R.; Xu, L.; Nakahata, M.; Kamon, Y.; Hashidzume, A. *Langmuir* **2024**, *40*, 7178-7191.
- 4. Hashidzume, A.; Itami, T.; Nakahata, M.; Kamon, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A. *Sci. Rep.* **2024**, *14*, 20676.
- 5. Nakahata, M.; Sumiya, A.; Ikemoto, Y.; Nakamura, T.; Dudin, A.; Schwieger, J.; Yamamoto, A.; Sakai, S.; Kaufmann, S.; Tanaka, M. *Nat. Commun.* **2024**, *15*, 5824.

高分子合成化学研究室

<スタッフ> 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) 分解性高分子 (7) 共重合 (8) 機能性高分子

<令和6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 ン共重合系を開発し,様々な機能性ポリマーを精密合成してきた。本年度は,スチ レン類の新規制御重合系,ポリ環状アセタールを用いたグラフトポリマー合成法, イオン液体型ビニルエーテル (VE)共重合体の特異な溶解性,配列制御カチオン三 元共重合系,オキシランのリビングカチオン重合系,フルフラール由来環状へミア セタールエステルの共重合などの研究をおこなった。

(1) 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スチレン類のカチオン重合における光照射での高速化

ジアリールヨードニウム塩(DAI塩)は光カ チオン重合開始剤として用いられている。一方,

DAI 塩はルイス酸性も示し,当研究室では DAI 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系を開発した。さらに,DAI 塩を有機ルイス酸 触媒として用いた重合中に光照射すると,重合がリビング性を保ったまま大きく高 速化することを見出した。この重合系により反応性側鎖をもつスチレン類のカチオ ン重合をおこなったところ,側鎖での副反応が起こることなく重合が高速化された。

(2) ポリ環状アセタールをマクロ開始剤としたリビングカチオン重合によるグラフト ポリマー合成

グラフトポリマーなどの特殊な形態を もつポリマーは,直鎖状ポリマーとは異 なる性質を示す。本研究では,新規グラ フトポリマー合成法の開発を目的に,環 状アセタール構造を主鎖中に有するポリ

フトポリマー合成法の開発を目的に,環 状アセタール構造を主鎖中に有するポリ 環状アセタールに着目した。TiCl4 をルイス酸触媒とした系により,適切な条件下で は環状アセタール部位の開環反応によりれチオンが生成し WE のリビングカチオン

roinitiator]

は環状アセタール部位の開環反応によりカチオンが生成し, VE のリビングカチオン 重合が進行してグラフトポリマーが生成した。

(3) 対アニオンにカルボン酸イオンをもつイオン液体型温度応答性ビニルエーテル共

重合体の合成:疏水性基の導入による水溶性 の増加

当研究室では以前,イミダゾリウム塩型の イオン液体構造を有する VE ポリマーが,水



TiCl₄

Graft polymer

中および有機溶媒中で特異な温度応答挙動を示すことを見出した。C₇H₁₅COO-など 適切な長さの脂肪族カルボン酸イオンを対アニオンとするポリマーでは LCST 型の 応答挙動を示す。本研究では、C₈H₁₇COO-(C9)を対アニオンにもつ単独ポリマー は水に不溶だが、イソブチル VE を 17%導入した統計コポリマーは低温で水に溶解 し昇温により不溶となる LCST 型の温度応答性を示し、51%導入した統計コポリマー は 90 ℃ まで昇温しても水に溶解するなど、疎水性ユニットの導入により水溶性が増 加することを見出した。

(4) スチレン誘導体、オキシラン、芳香族カルボニル化合物のカチオン三元共重合に よる ABC 型配列制御ポリマー合成 <u>。</u> ^R

スチレン誘導体,オキシラン,芳香族カル ボニル化合物のカチオン三元共重合系を設計 した。適切なモノマーの組合せでは一方向の 交差生長反応を伴って共重合が進行し,最も 適した系では単独生長がほぼ抑制され ABC

型周期配列をもつ三元共重合体が生成した。生成ポリマーは第二級ベンジルエーテ ル構造を主鎖に有し,酸あるいは酸化剤による分解が可能であった。

– AgBr

AgSbF₆

(5) オキシランのリビングカチオン重合系の開発

オキシランのカチオン重 合は環状オリゴマーの生成 を伴う副反応などが頻発し, 重合制御は一般に難しい。本 研究では, 臭化アリル,

AgSbF6, テトラヒドロピラン(THP)を組み合わせた開始剤系を用いると, 様々な 反応性のオキシランのリビングカチオン重合が進行することを見出した。

(6) フルフラール由来環状ヘミアセタールエステルとオキシランのカチオン開環共重合

当研究室では,五員環環状へミ アセタールエステルはカチオン単 独重合性は示さないが,オキシラ ンとの二元共重合,VE を加えた 三元共重合は進行することを見出



した。本研究では、フルフラールから合成可能な 5-アルコキシ-2(5H)-フラノンの共 重合を検討した。オキシランとの共重合は交差生長反応を伴って進行し、酸分解性 を示すポリマーが生成した。生成ポリマーは主鎖中に β-アクリレート構造をもつた め、thiol-ene 反応による修飾反応も可能であった。

<参考文献>

- 1. Kamigaki, K.; Aoshima, S.; Kanazawa, A. ACS Macro Lett. 2024, 13, 754–760.
- 2. Katto, A.; Aoshima, S.; Kanazawa, A. Macromolecules 2024, 57, 6255–6266.
- 3. Maruyama, N.; Aoshima, S.; Kanazawa, A. Polym. Chem. 2025, 16, 1792–1797.
- 4. Eguchi, Y.; Aoshima, S.; Kanazawa, A. Macromolecules 2025, accepted.



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) ナノセルロース (2) セルロースナノファイバー (3) 半屈曲性高分子(4) 高分子絶縁体 (5) 電荷注入 (6) 非整数階微積分

< 令和6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 等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、個別化 セルロースナノファイバーの粘弾性と高分子絶縁体の導電現象について報告する。

(1) 個別化セルロースナノファイバー溶液における粘弾性および複屈折緩和挙動

セルロースナノファイバーは、天然由来の持続可能な高性能材料として注目され ており、その分散液における動的挙動の理解は、工業製品への応用において不可欠 である。我々は、個別化セルロースナノファイバー(iCNF)の希薄および半希薄溶 液における粘弾性および複屈折緩和挙動を調べ、既存の半柔軟高分子理論との整合 性を評価した¹。

TEMPO 酸化によって調製した iCNF をグリセロールまたは 60% スクロース水溶液に分散し、線形 粘弾性測定および動的複屈折測定 を実施し、複素弾性率と複素ひず み光学係数の周波数依存性を解析 した。これらの実験データを、半 屈曲性高分子の理論として知られ る Shankar-Pasquali-Morse 理論 と比較した。その結果、希薄領域 における iCNF の複屈折応答は、 配向モードと曲率モードの双方を 考慮することで良好に説明できる ことが示された。一方で、粘弾性 データに関しては、低周波数領域 では理論とよく一致したが、高周 波数領域では理論値よりも実験値 が大きくなるという顕著な乖離が 観察された。この結果から、 iCNF では引張モードが理論的予 測よりも強く寄与しているか、あ



Fig. 1 Comparison of the viscoelastic data of 0.126 (a) and 0.315 (c) kg m⁻³S-CNF-A/glycerol dispersions with the Shankar-Pasquali-Morse theory by assuming the *E* value as 1 GPa. The open and closed plots show experimental *G*' and to *G*'' values, respectively. The experimental *G*'' values include the viscous contribution of the dispersion medium ($\omega\eta_s$). The contributions of 0.126 and 0.315 kg m⁻³S-CNF-A/glycerol dispersions are shown in (b, d), respectively.

るいは不純物の存在が示唆された。この不純物については電顕写真からフラグメン トの存在が確認できたが、観測されたサイズでは緩和が速すぎ理論からのずれは十 分説明できなかった。また、準濃厚領域における解析では、iCNFの濃度が上昇する につれて配向緩和時間が著しく長くなることが明らかになった。この濃度増加によ る配向緩和の遅延は、剛直棒モデルの理論値から大きく乖離し、理論で仮定される ような理想的な位相幾何学的相互作用(からみ合い)では説明できず、繊維間の影 響が現れていると考えられた。

以上の結果から、iCNF の動的挙動は部分的には Shankar – Pasquali – Morse 理論で 説明できるが、iCNF 特有の非理想性(ねじれや湾曲、欠陥、繊維間相互作用など) によって生じる引張モードや配向モードの緩和の遅れが、理論の枠を超えて顕在化 していることが明らかとなった。本研究は、iCNF が理想的な半柔軟高分子系から逸 脱していることを定量的に示した初の成果であり、高分子複合材料におけるナノ フィラーの設計や動的挙動の理解に新たな知見を提供している。

(2) 高分子絶縁材料における直流(DC)電場下での電荷移動現象

本研究では、高分子絶縁材料における高圧直流(DC)電場下での電荷移動現象を、 直接電流積分法(Q-t 法)を用いて詳細に解析した²。従来、絶縁高分子中で観測さ れる電流は時間とともに減衰し、定常状態に至ると見做して解析されてきたが、本 研究では電流が定常状態に至らず、べき乗則($\propto t^{\beta}$)に従って変化する異常導電性 が存在することを示した。また、この現象をレオロジーにおける粘弾性理論とのア ナロジーに基づいて解析し、時間 - 温度重ね合わせ則(Time – Temperature Superposition, TTS)および時間-電場重ね合わせ則(Time – Electric Field Superposition, TEFS)がポリエチレン(LDPE)およびポリスチレン(PS)に対して良好に成り立 っことを実験的に確認した。TTS と TEFS による移動因子は、それぞれアレニウス 則(温度依存)およびリチャードソン-ショットキー則(電場依存)に従うことが明 らかになった。

さらに、高分子絶縁体の高電圧下での導電現象の物理的起源として、電極からの



Fig.2 Time – temperature superposition of the reduced integrated charge for LDPE under 8.0×10^7 Vm⁻¹.

1. Tanaka, R.; Inoue, T. Biomacromolecules 2024, 25, 5718–5728.

2. Sekiguchi, Y.; Urakawa, O.; Inoue, T. Macromolecules 2024, 57, 6769-6778.

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)

<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

<令和6年度の主な研究活動概要>

高分子材料の機能は、架橋設計に応じて多様に展開できる。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6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) 可逆性架橋ゲルの粘弾性挙動の制御¹

 β -Cyclodextrin (β CD)と Adamantane (Ad)が形 成するホスト-ゲスト錯体を架橋点に導入した ゲルの粘弾性挙動を制御することで、強靭性や 自己修復性を向上できた。ホスト-ゲスト錯体 を可逆性架橋として導入したゲルを、水/グリ セリン混合溶媒の溶媒組成を変えて作製した (図 1a)。溶媒のグリセリン濃度 (c。)が増加す ると、鎖の流動に由来する粘弾性挙動が観察さ れた (図 1b)。 cg が増加すると βCD と Ad の 会合定数が低下し、鎖の運動性が向上したため である。鎖の運動性を高くすることで、自己修 復性を向上させることに成功した(図1c)。

(2) 環状分子添加による酵素反応分解の制御²

環境低負荷な生分解性高分子の分解性の制御 は高分子の資源循環において重要である。 Poly(ε -caprolactone-*co*-urethan) (PCL-PU, \boxtimes 2a) に Cyclic phenylene sulfide(c[n]PS, 図 2b)を添 (d) 加することで Buffer 中の酵素反応分解性を制 御した。c[n]PS の空孔に PCL-PU が貫通した擬 ロタキサン構造 (図 2c)を作製することで分解 速度が低下した(図 2d)。添加した c[n]PS 間の π - π 相互作用によって酵素による PCL のエス テル結合の分解が抑制された(図 2e)。環状分 子の添加量と超分子構造の形成によって生分解 性高分子の分解速度を制御することに成功した。分解性に及ぼす c[n]PS の影響.







図2. (a) PCL-PUと(b) c[n]PSの化学 構造. (c) 擬ロタキサン構造と(d) 酵素 反応分解実験の模式図. (e) PCL-PU の

(3) 可動性架橋を用いた再利用可能な粘着材料³

粘着剤は柔軟なアクリル酸エステル共重合体に 化学架橋を導入することで最適な粘着特性となる よう設計される。しかし架橋によって溶解性を失 い、回収・リサイクルが困難であった。化学架橋 の代わりに可動性架橋を導入することで、粘着剤 としての実用強度と溶剤への溶解を両立すること に成功した。アセチル化 βCD モノマー(TAcβCD) と Ethyl acrylate (EA)からなる可動性架橋粘着剤 (M-PEA-TAcβCD, 図 3a)は、マイクロゲルとし て溶媒に溶解した。溶解した M-PEA-CD は、乾 燥後からみあいと可動性架橋を再形成して溶解前 と同じ粘着特性を示した(図 3b)。優れた粘着特 性は 10 回以上維持し、溶解と再形成を繰り返す ことでリサイクル粘着剤を実現した(図 3c)。



図 3. M-PEA-CD-TACBCD の(a)化字構 造, (b)乾燥・溶解時の模式図および(c) リサイクル粘着特性.

(4) 可動性架橋を用いた光刺激応答性の易解体接着材料⁴

近年、高い接着安定性と易解体性を兼ね備える接着剤の開発が求められている。

可動性架橋高分子材料に UV 照射により酸を発 (a) 生させる光酸発生剤を混合することで、光刺激 により架橋点を切断可能な高分子材料を作製し た。EA と酸分解性の結合を有するアセチル化 γCD モノマー(TAcγCD)を光酸発生剤である Bis(cyclohexyl sulfonyl) diazomethane (BSCD)存 在下で塊状重合することで、光分解性可動性架 橋材料(PEA-TAcyCD/BCSD)を得た(図 4a)。 PEA-TAcyCD/BCSD は、可動性架橋の導入によ り直鎖高分子(PEA)と比べて、高いヤング率と タフネスを示した。また、UV 照射により可動 性架橋点を切断することでヤング率が大きく減 少した (図 4b)。PEA-TAcyCD/BCSD を同種ま たは異種基板と接着させ、UV 照射により接着 強度を低下させることに成功した(図 4c)。可 動性架橋の導入に加え、光刺激での切断により 高い接着安定性と易解体性を両立した。



<参考文献>

- 1. Yamaoka, K.; Ikura, R.; Takashima, Y.; et al., *Polym. J.* **2024**, *56*, 1031-1039.
- 2. Ding, Y.; Ikura, R.; Yamaoka, K.; Takashima, Y.; et al., ACS Macro Lett. 2024, 13, 1265-1271.
- 3. Kosaba, S.; Ikura, R.; Yamaoka, K.; Takashima, Y.; et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2024**, *16*, 25393-25403.
- 4. Matsumura, Y.; Yamaoka, K.; Ikura, R.; Takashima, Y.; et al., ACS Appl. Mater. Interfaces 2025, in press.

高分子構造科学研究室

<スタッフ> 今田 勝巳(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6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。令和6年度は、(1)ナ トリウム駆動型べん毛モーター固定子の構造、(2)べん毛回転子リング複合体の構造、 (3) 枯草菌固定子のナトリウム依存的な構造変化についての研究を行った。

(1) ナトリウム駆動型べん毛モーター固定子の構造 1)

細菌はべん毛と呼ばれるら せん状の繊を、蛋白質でで きたモーターでスクリューの ように回して泳ぐ。べん毛 モーは回転子と固定子で 構成する。しかし、固定子の レンが流れるとべん毛は 回転する。しかし、固定子の イオンをどのように見分ける のか不明である。我々はナト リウムイオンで駆動するモー

ターを持つ海洋性ビブリオ属

菌の固定子に着目し、クライ

(A) $(B) \in U > \lambda + U = 0 + U$

図1ビブリオ属菌固定子の構造

(A) ナトリウムイオンの通り道の位置。(B) ナトリムイオンが通るトンネルの拡大図。(C) 阻害剤の位置。

オ電子顕微鏡を用いてナトリウムイオン結合状態と非結合状態の固定子の立体構造 を解明し、ナトリウムイオンが通る場所の特定とイオンの種類を選別するしくみを 明らかにした。また、ナトリウムイオンの流れを止める阻害剤が結合した構造も解 明し、阻害剤がイオン流路を塞ぐのではなく、回転に伴う固定子の構造変化を阻害 することでイオン透過を阻害することを明らかにした。

(2) べん毛回転子リング複合体の構造²⁾

海洋性ビブリオ属菌 Vibrio alginolyticus は1本の極べん毛を持ち、ナトリウムイオン で駆動する。べん毛モーターは回転子と固定子で構成され、回転子は膜を貫通する MS リングと細胞質側でトルク発生に関わるC リングから成る。MS リングは FliF 蛋

我々は、ビブリオ属菌の S リング の構造をクライオ電子顕微鏡を用い て解析し、サルモネラ属菌の S リン グと比較した。その結果、RBM3 ド メイン領域の分子配置が異なるにも かかわらず、RBM3 とβカラー領域を 繋ぐ領域の角度が変化することでべ ん毛回転軸を包むBカラー領域の分子 配置が両者で一致していることがわ かった。

(3)枯草菌固定子のナトリウム依存 的な構造変化³⁾

グラム陽性菌である Bacillus subtilis のべん毛モーターの固定子は5分子 の MotP 蛋白質と 2 分子の MotS 蛋白 質で構成され、ナトリウムで駆動す る。1 回膜貫通型蛋白質である MotS の C 末ドメインは、ペプチドグリカ

白質の集合体であり、C リングは FliG、FliM, FliN の3種類の蛋白質の集合体である。



図 2 ビブリオ属菌 S リング(A)とサルモネラ属菌 S リング(B)の構造比較



図3枯草菌固定子のナトリウム依存的な構造変化

ン層に結合する活性を持ち、ナトリウム依存的に MotS が構造変化することで、十分 なナトリウムイオン存在下でのみ固定子をモーターに組み込んで固定する働きをも つ。構造変化の詳細を解明するため、MotS の C 末ドメインの結晶構造をナトリウム 存在下と非存在下で解析したが、両者に違いはなかった。そこで、膜貫通領域と C 末ドメインを繋ぐループ領域に注目し、ループ領域を含むフラグメントと含まない フラグメントの円二色性偏光スペクトルをナトリウム存在下と非存在下で調べ、こ のループ部分がナトリウム依存的なヘリックスコイル転移を起こすこと、さらに変 異体蛋白質の同様な解析から、この構造変化を起こす鍵となるアミノ酸残基を特定 した。

<参考文献>

- 1. Nishikino, T.; Takekawa, N.; Kishikawa, J-I.; Hirose, M.; Kojima, S.; Homma, M.; Kato, T.; Imada, K. Proc. Natl. Acad. Sci. U S A. 2025, 122:e2415713122. Epub 2024
- 2. Takekawa, N.; Nishikino, T.; Kishikawa, J-I.; Hirose, M.; Kinoshita, M.; Kojima, S.; Minamino, T.; Uchihashi, T.; Kato, T.; Imada, K.; Homma, M. mBio 2024, 15, e0126124.
- 3. Takekawa, N.; Yamaguchi, A.; Nishiuchi, K.; Uehori, M.; Kinoshita, M.; Minamino, T.; Imada, K. Biomolecules 2025, 15, 302.

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) エネルギー変換
 (3) 光誘起電子移動
 (4) ネットワークポリマー
 (5) 分子認識
 (6) 能動輸送

<令和6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組織化させる 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)効率の良いエネルギー 変換を実現するための機能性超分子錯体の開発、および(2)外部刺激により基質が 能動輸送される自己組織化超分子材料の創製を行った。

(1) 効率の良いエネルギー変換を実現するための機能性超分子錯体の開発

グリーンエネルギーである太陽光の効率的な利用は、持続可能な発展目標の実現 に繋がる。天然の光合成システムでは光エネルギーから化学エネルギーへの変換が 効率良く行われている。その反応中心における初期過程では電子ドナー(D)から電 子アクセプター(A)への電子移動により長寿命の電荷分離状態が生成する。高分子 マトリックスと D あるいは A との超分子的相互作用を利用することにより、人工系 でも高効率の光誘起電子移動が実現できると期待される。本研究では超分子科学的 相互作用で D と相互作用する合成高分子を利用することで DA 間の光誘起電子移動 を制御した。

テトラフェニルポルフィンテトラスルホン酸(TPPS)とその亜鉛錯体(ZnTPPS) を D に、メチルビオロゲン(MV²⁺)を A、ポリ(N-メチル-4-ビニルピリジニウム) (P4VPMe)を高分子マトリックスとして用いた。TPPS と ZnTPPS は共に P4VPMe

と静電相互作用で錯 体を形成した。 P4VPMe存在下、 TPPSは自己凝集体 を形成するが、 ZnTPPSは凝集せず 単一分子として高分 子マトリックス中に 分散されることが励 起分光法並びに蛍光 寿命測定により明ら かになった(図1)。



TPPS または ZnTPPS 図 1. ZnTPPS (左) または TPPS (右) と P4VPMe との錯体形 と MV²⁺との電荷移 成と各錯体における光誘起電子移動挙動.

動錯体形成は、ポリマー中で抑制された。基底状態では直接的な DA 相互作用が無いにもかかわらず、高分子マトリックス中で単一分子として分散された ZnTPPS の系では、P4VPMe が存在しない場合と比較して、光誘起電子移動生成物の量が 10 倍以上増大した。高分子マトリックス中に色素を分散・固定させることにより、効率良くエネルギーを変換することに成功した¹。

(2) 外部刺激により基質が能動輸送される自 己組織化超分子材料の創製

生体組織内での基質輸送は生命の維持に重 要な役割を果たしている。本研究では、分子 認識と刺激応答性基質を利用してゲル中で人 工的に基質を能動輸送可能なシステムを開発 した。α-シクロデキストリン(α-CD)と β-シク ロデキストリン(β-CD)の2種類のホスト分子、 アダマンタンをゲスト分子として2種類のゲ ルを合成した(図 2)。これらのゲルはホス トーゲスト相互作用により接着可能であった。 この自己組織化ゲルの一方に光応答性色素で あるアゾベンゼン誘導体を導入し、光を照射 すると 2 つのゲル間で色素が移動し始め、も う一方のゲル中の基質濃度が高くなることを 見出した (図 3)²。このような現象は比較用 ゲルを用いた系では見られず、基質移動が光 応答性分子とホスト分子との相互作用の強さ に応じて可逆的に起こることがわかった。





図 2. α-CD とアダマンタンを導入したゲル (a)、アダマンタンと錯体を形成する β-CD を 含むゲル(b)、ホスト分子・ゲスト分子を含 まない比較用ゲル(c)、およびホストーゲス ト相互作用による2種ゲルの接着(d).

図 3. 接着したゲル内での基質の能動 輸送. α-CD 含有ゲル(左側の立方体) にアゾベンゼンを添加し、ここに光 を照射すると β-CD ゲル(右側)にアゾ ベンゼンが移動.

<参考文献>

- 1. Cao, Y.; Sotome, H.; Kobayashi, Y.; Ito, S.; Yamaguchi, H. J. Photochem. Photobiol. A 2024, 452, 115593.
- 2. Li, X.; Kobayashi, Y.; Harada, A.; Yamaguchi, H. Macromol. Mater. Eng. 2024, 2400395.

高分子溶液学研究室

<スタッフ> 寺尾 憲(教授) 高橋 倫太郎(准教授)

<研究のキーワード>

(1) らせん高分子	(2)静電相互作用	(3)分岐高分子
(4)相分離	(5) 自己組織化	(6)小角散乱法

<令和6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)金ナノ粒子とコラーゲンの 複合体形成¹、(2)線状および多分岐多糖誘導体水溶液の相分離と低分子化合物との 複合体形成^{2,3}、(3)ポリベンジルメタクリレートの解重合機構について研究を行った。

(1) 金ナノ粒子とコラーゲンの複合体形成1

アテロコラーゲン(AC)と金ナノ粒子(AuNP)の複合体形成を、小角 X 線散乱 と紫外可視吸収分光法を用いて調べた。異なる温度条件で調製した混合溶液につい て測定を行い、特に小さな AuNP において強い引力相互作用が観察された。また、

AC が一本鎖として溶解し ている 50 °Cで溶液を混合 した場合、AuNPs 間の相 互作用がより強くなるこ ともわかった(図1)。 さらに、表面プラズモン 吸収シフトにより、AuNP の凝集が確認され、その 吸収スペクトルから高密 度に凝集した AuNP の存 在も明らかになった。



(2) 二重温度応答性多糖誘導体の相分離挙動と低分子化合物との複合体形成²

置換度が 0.3 程度の部分置換アミ ロースブチルカルバメート(ABC)試 料の水溶液が二重の温度応答性、す なわち UCST と LCST の両方を有す る閉環型の相図を持つことを発見し た(図2)。ABC 鎖主鎖の剛直性 のため、多くの屈曲性高分子が貧溶 媒中でグロビュールと呼ばれる縮ん



だ形態をとるのに対し、希薄水溶液中における ABC の分子形態は 15 ℃から 75 ℃ の範囲で温度にほとんど変化しないこと、そして置換度が比較的低いことから、ヨ ウ素との複合体形成能が未置換のアミロースに近いことも確認された。

(3) 多分岐構造を持つ多糖誘導体の相分離挙動と低分子化合物との複合体形成³

市販の高度分岐環状デキス トリンを原料として、部分的 に置換されたエチルカルバ メート誘導体(HEC)を合成 した。水中での固有粘度や形 状因子を決定し、HEC が高度 に分岐した構造を持つことを 確認した。置換度(DS)が



0.3 から 1.5 までの試料を調製し、特に DS が 1 前後の試料は水中で LCST 型の相分 離を示した(図3)。また、HEC とヨウ素や蛍光分子との相互作用を調査した。多 分岐構造を持つ HEC は、局所的に屈曲したらせん構造により、低分子との相互作用 が線状鎖とは大きく異なることを明らかにした。

(4) ポリベンジルメタクリレートの解重合機構 4

可逆的付加-開裂連鎖移動 (RAFT)重合により合成した ポリベンジルメタクリレートを p-キシレン中で120 ℃に加熱す ることにより解重合してゆく過 程を時間分解小角 X 線散乱 (SAXS)により観察した。時 間経過に伴い、重量平均分子量 は単調に減少した。その一方で z-平均回転半径は解重合反応の 転化率が 50%程度になるまでほ とんど一定のままであった。こ の実験結果は、高分子が端から



図 4. 解重合過程における SAXS プロファイルの 時間変化

順に解重合する機構(Unzipping 機構)に基づくモデルにより定量的に再現された。 本研究によって初めて Unzipping 機構で解重合する過程を直接的に観察することに成 功した。

<参考文献>

- 1. Sagawa, K.; Terao, K. Langmuir 2024, 40, 20755-20762.
- 2. Nakata, Y.; Kitamura, S.; Terao, K. Carbohydr. Polym. 2024, 325, 121587.
- 3. Kobayashi, A.; Terao, K. Carbohydr. Polym. 2024, 343, 122473.
- 4. Takahashi, R.; Sugawara-Narutaki, A. ACS Polym. Au 2025, 5, 129.

電子線構造生物学研究室

<スタッフ> 加藤 貴之(教授) 髙崎 寛子(助教) 大出 真央(助教)

<研究のキーワード>

(1) クライオ電子顕微鏡 (2) 単粒子解析 (3) 電子線トモグラフィー
(4) 新型コロナウイルス (5) 分子モーター

<令和6年度の主な研究活動概要>

我々の研究室は、クライオ電子顕微鏡を用いた蛋白質の構造解析を行っている。 令和 6 年度は、(1)膜貫通型プロテアーゼのメカニズム解析、(2) 基質結合したベン 毛モーター複合体の構造解析などについて研究を行った。

(1) 膜貫通型プロテアーゼのメカニズム解析

Site-2 Protease (S2P) は、細胞膜 に存在する膜貫通型のプロテアー ゼで、特に細胞内のシグナル伝達 に関連する。この研究では Aquifex aeolicus 由来 S2P である ResP の基 質認識及び切断機構を明らかにす るために、クライオ電子顕微鏡を 用いた構造解析を行った。その結 果、分解能 5Å で解析に成功し、 S2P の基質認識と切断に重要な役 割 を 果 た す PCT (Peripheral membrane-associated C-terminal region) 領域が、基質を引き込むた めのスレッディングを可能にする



重要な役割を果たし、基質認識と切断において中心的な役割を果たしていることが 明らかとなり、PCT が脂質膜で隔てられた S2P の基質切断のアクティブサイトにど のようにして基質を運ぶのかというメカニズムを解明した。それに加え複数回膜貫 通型の膜タンパク質において、特に N-in/C-out 構造を持つ場合に S2P に切断されに くいことも明らかとなった。この結果は、基質の結合様式、基質の膜通過過程、お よびその選別メカニズムについて貴重な情報を提供し、これにより、S2P による基 質切断の新しい理解が得られた。

(2) 基質結合したベン毛モーター複合体

回転分子モーターは、"回転 する"という特性のため、結晶 化が難しく構造解析が困難で あった。近年、クライオ電子顕 微鏡による構造解析技術の発展 により、多くの回転分子モー ターの構造が報告されている。 細菌のベン毛モーターは回転 モーターの代表的な複合体の一 つで、その回転は細菌の運動を 担っており、感染と病原性に関 連していることから新規抗生剤 のターゲットとしても注目され ている。ベン毛モーターは回転 子と固定子で構成されており、 固定子はイオンチャネルとして 機能する。固定子は細胞外部か ら内部へのイオン流を回転運動 に変換する役割を担っている。 今回 Paenibacillus sp. TCA20 と いう菌由来の固定子である MotA1/MotB1 複合体の構造を



クライオ電子顕微鏡で解析した。その結果、分解能 3.2Å での構造解析に成功し、3 つのコンフォーメーションの構造を明らかにした。そのうちの1つには可溶化に用 いた界面活性剤が入り込むことで大きく形が歪んだ構造が明らかとなった。これま でプロトン駆動型ベン毛モーターで、基質となる低分子が結合した構造は過去にな く、初の例となった。この歪んだ構造からモーターの機能は失われているものと考 えられ、この脂質の結合様式と複合体の立体構造はプロトン駆動型ベン毛モーター に特化した新規抗生剤創出における重要な情報を提供する。

<参考文献>

- Asahi, K.; Hirose, M.; Aruga, R.; Shimizu, Y.;Tajiri, M.; Tanaka, T.; Adach, Y.; Kaneko, M. K., *et al. Sci. Adv.* **2025** 11(9), eabp9011.
- Onoe, S.; Nishikino, T.; Kinoshita, M.; Takekawa, N.; Minamino, T.; Imada, K.; Namba, K.; Kato, T., *Biomolecules* 2025 15(3), 435.

蛋白質結晶学研究室

<スタッフ> 栗栖 源嗣(教授) 川本 晃大(准教授)

<研究のキーワード>

(1)結晶構造解析 (2)電子顕微鏡構造解析 (3) NMR 分光法

(4) 光合成電子伝達 (5) 分子モーター (6) 金属タンパク質

<令和6年度の主な研究活動概要>

我々の研究室では、結晶学の手法開発と並行して蛋白質複合体の構造を解析し、 立体構造に基づいて分子機能を理解する事を目指している。最近では、結晶構造を ベースに NMR やクライオ電子顕微鏡、等温滴定熱測定などを併用した相関構造解析 にも取り組んでいる。「光合成電子伝達」「分子モーター」「金属タンパク質」を キーワードに、以下のような研究プロジェクトが進行中である。令和 6 年度は、(1) ピレノイドを構成する新規因子 PyShell の構造解析、(2) フェレドキシン取り込みシ ステムを通じた Pectocin M1 の分子認識機構の解析、(3) ワニのヘモグロビンがもつ 特徴的なアロステリック制御機構の解析、について研究を行った。

(1) ピレノイドを構成する新規因子 PyShell の構造解析

珪藻が持つ葉緑体は、CO₂ 固定化酵素であるルビスコが中心部に緩やかに集合し た「ピレノイド」と呼ばれる構造体を作る。このピレノイドを構成するタンパク質 として Pyrenoid Shell (PyShell)を発見した。組換え体 PyShell の構造をクライオ電 子顕微鏡を用いて観察したところ、自律的にチューブ構造やシート状の構造を作っ ていた。チューブの周期性を利用して 2.4Å 分解能で PyShell の立体構造を決定した。 PyShell は C 末端が突き出した特徴的な構造をしており、この C 末端が分子同士を繋 ぎ合わせてチューブやシートを形成することが分かった。さらに凍結した葉緑体を トモグラム撮影したところ、自己重合した PyShell と同じ構造体と思われるシート状 構造を確認できた。クライオ電子線トモグラフィーの手法を用いて細胞内の PyShell 構造を 20Å 分解能で解析したところ、分子の繰り返しの周期性が、2.4Å 分解能で解 析した組換え体 PyShell のものと完全に一致することを示した(図1)。珪藻は海水

中に豊富に存在する重 炭酸イオンを積極的に 取り込んで CO_2 固定す る と 考 え ら れ る 。 PyShell による正常なピ レノイド構造の構築が、 ルビスコへの CO_2 供給 に必須であることが示 された¹。



図1. PyShellの細胞内構造(20Å)に組換え体の構造(2.4Å)を当てはめた図

(2) フェレドキシン取り込みシステムを通じた Pectocin M1 の分子認識機構の解析

Pectobacterium 属の細菌は、植物の軟化腐敗を引き起こす原因菌であり、野菜や花 卉の栽培現場において大きな被害を引き起こす。宿主植物に感染すると細菌特有の フェレドキシン(Fd)取り込みシステム(Fus)を介して、植物がもつ Fd を選択的 に細胞内に取り込み、生育に必須の鉄分を盗んでいる。また、類縁菌に対して抗菌 活性を示す Pectocin M1を分泌し、類縁菌に Fus システムを介して取り込ませること で類縁菌を殺すことが知られている。Fus システムのうち外膜に存在する膜タンパク 質 FusA と Pectocin M1の複合体構造が解析されていないため、その分子認識の詳細 な議論ができていない状況であった。そこで Pectobacterium carotovorum 由来

Pectocin M1 の結晶構造を 2.04 Å で解析 した²。N 末端から植物型 Fd と配列相同 性の高い Fd ドメイン、 α へリックスリ ンカー、触媒活性ドメインが繋がった構 造をしており、FusA による Pectocin M1 の認識においては、 α へリックスリン カーの柔軟な構造が Pectocin M1 を FusA を介して細胞内に取り込ませる構造要因 であると考察した。



図2. Pectocin M1の結晶構造

(3) ワニのヘモグロビンがもつ特徴的なアロステリック制御機構の解析

ヘモグロビン4量体は酸素がヘムに結合すると、4量体が R型構造をとり、酸素 が外れると T型構造をとることが知られていた。この構造の変化は、ほとんどの脊 椎動物において有機リン酸の作用によってアロステリックに制御される。しかし唯 ーワニは、有機リン酸の作用を受けることなく、重炭酸イオンの作用を受けること が 40 年以上前に報告されていた。この重炭酸イオンの作用のおかげで、ワニは長時 間潜水しても酸素を供給することができる。ワニに特有な重炭酸イオンの作用の仕 組みを明らかにするために、ワニのヘモグロビンの立体構造を分子レベルで解析し 2.2Å分解能で構造を決定することに成功した。T型構造をとったデオキシ状態のワ ニのヘモグロビンの立体構造から、ヘモグロビン 4量体のαサブユニット、βサブ ユニットの界面に合計 2分子の重炭酸イオンが結合することが明らかになり、その 結合部位はワニのヘモグロビンが独自に獲得したものであることがわかった³。 <参考文献>

- Shimakawa, G.; Demulder, M.; Flori, S.; Kawamoto, A.; Tsuji, Y.; Nawaly, H.; Tanaka, A.; Tohda, R.; Ota, T.; Matsui, H.; Morishima, N.; Okubo, R.; Wietrzynski, W.; Lamm, L.; Righetto, R.D.; Uwizeye, C.; Gallet, B.; Jouneau, P.H.; Gerle, C.; Kurisu, G.; Finazzi, G.; Engel, B.D.; Matsuda, Y. *Cell* **2024**, *187*, 5919-5934.
- 2. Jantarit, N.; Tanaka, H.; Lin, Y.; Lee, Y.H.; Kurisu, G. FEBS Open Bio. 2024, 14, 1731-1745.
- 3. Takahashi, K.; Lee, Y.; Fago, A.; Bautista, N.M.; Storz, J.F.; Kawamoto, A.; Kurisu, G.; Nishizawa, T.; Tame, J.R.H. *Nat. Commun.* **2024**, *15*, 6505.

超分子構造解析学研究室

<スタッフ> 中川 敦史(教授) 山下 栄樹(准教授) 松田真(助教)

<研究のキーワード>

(1) 生体超分子複合体 (2) タンパク質 (3) X線結晶構造解析

(4)シンクロトロン放射光 (5)クライオ電子顕微鏡 (6)分子間相互作用

<令和6年度の主な研究活動概要>

生体内ではタンパク質を中心とした数多くの生体高分子が、互いに相互作用しな がら働いている。本研究室では、X線結晶構造解析法やクライオ電子顕微鏡単粒子 解析法を用いた様々な生体高分子の構造生物学研究と放射光を利用した構造解析法 の開発を進めている。

緑膿菌(Pseudomonas aeruginosa)は、水中や土中などの自然環境に広く分布して おり、健康な人の腸管などに保菌されていることも知られている。健常者には、通 常、病原性を示さない弱毒細菌の一つであるが、一方で、感染防御能力の低下した 患者においては病原性を発揮して、日和見感染症を引き起こす原因菌として問題と なる。特に、複数の抗生物質に耐性を持つ多剤耐性緑膿菌による院内感染症の発生 は、しばしば大きな社会問題となっている。緑膿菌の薬剤耐性化機構の1つとして、 RND(Resistance-Nodulation-Division)型の多剤排出トランスポーターの過剰発現が 知られている。RNDトランスポーターは、内膜に存在して基質(異物)認識と薬剤 排出を担うRND、外膜に存在しチャネルとして働くOuter Membrane Factor (OMF)、 ペリプラズムに存在しRNDとOMFをつなぐ役割を担うMembrane Factor (OMF)、 ペリプラズムに存在しRNDとOMFをつなぐ役割を担うMembrane Fusion Protein (MFP) からなる三者複合体である。これまでの研究で、緑膿菌でもっとも多く発現し、研 究が進んでいるMexAB-OprMの構造決定に成功しているが、さらにRNDトランス ポーターファミリーにおける基質(異物)認識機構の特異性の解明を目指し、各種 RNDタンパク質の構造解析を目指した研究を進めている。

令和6年度は、多剤耐性緑膿菌において主に発現している4種類のRNDトランス ポーターのうち、(1)緑膿菌でもっとも多く恒常的に発現するMexBと各種化合物との 相互作用解析および (2)アミノグリコシド系薬剤を排出する唯一のRNDトランスポー ターであるMexYの構造解析に関する研究を進めた。

(1) MexB と化合物との相互作用解析

緑膿菌でもっとも多く恒常的に発現するMexAB-OprM複合体の中心で働くRNDトランスポーターMexBと薬剤・阻害剤との相互作用解析を目的として、等温滴定型カ

ロリメトリー (Isothermal Titration Calorimetry: ITC) 法を用いた相互作用 解析を試みた。これまでの研究で MexBとの結合構造が得られている3 種類の阻害剤 (ABI-PP、EPI、Phe-Arg-β-naphthylamide:PAN)、MexBに よって排出されないアミノグリコシ ド系抗生物質Kanamycin: KM、MexB によって排出されることが知られて いる6種類の抗生物質 (Minocycline:



MINO、Rifampicin: RFP、Norfloxacin: NFLX、Levofloxacin: LVFX、Piperacillin: PIPC、 Cefoperazone: CPZ) について、ITC測定を行った。一般的に膜タンパク質のITC測定 は、化合物と界面活性剤との相互作用により測定が難しいとされてはいる。MexBに おいても、EPIについて再現よく熱量測定を行う事ができたが、EPI以外は信頼性の 高いデータを得ることができていない。

(2) MexY 三量体の構造解析

緑膿菌中には12種類のRND型薬剤排出トランスポーター複合体が存在しており、 それぞれが多様な薬剤を排出する。それらの中でもMexXY-OprMは臨床試験で多用 されているアミノグリコシド系薬剤を含む数種類の薬剤を排出することができる唯 一のRND型トランスポーター複合体である。MexXY-OprMの薬剤認識の根幹を担う

MexYに関しては、これまで結晶化の過程 で機能体である三量体が解離した単量体と しての結晶構造しか得られていない。そこ でMexYの三量体構造及び薬剤結合型構造 を解明することで薬剤の結合様式を明らか にすることを目的として研究を進めた。 様々な条件で可溶化・精製を試みたが、野 生型MexYが三量体を形成する条件を見つ けることができず、三量体を安定化する Foldonとの融合タンパク質を用いることで、 クライオ電子顕微鏡を用いた単粒子解析に よりMexY三量体の構造を決定に成功した。 現在、薬剤・阻害剤との複合体の構造解析 を目指して研究を進めている。



図2 MexY-Fofoldon 三量体の構造

環境安全化学研究室

<スタッフ> 山本 仁(教授) 髙橋 賢臣(准教授)

<研究のキーワード>

(1)高分子電解質 (2)リチウムイオン二次電池 (3)水素結合

(4) 低障壁イオン伝導 (5) 実験事故解析 (6) 事故予防

<令和元年度の主な研究活動概要>

当研究室では、リチウムイオン 2 次電池の本質的安全化を目指して、低障壁イオン伝導性固体高分子電解質の研究開発を行っており、全く新しい機構によるイオン 伝導を実現している。また、大学や研究所などの研究室における事故予防を目的と して、学内の実験事故の解析と事故の構造化分析を行っている。

(1) 低障壁イオン伝導固体高分子電解質の研究開発

我々はこれまで、従前のセグメント運動に基づくイオン伝導メカニズムとは根本 的に異なるイオン伝導機構に基づく高分子電解質である「低障壁イオン伝導固体高 分子電解質」を開発し、安全且つ環境変化に対して安定性の高い次世代蓄電システ ムのための電解質を提案してきた。そこで、それらの新規固体高分子電解質につい て、電池としての実用性に関する評価・実証を行った。

① 低障壁イオン伝導固体高分子電解質として、配位元素、官能基間距離の最適化

を行い、20 種類以上の低温特性に優れた電解質用モノマーの分子設計と 合成法の確立を系統的に行った。

その結果、本電解質系の最適値と して、活性化エネルギーが 3kcal/mol、 イオン伝導度が室温以上で 0.5mS/cm 程度が見積もれることを明らかにし た。(図 1,2)核磁気共鳴による解析か ら、本系のイオン伝導度はリチウム イオン易動性と塩解離度のトレード オフで決まっており、伝導度向上の

ためにはより強力な配位場の構築に



図1 低障壁イオン伝導固体高分子電解質のイオン伝導度

よる解離度の向上とともに、配位子間でのリチウムイオンの受け渡しを効率的に行 う配位子の空間配置の実現がキーとなることを明らかにした。

② 上記①で得られたモノマーから電解質ポリマーの合成を行い、イオン伝導度とその温度依存性、各種分光法等による運動性解析をもとに評価した。また、モノマーおよびポリマーの大量合成ルートの確立を行った。得られた高分子固体電解質をAC インピーダンス法によりイオン伝導度の解析を行った結果、40°C において2~7×10⁴S/cm、温度依存性が 2~7kcal/mol の電解質が得られた。

 上記 2 で得られた高分子固体 電解質について、安定した伝導度 測定手法の検討を行い、サンプリ ング方法の改良を行った。また、 耐電圧の測定、熱重量分析を行い、 本系の電気化学的および熱的安定 性の評価を行った。その結果、 100°C で重合後、真空下 80°C で脱溶媒することで安定なフィル ム形成ができることを見出した。 耐電圧については、3.9V から 4.4V であり、電極材料の適切な選択に



より電池を構成することが可能であることを明らかにした。熱重量測定ではこれら の高分子電解質は 370°C 程度まで安定であり、熱的安定性は高いことを明らかにし た。また、試作セルを作成し、充放電試験を行ったところ、5mC で充放電が可能で あり、電池として動作することを確認した。

(2) 大学における事故の解析

大学における研究・実験中の事故の構造を明らかにすることを目的として、大阪 大学における事故発生状況の調査を行なった。収集した事例は 1690 件であり、事故 種類の比率などは、ある程度の規模の総合大学では同様の傾向にあると考えてよい であろう。事故内容は、一般的な事故が6割、実験研究中の事故が3割、附属病院 の医療関係事故が1割程度の分布となっている。一般事故では、課外活動に伴うケ ガが最も多いが、階段からの転落事故が相当数起こっている。また、キャンパス内 での交通事故も無視できない件数が報告されている。

実験事故だけを抽出したものを図3に示す。件数 としては、ガラス器具などによる切り傷が最も多く、 次いで薬品等による事故が目立つ。また、火災の報 告もある。化学物質が関わる事故というと、化学系 が中心になると思われがちである。安全衛生管理部 へ報告された化学薬品が関わる事故について、研究 分野、研究テーマから分析を行ったところ、化学薬 品が関わる事故は、化学系だけでなく、物理系や生 物系でもほぼ同様の頻度で発生していることがわ かった。また、被災者の学年で見れば、化学系では 図3 研究・実験中の事故

学部学生とマスターコースの学生に集中し、物理・



生物系では学部学生からドクターコースの学生、教員まで平均的に被災しているこ とがわかった。これらの分析結果から、化学系では実験技術の熟達と共に事故が減 少していくのに対し、物理・生物系では化学物質が直接の研究対象でないために、 化学物質に対する知識の習得や取扱い技術の熟練度がどうしても低くなるため、学 年を問わず、また教員にさえも事故が発生すると考えられる。

以上の解析から、実験事故の構造化を行う上では、実験の各手順に含まれる様々 な危険性に加えて、実験者の作業内容に関する知識、作業自体の習熟度(技術レベル) が実験者側の要素として組み込むことが重要であることを確認した。

論 文リスト (2024年分)

	Original Papers
0-1	Chain Extension Epoxide Polymerization to Well-Defined Block Polymers Using a
	N-Al Lewis Pair Catalyst
	Keever, J. M.; Pedretti, B. J.; Brotherton, Z. W.; Imbrogno, J.; Kataoka, Y.;
	Baltzegar, J.; Kanbayashi, N.; Lynd, N. A.
	J. Polym. Sci. 2024 , 62, 2527–2538.
0-2	Synthesis of Expanded Poly(L-amino acid) Containing
	Phenylethynyl(terpyridine)platinum(II) Moieties
	Okamura, T.; Okada, A.; Onitsuka, K.
	Macromolecules 2024 , 57, 4184–4191.
O- 3	Direct Introduction of Cysteine Derivatives into the Chain-End of Helical
	Poly(quinoline-2,3-diylmethylene)s: Densely Packed Monolayers on Au Substrates
	Kanbayashi, N.; Odagaki, S.; Kobayakawa, N.; Kato, S. H.; Onitsuka, K. <i>Macromolecules</i> 2024 , 57, 7787–7797.
O-4	Side-Chain Modification of π -Stacked Helical Poly(quinoline-2,3-diylemethylene)
	via Thiol-Ene Reaction
	Kanbayashi, N.; Odagaki, S.; Onitsuka, K.
	Polym. Chem. 2024 , 15, 3563–3571.
O-5	Synthesis of an Alternating Copolymer of the Dense 1,2,3-Triazole Backbone
	Carrying <i>t</i> -Butyl Ester and Nitrile Side Chains
	Xu, L.; Nakahata, M.; Kamon, Y.; Hashidzume, A.
	J. Polym. Sci. 2024 , 62, 937–945.
O- 6	Interaction of Cyclodextrins with Amphiphilic Alternating Cooligomers Possessing
	the Dense Triazole Backbone
	Yamamoto, T.; Taguchi, R.; Yan, Z.; Ejima, R.; Xu, L.; Nakahata, M.; Kamon,
	Y.; Hashidzume, A.
	Langmuir 2024 , 40, 7178–7191.
0-7	Synthesis of an Alternating Polycation with the Dense 1,2,3-Triazole Backbone
	Omae, T.; Nakahata, M.; Kamon, Y.; Hashidzume, A.
	<i>Synlett</i> 2024 , <i>35</i> , 1301–1305.
O- 8	Density Function Theory Study on the Energy and Circular Dichroism Spectrum for
	Methylene-Linked Triazole Diads Depending on the Substitution Position and Conformation
	Nakahata, M.: Hashidzume, A.
	- ····································

, , ,

Molecules 2024, 29, 2931.

- O-9 Hyperconfined Bio-Inspired Polymers in Integrative Flow-Through Systems for Highly Selective Removal of Heavy Metal Ions Nakahata, M.; Sumiya, A.; Ikemoto, Y.; Nakamura, T.; Dudin, A.; Schwieger, J.; Yamamoto, A.; Sakai, S.; Kaufmann, S.; Tanaka, M. *Nat. Commun.* 2024, *15*, 5824.
- O-10 Exploring Strain-Level Diversity in the Gut Microbiome through Mucin Particle Adhesion
 Nishiyama, K.; Murakami, R.; Nakahata, M.; Zhou, B.; Hashikura, N.; Kaneko, H.; Namai, F.; Ikeda-Ohtsubo, W.; Xiao, J. Z.; Kitazawa, H.; Odamaki, T. *Appl. Environ. Microbiol.* 2024, *90*, e01235-24.
- O-11 Additive-Assisted Macroscopic Self-Assembly and Control of the Shape of Assemblies Based on Host–Guest Interaction Hashidzume, A.; Itami, T.; Nakahata, M.; Kamon, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A.
 Sci. Rep. 2024, 14, 20676.
- O-12 Enzymatically Cross-Linkable Sulfated Bacterial Polyglucuronic Acid as an Affinity-Based Carrier of FGF-2 for Therapeutic Angiogenesis Goto, R.; Nakahata, M.; Delattre, C. Petit, E.; Boutachfaiti, R. E.; Sakai, S. *J. Biosci. Bioeng.* 2024, *138*, 541–547.
- **O-13** Sugar-Derived Cyclic Acetals as Comonomers for Cationic Copolymerization with Vinyl Ethers

Katto, A.; Aoshima, S.; Kanazawa, A. *Macromolecules* **2024**, *57*, 6255–6266.

- O-14 Cationic Alternating Copolymerization of Vinyl Esters and 3-Alkoxyphthalides: Side Chain-Crosslinkable Polymers for Acid-Degradable Single-Chain Nanoparticles Kamigaki, K.; Aoshima, S.; Kanazawa, A.
 ACS Macro Lett. 2024, 13, 754–760.
- **O-15** Metal-Free, Photoinitiated Cationic Terpolymerization of Vinyl Ethers, Oxiranes, and Ketones: Simultaneous Control of Monomer Sequence and Molecular Weight by the Formation of Long-Lived Propagating Species

Eguchi, Y.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *Macromolecules* **2024**, *57*, 3346–3357.

- **O-16** Dual Control of Stereoregularity and Molecular Weight in Cationic Polymerization of Vinyl Ether by Tunable TADDOLs/TiCl4 Initiating Systems
 Watanabe, H.; Mishima, Y.; Kanazawa, A.; Aoshima, S.
 Polym. Chem. 2024, 15, 1062–1069.
- O-17 Cationic Ring-Opening Copolymerization of a Cyclic Acetal and γ-Butyrolactone: Monomer Sequence Transformation and Polymerization–Depolymerization Control by Vacuuming or Temperature Change Takebayashi, K.; Kanazawa, A.; Aoshima, S.

Polym. J. 2024, 56, 309-317.

- O-18 Viscoelastic and Birefringence Relaxation of Individualized Cellulose Nanofibers in the Dilute and Semidilute Regions

 Tanaka, R.; Inoue, T.
 Biomacromolecules 2024, 25, 5718–5728.
- O-19 Time–Temperature and Time–Electric Field Superposition for Integrated Currents in Polymer Insulating Materials: The Role of Charge Injection and Anomalous Mobility Sekiguchi, Y.; Urakawa, O.; Inoue, T.
 Macromolecules 2024, 57, 6769–6778.
- O-20 Reversible Host-Guest Crosslinks in Supramolecular Hydrogels for On-Demand Mechanical Stimulation of Human Mesenchymal Stem Cells Linke, P.; Munding, N.; Kimmle, E.; Kaufmann, S.; Hayashi, K.; Nakahata, M.; Takashima, Y.; Sano, M.; Bastmeyer, M.; Holstein, T.; Dietrich, S.; Tidow, C. M.; Harada, A.; Ho, A. D.; Tanaka, M. *Adv. Healthc. Mater.* 2024, 2302607.
- O-21 Absorption of water molecules on the surface of stereocomplex-crystal spherulites of polylactides: An in-situ FT-IR spectroscopy investigation
 Kokuzawa, T.; Hirabayashi, S.; Ikemoto, Y.; Park, J.; Ikura, R.; Takashima, Y.; Higuchi, Y.; Matsuba, G.
 Polymer 2024, 298, 126922.
- O-22 Multiscale characterization and design of cellulose composites based on polymers with movable cross-links
 Fujiwara, Y.; Luo, C.; Ikura, R.; Takashima, Y.; Uetsuji, Y.
 Polymer 2024, 291, 126603.

- O-23 Relationship between the nanometer-scale structures of amylopectin molecules and temperature dependence of internal structures of starch granules in endosperm of starch branching enzyme 2b (be2b) allelic mutant lines from japonica rice Yashiro, K.; Sato, S.; Kondo, Y.; Nakamura, Y.; Yano, H.; Koda, T.; Nishioka, A.; Takashima, Y.; Matsuba, G. *Results Chem.* 2024, *9*, 101660.
- O-24 Improvement in Cohesive Properties of Adhesion Systems using Movable Crosslinked Materials with Stress Relaxation Properties Qian, Y.; Ikura, R.; Kawai, Y.; Park, J.; Yamaoka, K.; Takashima, Y. ACS Appl. Mater. Interfaces 2024, 16, 3935–3943.
- O-25 Recyclable Tough Adhesive Sheets with Movable Cross-links for Sustainable Use Kosaba, S.; Ikura, R.; Yamaoka, K.; Arai, T.; Takashima, Y. ACS Appl. Mater. Interfaces 2024, 16, 25393–25403.
- O-26 Viscoelastic Behavior for Optimizing the Self-Healing of Gels with Host-Guest Inclusion Complexes
 Yamaoka, K.; Ikura, R.; Osaki, M.; Shirakawa, H.; Takahashi, K.; Takahashi, H.; Ohashi, Y.; Takashima, Y.
 Polym. J. 2024, 56, 1031–1039.

O-27 Relation between the Water Content and Mechanical Properties of Hydrogels with Movable Cross-Links
 Nishida, K.; Ikura, R.; Yamaoka, K.; Urakawa, O.; Konishi, T.; Inoue, T.;
 Matsuba, G.; Tanaka, M.; Takashima, Y.
 Macromolecules 2024, 57, 7745–7754.

O-28 Reinforcement and Controlling the Stability of Poly(ε-caprolactone)-Based Polymeric Materials via Reversible and Movable Cross-Links Employing Cyclic Polyphenylene Sulfide

Ding, Y.; Ikura, R.; Yamaoka, K.; Nishida, K.; Sugawara, A.; Uyama, H.; Nara, S.; Takashima, Y. *ACS Macro Lett.* **2024**, *13*, 1265–1271.

O-29 Mechanical Properties and Molecular Adhesion Exhibited by Inorganic-Organic Composite Elastomers

Yamashita, N.; Ikura, R.; Yamaoka, K.; Kato, N.; Kamei, M.; Ogura, K.; Igarashi, M.; Nakagawa, H.; Takashima, Y. *Polym. Chem.* **2024**, *15*, 4196–4203.

- O-30 Structural Analysis of S-ring Composed of FliFG Fusion Proteins in Marine Vibrio Polar Flagellar Motor Takekawa, N.; Nishikino, T.; Kishikawa, J-I.; Hirose, M.; Kinoshita, M.; Kojima, S.; Minamino, T.; Uchihashi, T.; Kato, T.; Imada, K.; Homma, M. *mBio* 2024, 15, e0126124.
- O-31 Structural Insight into Sodium Ion Pathway in the Bacterial Flagellar Stator from Marine *Vibrio*
 Nishikino, T.; Takekawa, N.; Kishikawa, J-I.; Hirose, M.; Kojima, S.; Homma, M.; Kato, T.; Imada, K.
 Proc. Natl. Acad. Sci. U S A. 2025, *122*, e2415713122. Epub 2024 Dec 30.
- O-32 Controlled Photoinduced Electron Transfer via Triplet in Polymer Matrix Using Electrostatic Interactions
 Cao, Y.; Sotome, H.; Kobayashi, Y.; Ito, S.; Yamaguchi, H.
 J. Photochem. Photobiol. A 2024, 452, 115593.
- O-33 Control of Sulfur Number in Sulfur-Containing Compounds: The Effect of Base Type, Equivalent of the Base, and Reaction Solvent in Synthesizing Linear Sulfur Nishimura, R.; Kobayashi, Y.; Kamioka, R.; Hashimoto, S.; Yamaguchi, H. *Chem. Lett.* 2024, *53*, upae105.
- **O-34** Self-Assembled Supramolecular Materials for Substrate Transport by External Stimuli

Li, X.; Kobayashi, Y.; Harada, A.; Yamaguchi, H. *Macromol. Mater. Eng.* **2024**, 2400395.

- O-35 超分子科学のアプローチを用いた硫黄含有ポリマーの合成 小林 裕一郎, 西村 龍人, 山口 浩靖 ネットワークポリマー論文集 2024, 45, 207–214.
- O-36 超分子硫黄含有ポリマーの合成とその特性
 小林 裕一郎,神岡 龍之介,橋本 駿,山口 浩靖
 日本接着学会誌 2024, 60, 153–159.
- O-37 Dual Thermoresponsive Polysaccharide Derivative Water System. Partially Substituted Amylose Butylcarbamate in Water Nakata, Y.; Kitamura, S.; Terao, K. *Carbohydr. Polym.* 2024, 325, 121587.

- O-38 Highly Branched Thermoresponsive Polysaccharide Derivative in Water. Partly Substituted Highly Branched Cyclic Dextrin Ethylcarbamate Kobayashi, A.; Terao, K.
 Carbohydr. Polym. 2024, 343, 122473.
- O-39 Complex Formation of Gold Nanoparticles with Collagen in Aqueous Media Studied by X-ray Scattering and Absorption Spectroscopy Sagawa, K.; Terao, K.
 Langmuir 2024, 40, 20755–20762.
- O-40 Synthesis and Characterization of Polyion Complex Micelles with Glycopolymer Shells for Drug Delivery Carriers Ando, T.; Vu, T. N.; Nishimura, T.; Takahashi, R.; Yusa, S. *Langmuir* 2024, 40, 26249–26258.
- O-41 Structural Analyses of Designed α-Helix and β-Sheet Peptide Nanofibers Using Solid-State Nuclear Magnetic Resonance and Cryo-Electron Microscopy and Introduction of Structure-Based Metal-Responsive Properties Nakagawa, S.; Kurokawa, M.; Kambawa, O.; Takei, T.; Daidoji, K.; Naito, A.; Takita, M.; Kawamoto, A.; Hirose, M.; Tamura, A. *Int. J. Mol. Sci.* 2024, 25, 1111.
- O-42 CryoEM-sampling of metastable conformations appearing in cofactor-ligand association and catalysis of glutamate dehydrogenase
 Wakabayashi, T.; Oide, M.; Nakasako, M.
 Sci. Rep. 2024, 14, 11165.
- O-43 Lipid Nanoparticle with 1,2-Di-O-octadecenyl-3-trimethylammonium-propane as a Component Lipid Confers Potent Responses of Th1 Cells and Antibody against Vaccine Antigen
 Kawai, A.; Noda, M.; Hirata, H.; Munakata, L.; Matsuda, T.; Omata, D.; Takemura, N.; Onoe, S.; Hirose, M.; Kato, T.; Saitoh, T.; Hirai, T.; Suzuki, R.; Yoshioka, Y.

ACS Nano 2024, 18, 16589–16609.

O-44 Use of phase plate cryo-EM reveals conformation diversity of therapeutic IgG with 50 kDa Fab fragment resolved below 6 Å
 Lin, H.-H.; Wang, C.-H.; Huang, S.-H.; Lin, S.-Y.; Kato, T.; Namba, K.; Hosogi, N.; Song, C.; Murata, K.; Yen, C.-H.; Hsu, T.-L.; Wong, C.-H.; Wu,

Y.-M.; Tu, I.-P.; Chang, W.-H. Sci Rep. **2024**, *14*, 14079.

- O-45 Molecular Mechanism of pH-Induced Protrusion Configuration Switching in Piscine Betanodavirus Implies a Novel Antiviral Strategy
 Štěrbová, P.; Wang, C.-H.; Carillo, K. J. D.; Lou, Y.-C.; Kato, T.; Namba, K.; Tzou, D.-L. M.; Chang, W.-H.
 ACS Nano 2024, 10, 3304–3319.
- O-46 FliFG fusion proteins in marine Vibrio polar flagellar motor Takekawa, N.; Nishikino, T.; Kishikawa, J.; Hirose, M.; Kinoshita, M.; Kojima, S.; Minamino, T.; Uchihashi, T.; Kato, T.; Imada, K.; Homma, M. *mBio.* 2024, 15, e0126124.
- O-47 Neurotransmitter recognition by human vesicular monoamine transporter 2 Im, D.; Jormakka, M.; Juge, N.; Kishikawa, J.; Kato, T.; Sugita, Y.; Noda, T.; Uemura, T.; Shiimura, Y.; Miyaji, T.; Asada, H.; Iwata, S. *Nat. Commun.* 2024, *15*, 7661.
- **O-48** Low-inflammatory lipid nanoparticle-based mRNA vaccine elicits protective immunity against H5N1 high-pathogenicity avian influenza virus with reduced adverse reactions

Kawai, A.; Shimizu, T.; Tanaka, H.; Shichinohe, S.; Anindita, J.; Hirose, M.; Kawahara, E.; Senpuku, K.; Shimooka, M.; Le Thi Quynh Mai; Suzuki, R.; Nogimori, T.; Yamamoto, T.; Hirai, T.; Kato, T.; Watanabe, T.; Akita, H.; Yoshioka, Y. *Mol. Ther.* **2024**, *S1525-0016*, 00831-1.

O-49 A conserved human CD4+ T cell subset recognizing the mycobacterial adjuvant, trehalose monomycolate

Sakai, Y.; Asa, M.; Hirose, M.; Kusuhara, W.; Fujiwara, N.; Tamashima, H.; Ikazaki, T.; Oka, S.; Kuraba, K.; Tanaka, K.; Yoshiyama, T.; Nagae, M.; Hoshino, Y.; Motooka, D.; Van Rhijn, I.; Lu, X.; Ishikawa, E.; Moody, D. B.; Kato, T.; Inuki, S.; Hirai, G.; Yamasaki, S. *J. Clin. Invest.* **2024**, *e185443*.

O-50 Versatile Biaryls and Fused Aromatics through Oxidative Coupling of Hydroquinones with (Hetero)Arenes sting complex II Aijima, T.; Ueda, R.; Nakane, T.; Makino, F.; Ohnishi, Y.; Tokunaga, J.; Nakajima, K.; Kamino, S.; Kurisu, G.; Namba, K.; Nakata, H.; Mogi, K.; Sajiki, H.; Akai, S.; Sawama, Y. *ChemistrySelect* 2024, 9, e202400647.

- O-51 Mechanically-Sensitive Fluorochromism by Molecular Domino Transformation in a Schiff Base Crystal Sasaki, T.; Nakane, T.; Kawamoto, A.; Zhao, Y.; Fujimoto, Y.; Nishizawa, T.; Kalita, N.; Tsuzuki, S.; Ito, F.; Ramamurty, U.; Thakuria, R.; Kurisu, G. *J. Mater. Chem. C.* 2024, *12*, 8508–8513.
- O-52 Analysis of Solid-State Emission of the p-Bis(2,2-dicyanovinyl)benzene Analogue through Combined X-ray, Synchrotoron, and Microcrystal Electron Diffraction Deka, P.; Jaiswal, S.; Sarma, P.; Bora, D.; Nakane, T.; Kawamoto, A.; Ohnishi, Y.; Kurisu, G.; Mahanta, S.P.; Althubeiti, K.; Ichiyanagi, K. Sasaki, T.; Thakuria, R. *Cryst. Growth Des.* 2024, 24, 7222–7234.
- O-53 Tuning of a Hydrogen-Bonded Organic Framework by Liquid-Assisted Mechanosynthesis between Trans-Aconitic Acid and Isonicotinamide Gogoi, D.; Sasaki, T.; Kalita, N.; Sethi, T.; Ichiyanagi, K.; Nakane, T.; Kawamoto, A.; Das, D.; Kurisu, G.; Thakuria, R. *Chem. Eur. J.* 2024, *31*, e202403427.
- O-54 Diatom Pyrenoids are Encased in A Protein Shell that Enables Efficient CO₂ Fixation Shimakawa, G.; Demulder, M.; Flori, S.; Kawamoto, A.; Tsuji, Y.; Nawaly, H.; Tanaka, A.; Tohda, R.; Ota, T.; Matsui, H.; Morishima, N.; Okubo, R.; Wietrzynski, W.; Lamm, L.; Righetto, R.D.; Uwizeye, C.; Gallet, B.; Jouneau, P.H.; Gerle, C.; Kurisu, G.; Finazzi, G.; Engel, B.D.; Matsuda, Y. *Cell* 2024, *187*, 5919–5934.
- O-55 Structure-based validation of recombinant light-harvesting complex II
 Seki, S.; Miyata, T.; Norioka, N.; Tanaka, H.; Kurisu, G.; Namba, K.; Fujii, R.
 PNAS Nexus 2024, *3*, 405.
- O-56 Crystal Structure of Pectocin M1 Reveals Diverse Conformations and Interactions during Its Initial Step via the Ferredoxin Uptake System Jantarit, N.; Tanaka, H.; Lin, Y.; Lee, Y.H.; Kurisu, G. *EMBO Open Bio.* 2024, *10*, 1731–1745.
- O-57 The Unique Allosteric Property of Crocodilian Haemoglobin Elucidated by Cryo-EM Takahashi, K.; Lee, Y.; Fago, A.; Bautista, N.M.; Storz, J.F.; Kawamoto, A.; Kurisu, G.; Nishizawa, T.; Tame, J.R.H. *Nat. Commun.* 2024, *15*, 6505.
- **O-58** Iron-sulphur Protein Catalysed [4+2] Cycloadditions in Natural Product Biosynthesis

Zheng, Y.; Sakai, K.; Watanabe, K.; Takagi, H.; Sato-Shiozaki, Y.; Misumi, Y.; Miyanoiri, Y.; Kurisu, G.; Nogawa, T.; Takita, R.; Takahashi, S. *Nat. Commun.* **2024**, *15*, 5779.

- O-59 NDT-C11 as a Viable Novel Detergent for Single Particle Cryo-EM Jiko, C.; Li, J.; Moon, Y.; Tanaka, Y.; Gopalasingam, C.C.; Shigematsu, H.; Chae, P.S.; Kurisu, G.; Gerle, C. *ChemPlusChem* 2024, 89, e202400242.
- Determination of the three-dimensional structure of bacteriophage Mu(-) tail fiber and its characterization
 Higuchi, M.; Kanazawa, A.; Aoshima, S.
 Mori, Y.; Yamashita, E.; Nakagawa, A.; Matsuzawa, T.; Inagaki, M.; Aiba, Y.; Tanaka, S.; Hatori, S.; Ayami, M.; Takeda, S.
 Virology 2024, 583, 110017.
- O-61 Comparative analysis of two Caenorhabditis elegans kinesins KLP-6 and UNC-104 reveals a common and distinct activation mechanism in kinesin-3 Kita, T.; Chiba, K.; Wang, J.; Nakagawa, A.; Niwa, S. *eLife*, 2024, *12*, RP89040.

Review Articles

- R-1 可動性架橋と水素結合を組み合わせたポリウレタン材料の相乗的力学特性
 以倉崚平、Zhou Xin、山岡賢司、髙島義徳
 ポリウレタンの材料設計、環境負荷低減と応用事例(技術情報協会)2024,
 第3章,第3節.
- R-2 超分子ネットワーク構造を利用した強靭性・自己修復機能材料の創製(Design of Self-healing and Tough Materials Using Supramolecular Network Structures)
 山岡賢司、山下尚輝、以倉崚平、髙島義徳
 オレオサイエンス 2024 年24 巻第3号 p.111-118『超分子が創る新価値』
 (公益社団法人 日本油化学会) 2024, 24, 111–118.
- R-3 緑色蛍光蛋白質の改変による 新規赤色蛍光蛋白質の開発
 今村博臣,今田勝巳
 臨床免疫・アレルギー科 2024, 81, 504–510.
- R-4 目で見るバイオ:緑色蛍光タンパク質から赤色蛍光タンパク質を創り出す 今村博臣,今田勝巳

バイオサイエンスとインダストリー**2024**, 82, 280–281.

- R-5 緑色蛍光タンパク質を赤色に —赤色化の構造基盤—
 今田勝巳,今村博臣
 日本結晶学会誌 2024, 66, 217–218.
- R-6 超分子硫黄含有ポリマーの合成
 橋本 駿,小林 裕一郎,山口 浩靖
 日本ゴム協会誌 2024, 97, 63-67.
- **R-7** AlphaFold のインパクト 中川敦史 *化学* 2024, 12, 12–14.

Books

- B-1 Biofunctional Polymer Complexes: Functional Antibody Supramolecules (Chapter 8) Yamaguchi, H.
 Functional Macromolecular Complexes, Yamamoto K. & Nishihara, H. Ed., pp. 154-172, Royal Society of Chemistry, UK (2024).
- B-2 生体高分子・超分子複合体の構造解析と AI
 中川敦史
 CSJ カレントレビュー50 化学における情報・AI の活用 解析と合成を
 駆動する情報科学, pp. 91-97, 化学同人 (2024).

Miscellaneous Publications

- M-1 Inspire, Interaction, Integration の愉しさ
 中畑雅樹
 現代化学 2024, 642, 53-55.
- M-2 粘着剤、粘着シート、組成物および化合物
 小鯖翔,荒井隆行,高島義徳,以倉崚平,山岡賢司,銭韵鵬
 特願 2024-150293 (出願日: 2024 年 5 月 28 日)
- M-3 複合構造体、複合構造体の製造方法、成形体及び成形体の製造方法
 奈良早織、髙島義徳、以倉崚平、山岡賢司、西田幸輝
 特許公開 2024-105644 (出願日: 2024 年 6 月 28 日)

M-4 硫黄含有高分子化合物およびその製造方法、接着組成物、接着方法、成形体 ならびに架橋高分子化合物

小林 裕一郎,橋本 駿,神岡 龍之介,山口 浩靖 特願 2024-197710 (出願日: 2024 年 11 月 12 日)

- M-5 硫黄含有高分子化合物の製造方法
 小林 裕一郎,橋本 駿,神岡 龍之介,松田 侑大,戸田 健太,藤原 凛々
 子,山口 浩靖
 特願 2024-155165 (出願日: 2024 年 9 月 9 日)
- M-6 硫黄含有高分子化合物の製造方法及び硫黄含有高分子化合物
 小林 裕一郎,神岡 龍之介,橋本 駿,西村 龍人,神山 竜輝,山口 浩靖
 特願 2024-030624 (出願日: 2024 年 2 月 29 日)
- M-7 超分子硫黄含有ポリマー
 小林 裕一郎,山口 浩靖
 化学と工業 2024, 77, 114.
- M-8 溶液中の高分子の分子の形と機能
 寺尾 憲
 生産と技術 2024, 76, 57-60.
- M-9 高度な分岐構造をもつ多糖誘導体の分子認識
 寺尾 憲
 研究シーズ集 2024(未来社会共創を目指す),大阪大学共創機構, 2024, 77.

博士・修士論文題目と 修了者の進路

修士論文題目(令和6年度修了者)

学生.	氏名	指導	教員	論文題目
嘉祥寺	亮太	井上	正志	水素結合が相溶性 Poly(2-vinylpyridine) / poly(vinylphenol) ブレンドのからみあいダイナミクスに及ぼす影響
安藤	優介	今田	勝巳	Porphyromonas gingivalis の線毛蛋白質 FimD の構造解析
井筒	治棋	井上	正志	高分子化イオン液体ゲルの膨潤挙動とイオン伝導
岩井	悠馬	山口	浩靖	シクロデキストリンの包接現象を利用した 疎水性蛍光分子の抗体への修飾とその蛍光特性
江島	諒	橋爪	章仁	システイン残基を有する高密度トリアゾールポリマーの 合成と金属イオン吸着特性
片岡	優冴	寺尾	憲	水中における星型ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド) の昇温に伴う集合体形成
川畑	翔	橋爪	章仁	新規架橋構造を有するエチレン・プロピレン・ ジエンゴムの機械的特性
北原	舜也	鬼塚	清孝	らせん状ポリ(キノリン-2,3-ジイルメチレン)と ポリ(3-ヘキシルチオフェン)のブロック共重合体の 合成とその会合挙動
阪田	惇史	今田	勝巳	べん毛蛋白質 Flk の性質と L-リシン酸化酵素の 結晶構造解析
島津	祥太	寺尾	憲	末端に疎水基を導入したポリ(N-イソプロピルアクリル アミド)のナノ粒子形成挙動
須田	拓人	井上	正志	ポリ(アクリル酸-co-アクリル酸エチル)を ベースポリマ ーとしたアイオノマーの熱レオロジー挙動
野村	光佑	橋爪	章仁	主鎖に環状アセタールをもつポリマーをマクロ開始剤と したリビングカチオン重合によるグラフトポリマー合成
橋本	駿	山口	浩靖	逐次重合による硫黄含有ポリマーの合成と その高分子反応による熱硬化特性
東畠	直己	橋爪	章仁	フルフラール由来環状ヘミアセタールエステルと 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三元共重合
牧	亮平	山口	浩靖	ポリマーの側鎖における電子ドナーと電子アクセプター の導入率の違いによる物性への影響

松林	真伸	山口	浩靖	2,2'-ビピリジンを含む超分子架橋ポリマー材料の 酸化還元特性と力学特性
松村	優成	髙島	義徳	酸分解性可動性架橋高分子材料の作製と分解性評価
丸山	寧子	橋爪	章仁	対アニオンにカルボン酸イオンをもつイオン液体型温度 応答性 ビニルエーテル共重合体の精密合成
水元	日智	寺尾	憲	多分岐多糖誘導体の溶液中における分子形態と 相分離挙動
美馬	葉月	寺尾	憲	二重らせん多糖ザンサンの変性・再性過程
田田	響己	橋爪	章仁	オキシランのリビングカチオン重合系の開発:開始反応 制御と環状エーテルによる生長末端安定化
山本	那菜	栗栖	源嗣	好冷性緑藻 <i>Chlamydomonas priscuii</i> 由来フェレドキシンの X 線結晶構造解析
横川	侑恭	橋爪	章仁	ジアリールヨードニウム塩を有機ルイス酸触媒として 用いた側鎖反応性スチレン類のカチオン重合:光照射に よる高速化と側鎖副反応の抑制
Le Chang	ee gwoo	今田	勝巳	細菌べん毛輸送アッセイ系の改良とべん毛タンパク質の 輸送解析
崔	星眞	中川	敦史	緑膿菌由来多剤排出トランスポーターMexYの構造解析
Yunpen	ıg Qian	髙島	義徳	Design and Evaluation of Adhesion Systems via Movable and Photoresponsive Reversible Crosslinks

以上26名

博士論文題目(令和6年度修了者)

学生氏名	指導教員	論文題目
関口 洋逸	井上 正志	 "Anomalous Electric Conduction in Polymer Insulating Materials: Analysis by Integrated Current" (高分子絶縁材料における異常な電気伝導:積分電流による解析)
Nawee Jantarit	栗栖源嗣	 "Molecular recognition of the plant-type Ferredoxin and Pectocin M1 through Ferredoxin uptake system (Fus)" (フェレドキシン取り込みシステムを通じた植物型フェレドキシンおよび Pectocin M1 の分子認識機構)

以上2名

令和6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)

アシックス	花王
カネカ	クラレ
J S R	ストライク
住友精化	住友電気工業
セイカ	ダイキン工業
タカラスタンダード	東京海上日動火災保険
東レ	日本触媒
日本ペイントホールディングス	三井化学
村田製作所	

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)

Pibulsongkram Rajabhat University $(\beta \prec)$ (Lecturer)

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

令和7年5月発行

アニュアルレポート 2024

大阪大学大学院理学研究科高分子科学専攻