

Academic Program [Oral A] | 18. Polymer : Oral A

📅 Thu. Mar 27, 2025 9:00 AM - 11:10 AM JST | Thu. Mar 27, 2025 12:00 AM - 2:10 AM UTC 🏛️  
[[F]2501(2501, Bldg. 2, Area 4 [5F])

## [[F]2501-2am] 18. Polymer

Chair: Takuro Tsutsumi, Naoki Tanaka

### 🇯🇵 Japanese

9:00 AM - 9:10 AM JST | 12:00 AM - 12:10 AM UTC

[[F]2501-2am-01]

Synthesis of poly (ether-thioether) and its oxidized product and their ion transportability under polymer-in-salt conditions

○Yuki Ogawa<sup>1</sup>, Akinari Chiba<sup>1</sup>, Takuya Yokoo<sup>1</sup>, Kenichi Oyaizu<sup>1</sup> (1. Dept. of Applied Chem., Waseda Univ.)

### 🇯🇵 Japanese

9:10 AM - 9:20 AM JST | 12:10 AM - 12:20 AM UTC

[[F]2501-2am-02]

Recognition behavior of metal ions in aqueous solution by polymers with crown ether and fluorescein side chains

○Daisei Yamanaka<sup>1</sup>, Hideji Osuga<sup>1,2</sup>, Hidefumi Sakamoto<sup>1,2</sup> (1. Wakayama University Graduate School, 2. Wakayama University)

### 🇯🇵 Japanese

9:20 AM - 9:30 AM JST | 12:20 AM - 12:30 AM UTC

[[F]2501-2am-03]

A Viscosity Behaviour Analysis of Water-Soluble TEMPO-Substituted Polymers and Its Application to Redox Flow Batteries

○Kohei Ishigami<sup>1</sup>, Kenichi Oyaizu<sup>1</sup> (1. Department of Applied Chemistry, Waseda University)

### 🇯🇵 Japanese

9:30 AM - 9:40 AM JST | 12:30 AM - 12:40 AM UTC

[[F]2501-2am-04]

Synthesis of Hydrophilic Nanoparticles for Aqueous Redox Flow Batteries to Improve Swelling and Dispersion Stability and its Charge-Discharge Properties

○Shinjiro Mori<sup>1</sup>, Kohei Ishigami<sup>1</sup>, kenichi Oyaizu<sup>1</sup> (1. Dept. of Applied Chem., Waseda Univ.)

### 🇯🇵 Japanese

9:40 AM - 9:50 AM JST | 12:40 AM - 12:50 AM UTC

[[F]2501-2am-05]

Electrochemical properties of solid polymer electrolytes of charge-transfer complexes composed of polyphenylene sulfide derivatives

○Toshinori Kozakai<sup>1</sup>, Yasuei Uchima<sup>1</sup>, Kenichi Oyaizu<sup>1</sup> (1. Dept. of Applied Chem., Waseda Univ)

### 🇯🇵 Japanese

9:50 AM - 10:00 AM JST | 12:50 AM - 1:00 AM UTC

[[F]2501-2am-06]

Molecular Design of  $\pi$ -Core-Unit of Polythiophenes as Hole-transporting Materials toward a Perovskite Solar Cell.

○Hayaki Ogata<sup>1</sup>, Yu Sakai<sup>1</sup>, Kenichi Oyaizu<sup>1</sup>, Hiroyuki Nishide<sup>1</sup>, Takeo Suga<sup>1</sup> (1. Dept. of Applied Chem., Waseda Univ.)

---

10:00 AM - 10:10 AM JST | 1:00 AM - 1:10 AM UTC

Break

---

◆ Japanese

10:10 AM - 10:20 AM JST | 1:10 AM - 1:20 AM UTC

[[F]2501-2am-07]

Racemization Behavior of Helical Poly(diphenylacetylene) Derivatives upon Photoirradiation

○Yuki Nishikawa<sup>1</sup>, Daisuke Hirose<sup>2</sup>, Katsuhiko Maeda<sup>2,3</sup> (1. Grad. Sch. of Frontier Science Initiative, Kanazawa Univ., 2. Grad. Sch. of Nat. Sci. and Tech., Kanazawa Univ., 3. WPI-NanoLSI, Kanazawa Univ.)

---

◆ Japanese

10:20 AM - 10:30 AM JST | 1:20 AM - 1:30 AM UTC

[[F]2501-2am-08]

CO<sub>2</sub> separation nanomembranes prepared from α-lipoic acid derivatives: An approach to self-healing properties

○Naoki Ousaka<sup>1</sup>, Ryo Tomeba<sup>1</sup>, Shigenori Fujikawa<sup>1</sup> (1. Kyushu Univ.)

---

◆ Japanese

10:30 AM - 10:40 AM JST | 1:30 AM - 1:40 AM UTC

[[F]2501-2am-09]

Synthesis of precise cyclic oligomers to improve molecular recognition ability

○Konosuke Wada<sup>1</sup>, Hayato Tada<sup>2</sup>, Honoka Moriguti<sup>2</sup>, Masaya Ifuku<sup>2</sup>, Sotaro Tuji<sup>2</sup>, Yukiko Nagai<sup>2</sup>, Yu Hoshino<sup>2,3</sup> (1. Kyushu Univ., 2. Grad. Sch. of Eng., Kyushu Univ., 3. Center for Molecular Systems (CMS), Kyushu Univ.)

---

◆ Japanese

10:40 AM - 10:50 AM JST | 1:40 AM - 1:50 AM UTC

[[F]2501-2am-10]

A hydrophilic polymer containing dipicolylamide structures as metal-ligand domains

○Shigehito Osawa<sup>1</sup>, Wang Tiancheng<sup>1</sup>, Hayato Tainaka<sup>1</sup> (1. Toyo University)

---

◆ Japanese

10:50 AM - 11:00 AM JST | 1:50 AM - 2:00 AM UTC

[[F]2501-2am-11]

Synthesis of DNA encoded library using precision oligomers via click reaction

○Tomohiro Yamanaka<sup>1</sup>, Hayato Tada<sup>2</sup>, Honoka Moriguchi<sup>2</sup>, Masaya Ifuku<sup>2</sup>, Sotaro Tsuji<sup>2</sup>, Yukiko Nagai<sup>2</sup>, Yu Hoshino<sup>2,3</sup> (1. Kyushu Univ., 2. Grad. Sch. of Eng., Kyushu Univ., 3. Center for Molecular System (CMS), Kyushu Univ.)

---

◆ Japanese

11:00 AM - 11:10 AM JST | 2:00 AM - 2:10 AM UTC

[[F]2501-2am-12]

Effects on Thermo-Responsiveness of Hydrogen-Bonded Polymers Caused by Differences in Hydrogen-Bonded Donors and Acceptors

○Shu Takeuchi<sup>1</sup>, Koki Takasu<sup>2</sup>, Natsuki Inaba, Keitaro Matsuoka<sup>2,3</sup>, Kazuki Sada<sup>2,3</sup> (1. Sch. of Sci., Hokkaido Univ., 2. Grad. Sch. of Chem. Sci. and Eng., Hokkaido Univ., 3. Fac. of Sci., Hokkaido Univ.)

---

## ポリ(エーテル-チオエーテル) およびその酸化体の合成と polymer-in-salt 条件におけるイオン伝導能

(早大理工) ○小川 祐輝・千葉 秋宜・横尾 拓哉・小柳津 研一

Synthesis of Poly(ether-thioether) and Its Oxidized Product and Their Ion Transportability under Polymer-in-salt Conditions (*Dept. of Applied Chem., Waseda Univ.*) ○Yuki Ogawa, Akinari Chiba, Takuya Yokoo, Kenichi Oyaizu

Solid polymer electrolyte has been widely studied for the commercialization of lithium-ion batteries. Under polymer-in-salt conditions where polymers are mixed with an excess amount of lithium salt, high ionic conductivity has been reported in some SPEs such as polysiloxane-based electrolytes<sup>1)</sup>. However, the effective conditions to realize the high ionic conductivity are yet to be clarified.

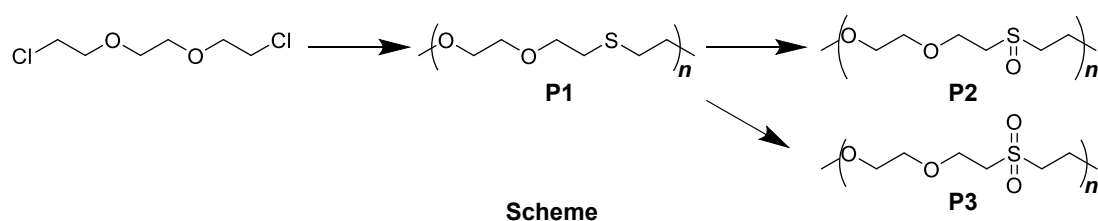
In this report, poly(ether-thioether) and its oxidized products (**P1-P3**) were synthesized and their ion transportability was evaluated to reveal the molecular design of SPEs with high ionic conductivity under polymer-in-salt conditions. An SPE with poly(ether-sulfone) (**P3**) showed a high ionic conductivity above  $10^{-5}$  S/cm at 30 °C under polymer-in-salt conditions. Properties of SPEs with different oxidation states are compared, which will also be reported.

**Keywords** : Solid Polymer electrolyte; Sulfur-containing polymer; Li-ion conductor

全固体Liイオン電池の実用化に向けて高分子固体電解質 (SPE) が精力的に研究されている。ポリマーに対して過剰量の Li 塩が存在する Polymer-in-salt 条件においては、ポリシロキサンを適用した SPE などが高いイオン伝導度を示すことが報告されている<sup>1)</sup>が、高いイオン伝導度の発現に必要な条件は必ずしも明確にはなっていない。

本研究では polymer-in-salt 条件において高いイオン伝導度を有する SPE の設計方針の解明を目的として、ポリ(エーテル-チオエーテル) およびその酸化体 (**P1-P3**) を合成してイオン伝導能を評価した。Polymer-in-salt 条件においてはポリ(エーテル-スルホン)を適用した SPE が最も高いイオン伝導度を示し、30 °C において  $10^{-5}$  S/cm を超える高いイオン伝導度が得られた。酸化状態による SPE の性質の違いについても議論する。

1) L. Chen, L.-Z. Fan, *Energy Stor. Mater.* **2018**, 15, 37.



## クラウンエーテルとフルオレセインを側鎖に持つポリマーによる水溶液中の金属イオン認識挙動

(和歌山大院システム工) ○山中 大世・大須賀 秀次・坂本 英文

Recognition behavior of metal ions in aqueous solution by polymers with crown ether and fluorescein as side chains (*Graduate School of Systems Engineering, Wakayama University*)

○Daisei Yamanaka, Hideji Osuga, Hidefumi Sakamoto

It is well known that crown ethers have metal ion selectivity depend on their cavity size. In this study, the crosslinked copolymers, bearing 18-crown-6 as metal ion recognition site, 3,6-dioxaheptyl moiety as hydrophilic group, diethylene glycol dimethacrylate as cross-linking moiety and fluorescein, were synthesized for using hydrogel for metal ion detection (Fig.1). The metal ion recognition behavior and optical properties of the obtained copolymers were evaluated by fluorescence spectroscopy in the aqueous solutions. As a result, the highly sensitive and selective detection of metal ions in aqueous solution selectively was succeeded, but it took time to stable. Therefore, similar amphiphilic linear copolymers bearing alkyl methacrylate groups as a hydrophobic moiety were synthesized with the expectation of forming micelles for quick response to the metal ions in the aqueous solutions. Here, we will describe the syntheses and physical properties of the two types of copolymers synthesized in this study.  
**Keywords :** Crown ether; Fluorescein; Metal ion recognition; Fluorescent polymers; Aqueous solution

クラウンエーテルは空孔サイズに適した金属イオンを選択的に認識するという特徴を持つ。本研究ではイオン認識部位として 18-crown-6、親水性部位として 3,6-dioxaheptyl methacrylate、架橋部位として diethylene glycol dimethacrylate、また金属イオンの認識に応じた蛍光変化を期待してフルオレセインを導入し、水溶液中における金属イオンを検出することが可能な高分子ゲルを合成した (Fig.1)。得られた高分子ゲルの金属イオン認識挙動と光学特性を調べるために蛍光分光法を用いて評価した。その結果、水溶液中の  $K^+$  と  $Ba^{2+}$  を選択的かつ高感度に検出することに成功したが、応答に時間を要するという課題が残された。そこで応答に要する時間短縮を期待して、架橋部位を除き、疎水性部位として alkyl methacrylate を導入した水溶液中でミセルを形成しうるような両親媒性共重合体を合成した (Fig.2)。本研究では、これらの共重合体の合成及び物性評価について比較検討したので報告する。

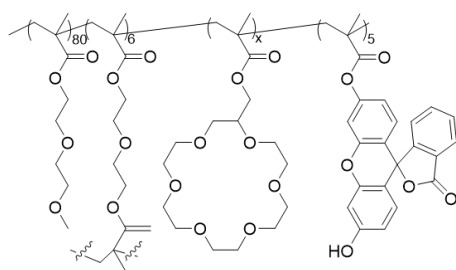


Fig. 1 Crosslinked copolymer

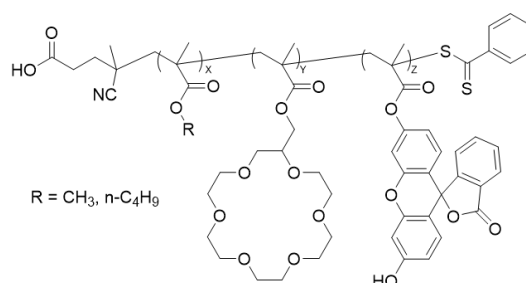


Fig. 2 Amphiphilic linear copolymer

## 水溶性 TEMPO 置換ポリマーの粘度挙動解析とレドックスフロー電池への適用

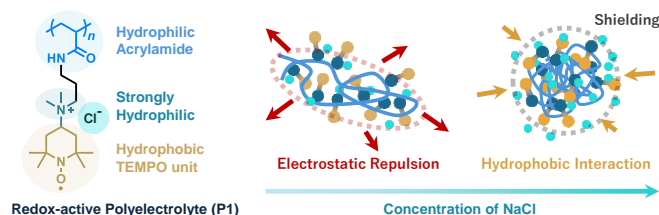
(早大理工) ○石神 航平・小柳津 研一

A Viscosity Behavior Analysis of Water-Soluble TEMPO-Substituted Polymers for Aqueous Redox Flow Batteries (*Department of Applied Chemistry, Waseda University*) ○Ishigami Kohei, Kenichi Oyaizu

Polymer-based redox flow batteries can effectively inhibit capacity decay due to crossover with inexpensive nanoporous membranes used as separators. Suppression of dynamic viscosity increase with polymer concentration is a challenge to achieve higher capacity and energy density. In this study, highly water-soluble polyelectrolytes with redox activity (**P1**) were synthesized to reduce the dynamic viscosity of the electrolyte. The viscosity parameter of **P1** based on Mark-Houwink-Sakurada equation was  $a = 0.64$  in pure water. **P1** shrank to a spherical shape at higher sodium chloride concentrations (**Fig. 1**). In the presentation, details of viscosity behavior and electrochemical properties of **P1** will be discussed.

**Keywords** : Polyelectrolytes; Aqueous Redox Flow Batteries; Redox Active Polymers

活物質に高分子を適用したレドックスフロー電池は、セパレータに多孔質膜を用いてもクロスオーバーを効果的に抑制することができる<sup>1)</sup>。一方でポリマー濃度に依存して粘度が増加することが高分子レドックスフロー電池の高容量化に向けた課題となっている。本研究では、電解液の低粘度化を目的に、高分子電解質にレドックス活性を付与した TEMPO 置換ポリマー (**P1**) を合成し、電解液の粘度挙動を解析した。Mark-Houwink-Sakurada 式で算出される粘度パラメータは、純水中で  $a = 0.64$  であり柔軟な形状を取ることが示された。支持電解濃度が増加するにつれて静電遮蔽により  $a$  が小さくなり、3 M NaCl 水溶液中ではアンモニウム基が球状に収縮した。支持電解質濃度に敏感な粘度挙動 (**Fig. 1**) ことより、ポリマーの拡散性に基づく充放電特性を制御できることが分かった。当日は粘度挙動の詳細を議論し、レドックスフロー電池の活物質として適用したときの電気化学特性を報告する。



**Fig. 1** Schematic diagram of the dependence of shape change on the supporting electrolyte for redox-active polyelectrolyte (**P1**)

- 1) T. Janoschka, N. Martin, U. Martin, C. Friebe, S. Morgenstern, H. Hiller, M. D. Hager, U. S. Schubert *et al.*, *Nature*. **2015**, 527, 78-81.

## 膨潤性および分散安定性の向上を志向したレドックスフロー電池用ポリマーナノ粒子の合成と充放電特性

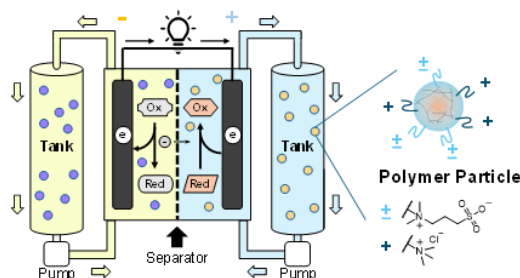
(早大理工) ○森 伸二郎・石神 航平・小柳津 研一

Synthesis of Hydrophilic Nanoparticles for Aqueous Redox Flow Batteries to Improve Swelling and Dispersion Stability and its Charge-Discharge Properties (*Dept. of Applied Chem., Waseda Univ.*) ○Shinjiro Mori, Kohei Ishigami, Kenichi Oyaizu

Organic redox flow batteries with dispersible nanoparticles as the active materials are expected to have high energy density which is not limited by the inherent solubility (**Fig. 1**)<sup>1)</sup>. Dispersion stability is a factor for improving battery properties, and the occurrence of sedimentation and agglomeration leads to lower performance in charging and discharging. In this study, poly(TEMPO-substituted acrylamide) (PTAm) particles with ionic moieties were synthesized. The size distribution of all particles was unimodal with a particle size of  $10^2$  nm. Precise control of the amount and position of the hydrophilic moiety resulted in high dispersion stability. In this presentation, we will discuss for detail the improvement of electrochemical and charge-discharge properties achieved controlling the amount and position of the ionic moieties in the polymer.

**Keywords :** *Aqueous Organic Redox Flow Batteries; Active Material Polymer Particles; Dispersion Stability*

有機レドックスフロー電池の高エネルギー密度化に向けて、微粒子化したポリマー活物質を水電解液中に分散させる手法が検討されている(**Fig. 1**)<sup>1)</sup>。溶解度に依存せずにエネルギー密度を高めることが可能だが、微粒子の電解液中での分散安定性が低い場合、沈降や凝集に伴う長期安定性の低下が懸念される。本研究では、水系有機レドックスフロー電池の活物質として適用可能なポリ(TEMPO置換アクリルアミド)(PTAm)微粒子への膨潤性および分散安定性の向上を目的として、イオン性部位を導入した微粒子を合成した。合成した微粒子の粒径分布はいずれも単峰性で粒径  $10^2$  nm 程度であり、親水構造の導入に伴って分散安定性が向上した。当日はイオン性部位の導入量、導入位置の制御による電気化学特性と充放電特性の関係についても報告する。



**Fig. 1** Diagram of organic redox flow battery with strongly hydrophilic polymer particles.

1) K. Oyaizu *et al.*, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2019**, *1*, 188.

## ポリフェニレンスルフィド誘導体の電荷移動錯体からなる高分子 固体電解質の電気化学特性

(早大理工) ○小堀 俊典・内間 安栄・小柳津 研一

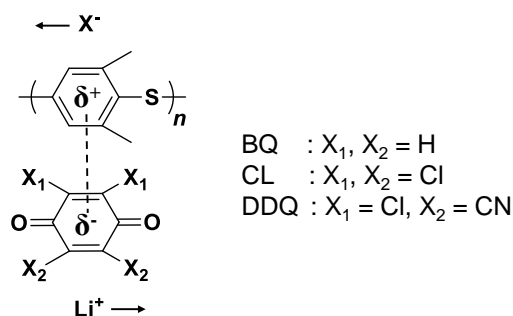
Electrochemical Properties of Solid Polymer Electrolytes of Charge-transfer Complexes  
Composed of Polyphenylene Sulfide Derivatives (*Dept. of Applied Chem., Waseda Univ.*)

○Toshinori Kozakai, Yasuei Uchima, Kenichi Oyaizu

Charge transfer complexes obtained by doping polyphenylene sulfide with an electron acceptor are reported to exhibit high ionic conductivity by compositing with lithium salts.<sup>1)</sup> However, their ion conduction mechanism is yet to be determined to improve the reproducibility of their properties. In this study, a solid polymer electrolyte was prepared using the charge transfer complexes of methyl-substituted polyphenylene sulfide derivatives or polyphenylene ethers, lithium salts, and additives. A small amount of additives significantly improved the ionic conductivity which reached  $>10^{-5}$  S/cm at room temperature. Additives such as ethyl carbonate and  $\text{H}_2\text{O}$  were remarkably effective for the conducting behavior, which will also be discussed.

**Keywords :** Solid polymer electrolyte; Charge-transfer complex; Lithium ion battery

ポリフェニレンスルフィドをアクセプタでドーピングして得られる電荷移動錯体と Li 塩の複合体は高いイオン輸送能を示すことが報告されている<sup>1)</sup>。しかし、再現良く高いイオン伝導度が発現する条件や詳細なイオン伝導メカニズムは未解明である。本研究では、メチル基を有するポリフェニレンスルフィド誘導体およびポリフェニレンエーテル類からなる電荷移動錯体と Li 塩、添加剤を用いた高分子固体電解質を作製し、電気化学特性を評価した。添加剤を用いることにより室温において再現良く高いイオン伝導度 ( $>10^{-5}$  S/cm) を得た。最適なドナー、アクセプタを選択し電荷移動錯体を形成することによりイオン伝導度、電気化学的安定性が向上した。様々な添加剤の効果についても議論する。



**Fig. 1** Schematic ion conduction mechanism of charge-transfer complexes.

1) M. A. Zimmerman, U.S. Patent 20170005356A1.

## ホール輸送性ポリチオフェンの $\pi$ コアユニットの分子設計とペロブスカイト太陽電池への適用

(早大理工) ○尾形 颯紀・酒井 悠・小柳津 研一・西出 宏之・須賀 健雄

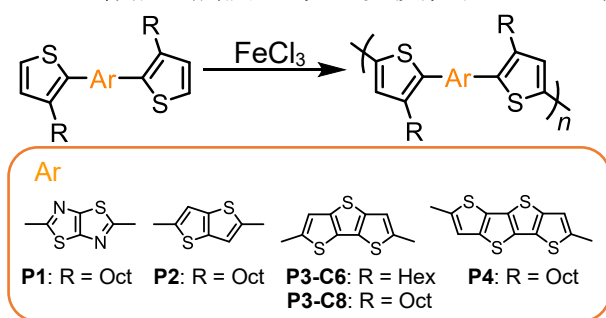
Molecular Design of  $\pi$ -Core-Unit of Polythiophenes as Hole-transporting Materials toward a Perovskite Solar Cell. (Dept. of Applied Chem., Waseda Univ.) ○Hayaki Ogata, Yu Sakai, Kenichi Oyaizu, Hiroyuki Nishide, Takeo Suga

Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) has been reported as a dopant-free, hole-transporting layer for inorganic perovskite solar cells due to its high hole mobility. For further improvement of the cell performance, we report here polythiophenes with the fused thiophene-based  $\pi$ -core-units. The obtained polymers exhibited deeper HOMO levels than the P3HT, and matched with all-inorganic perovskite (CsPbI<sub>2</sub>Br) layer. The correlation between the  $\pi$ -core-units modification and cell performance will be discussed.

**Keywords** : hole-transporting material; conjugated polymer; perovskite solar cell; dithienothiophene

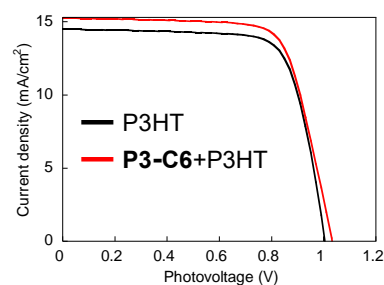
ポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT)は、優れた溶解性、結晶性、ホール移動度を示すことから有機薄膜トランジスタや有機太陽電池などに応用され、近年全無機ペロブスカイト太陽電池においてもドーパントフリーで高い効率を示すことが報告されているが、<sup>1)</sup> 発電層の価電子帯準位と乖離した HOMO 準位や界面でのトラップ欠陥が懸念されている。<sup>2)</sup> 本研究では、ホール輸送ポリマーの結晶性の向上と HOMO 準位の調節を目的として、高い結晶性をもつチエノチオフェン含有共役ポリマーのコア骨格に着目し、縮合環数の変更やヘテロ原子の導入による改良を試みた。

化学酸化重合により各種 $\pi$ コア骨格を有する共役ポリチオフェン **P1-P4** を合成した。各ポリマーを準位マッチング層とし、P3HT をさらに積層させた素子において、P3HT 単層(PCE=12.2%)よりも高い光電変換効率を示した(PCE=12.9%)。各ポリマーの $\pi$ コア骨格を結晶性と光電変換効率について相関づける。



**Figure 1** Chemical structure of **P1-P4**

- 1) Zeng, Q. et. al., *Adv. Mater.* **2018**, 30, 1705393.
- 2) Ming-Hua, L. et. al., *Adv. Mater.* **2020**, 10, 2000501



**Figure 2** *J-V* curves of the perovskite solar cells using **P3-C6** stacked on P3HT as HTL.



## 光照射によるらせん状ポリ(ジフェニルアセチレン)のラセミ化挙動

(金沢大院新学術<sup>1</sup>・金沢大院自然<sup>2</sup>・金沢大 WPI-NanoLSI<sup>3</sup>) ○西川 裕基<sup>1</sup>・廣瀬 大祐<sup>2</sup>・前田 勝浩<sup>2,3</sup>

Racemization Behavior of Helical Poly(diphenylacetylene) Derivatives upon Photoirradiation (<sup>1</sup>Graduate School of Frontier Science Initiative, Kanazawa University, <sup>2</sup>Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, <sup>3</sup>Nano Life Science Institute (WPI-NanoLSI), Kanazawa University) ○Yuki Nishikawa,<sup>1</sup> Daisuke Hirose,<sup>1</sup> Katsuhiro Maeda<sup>2,3</sup>

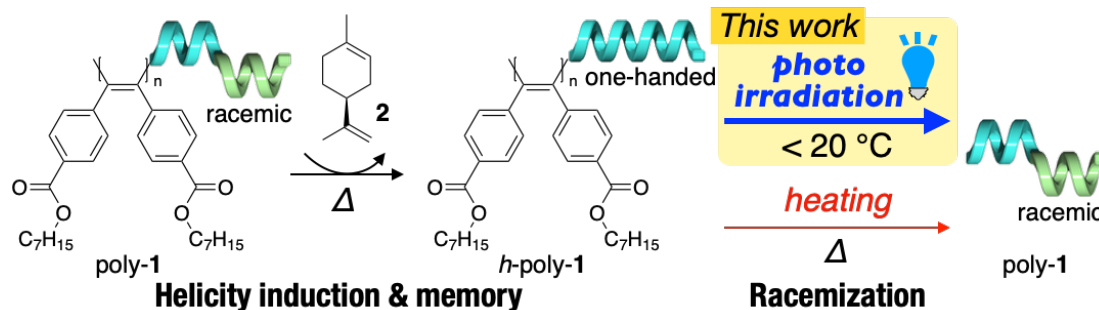
Poly(diphenylacetylene) derivatives (PDPAs) are physically and chemically stable  $\pi$ -conjugated helical polymers in which all carbon atoms of the main chain polyene backbone possess phenyl substituents. We reported that PDPAs form a one-handed helical structure upon thermal annealing in the presence of optically active compounds and the induced helicity can be stably maintained at room temperature as memory even after removal of the optically active compounds<sup>1)</sup>. Due to the high stability of helicity memory, heating at high temperatures is required to erase (racemize) the helicity memory of PDPAs.

Herein, we found that the helicity memory induced in poly-**1** bearing ester groups in the side chain (*h*-poly-**1**) in the presence of optically active **2** upon thermal annealing was able to be rapidly erased even below room temperature upon photoirradiation by blue light.

**Keywords :** Helical polymer; Poly(diphenylacetylene); Photo racemization; Helicity induction; Helicity memory

ポリ(ジフェニルアセチレン)誘導体(PDPAs)は、主鎖ポリエン骨格の全ての炭素がフェニル置換基を有する物理的・化学的に安定な $\pi$ 共役らせん高分子である。我々は、PDPAs が光学活性化合物の存在下、高温で加熱することによって一方向巻きのらせん構造を形成し、光学活性化合物を除去した後も誘起されたらせん構造を室温で記憶として安定に保持することを報告している<sup>1)</sup>。この高いらせん記憶の安定性のために、PDPA のらせん記憶を消去 (ラセミ化)するには、高温での加熱が必要であった。

今回、光学活性化合物 **2** 存在下での加熱処理によって、側鎖にヘプチルエステル基を有する poly-**1** に誘起された一方向巻きのらせん記憶 (*h*-poly-**1**) が、青色光照射条件下では、室温以下でも迅速に消失することを見出した。



1) K. Maeda, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142, 7668.

## α-リポ酸誘導体による二酸化炭素分離ナノ膜：自己修復性を目指したアプローチ

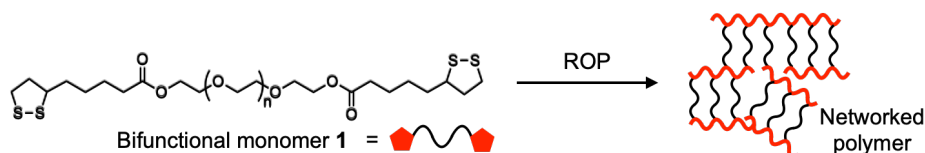
(九大 K-NETs<sup>1</sup>・九大 ICNER<sup>2</sup>・九大工<sup>3</sup>) ○逢坂 直樹<sup>1,2</sup>・留場 亮<sup>3</sup>・藤川 茂紀<sup>1,2</sup>  
 CO<sub>2</sub> Separation Nanomembranes Prepared from α-Lipoic Acid Derivatives: An Approach to Self-Healing Properties (<sup>1</sup>Research Center for Negative Emissions Technologies, Kyushu University, <sup>2</sup>International Institute for Carbon-Neutral Energy Research, Kyushu University, <sup>3</sup>School of Engineering, Kyushu University,) ○Naoki Ousaka,<sup>1,2</sup> Ryo Tomeba,<sup>3</sup> Shigenori Fujikawa<sup>1,2</sup>

Bifunctional monomers consisting of two α-lipoic acid residues containing a dynamic covalent disulfide bond in a 5-membered ring structure linked by a CO<sub>2</sub>-philic polyethylene glycol (PEG) chain were synthesized, and their ring-opening polymerization provided the corresponding crosslinked polymers and CO<sub>2</sub> separation nanomembranes. SEM observation revealed that the thickness of the resulting membrane was several hundred nm, and it was found to be a freestanding membrane. As a result of the evaluation of the gas permeability of the membrane, the CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity was found to reach up to 80.

**Keywords :** Carbon Dioxide; Separation Membrane; Disulfide Bond; α-Lipoic Acid; Ring-Opening Polymerization

大気中から CO<sub>2</sub> を直接分離・回収する方法の一つである膜分離法は、CO<sub>2</sub> が選択的に透過する膜を用いる分離手法であり、低コストな分離法として期待を集めている。しかし、その効率的な回収には、高いガス透過量と CO<sub>2</sub> 選択性を兼ね備えた分離膜が必要であり、これらを併せ持つ高性能な分離膜の創製が低コストかつ高効率な CO<sub>2</sub> の分離回収を実現する上で鍵となる<sup>1)</sup>。

一般に、高いガス透過量を実現する最も効率的な方法として分離膜の薄膜化が知られている。しかし、数ミクロンオーダー以下に薄膜化した場合、製膜時にクラックやピンホールなどの欠陥が生じやすく、その結果、ガス選択性の著しい低下を引き起こす。この問題を解決する方法として、ガス分離膜に自己修復能を有する高分子材料を用いることが期待される。そこで、本研究では、5員環構造に動的な共有結合であるジスルフィド結合を含む α-リポ酸を CO<sub>2</sub> と高い親和性を有するポリエチレングリコール (PEG) 鎖で連結した二官能性モノマー (1) を合成し、その開環重合により架橋高分子の合成および CO<sub>2</sub> ナノ分離膜を製膜した。得られた薄膜の膜厚は数百 nm であり、自立膜として単離することに成功した。また、ガス透過性能を評価したところ、CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 選択性は最大 80 に達することがわかった。



1) S. Fujikawa, R. Selyanchyn, T. Kunitake, *Polym. J.* **2021**, 53, 111-119.

## 分子認識能を向上させる精密環状オリゴマーの合成

(九大工<sup>1</sup>, 九大院工<sup>2</sup>, 九大 CMS<sup>3</sup>) ○和田宏之介<sup>1</sup>・多田隼人<sup>2</sup>・井福雅也<sup>2</sup>・森口  
ほの華<sup>2</sup>・辻爽太郎<sup>2</sup>・永井薫子<sup>2</sup>・星野友<sup>2,3</sup>

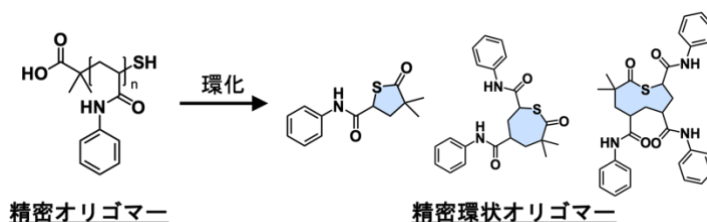
Synthesis of precision cyclic oligomers for improve molecular recognition ability

(1. Kyushu Univ., 2. Grad. Sch. of Eng., Kyushu Univ., 3. Center for Molecular  
Systems (CMS), Kyushu Univ.) ○Konosuke Wada<sup>1</sup>, Hayato Tada<sup>2</sup>, Honoka  
Moriguti<sup>2</sup>, Masaya Ifuku<sup>2</sup>, Sotaro Tuji<sup>2</sup>, Yukiko Nagai<sup>2</sup>, Yu Hoshino<sup>2,3</sup>

Precision oligomers have emerged as promising, cost-effective, and stable antibody alternatives<sup>[1]</sup>. However, their low binding constants with target molecules remain a significant limitation. We considered that the loss of binding constants is attributed to the high molecular mobility of linear oligomers, which results in substantial entropy loss upon binding. In this study, we synthesized precision cyclic oligomers with a cyclic backbone to investigate how topology influences molecular recognition and to improve their binding capabilities. Linear oligomers, functionalized with a carboxylic acid group at one terminus and a thiol group at the other terminus, were synthesized as monomers and dimers and subsequently cyclized via thiolactone formation. Hemolysis-neutralization assays using hemolytic peptides were conducted to compare the molecular recognition abilities of cyclic and linear oligomers. The results indicated that cyclic oligomers exhibited an enhanced neutralization ratio compared to their linear oligomers, highlighting the potential of cyclic oligomers to improve molecular recognition ability.

**Keywords :** Cyclic Molecule, Molecular Recognition, Precision Polymer, Oligomer, RAFT Polymerization

制御ラジカル重合とカラム分離によりモノマー配列と分子量が一義的に規定された『精密オリゴマー』は、抗体の安価で安定な代替品として注目される<sup>[1]</sup>。しかし、標的分子に対する結合定数は抗体と比較して顕著に低く、依然として大きな制限となっている。結合定数の低下は、直鎖オリゴマーの高い分子運動性によって結合時にエントロピーが失われることに起因する可能性を考えた。本研究では、分子認識能の向上を目指し、主鎖を環状構造にした精密環状オリゴマーの合成および分子認識における主鎖形状の影響の解明を目的とした。末端にカルボン酸、もう片末端にチオール基をもつ、直鎖状オリゴマー 1 量体と 2 量体を合成し、チオラクトンの形成により、環状オリゴマーを合成した。合成した直鎖状、環状オリゴマーの溶血毒性を示すペプチドの中和試験の結果から、環状 1 量体と環状 2 量体で溶血毒性の阻害率の向上が確認された。



1, C. Hawker *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 6306.

## 配位子としてジピコリルアミド基を持つ水溶性ポリマーの設計

(東洋大生命) ○大澤 重仁・○王 天誠・対中 駿斗

A hydrophilic polymer containing dipicolylamide structures as metal-ligand domains (<sup>1</sup>*Faculty of Life Science, Toyo University*) ○Shigehito Osawa, Tiancheng Wang, Hayato Tainaka.

Polymer metal complexes have recently been highlighted in the life science field owing to their catalytic activity and unique binding affinity to biomacromolecules[1,2]; however, designing hydrophilic polymer ligand still an issue, often requiring block or random copolymerization with hydrophilic polymer structures. Herein, a water soluble ligand polymer, containing two pyridinyl and one carboxyl groups in a monomer unit, is newly designed through a facile condensation reaction between poly(ethylene-*alt*-maleic anhydride) and dipicolylamine. The obtained polymer showed, interestingly, a blue color, buffering effect at pH 6 to 8 in titration tests, and chelating effect on copper ions. After complexing with coppers, the copper catalyzed Fenton-like reaction of hydrogen oxide decomposition was accelerated, indicating polymer copper complexes property [1]

**Keywords** : pyridinyl group; Maleic anhydride; dipicolylamine

金属錯体を高分子鎖に組み込むと金属錯体同士の距離が近くなり、特に低濃度溶液状態での触媒活性が変化し、また生体分子と多価的に相互作用をするため、薬剤などの設計で注目を集めている[1,2]。ライフサイエンス分野での適用は水環境であるため、水に溶けやすい高分子配位子構造を設計する必要がある。本研究ではピリジン基 2 つとカルボキシ基 1 つをモノマー単位に持つ新規高分子を合成し、水溶性高分子配位子としての機能を調べた。

設計した高分子は、水に溶けると 600 nm 程度の吸光を持ち青色を示し、10 mg/mL 以上水に加えた場合でも、800 nm の光の透過率は 80% 以上であり、また pH 6~8 の付近で緩衝能を持っており、目的通り水溶性のポリマー配位子構造が構築できたと示唆される。また、得られた高分子を銅イオンと混合したところ、660 nm 程度の吸光度を示し、銅錯体が形成されたと示唆される。また得られた銅錯体は、過酸化水素の分解反応であるフェントン様反応を促進したため、高分子配位子としての銅イオン局所濃縮効果[1]も確認されたとと言える。

### 参考文献

[1] S. Osawa et al., *Macromol. Rapid Commun.*, **2021**, 42(16), 2100274.

[2] S. Osawa et al., *RSC Adv.*, **2019**, 9(45), 26429-26434.

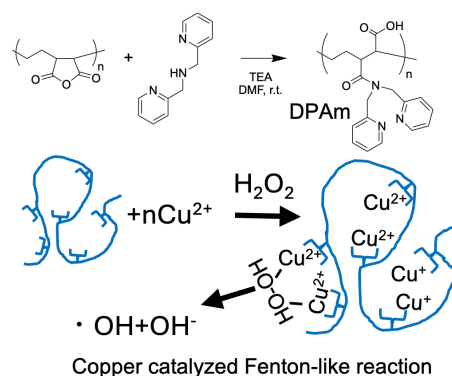


Figure 1. Synthesis scheme for the polymer and image of the catalytic scheme.

## クリック反応を用いた精密オリゴマーの DNA encoded ライブラリ合成

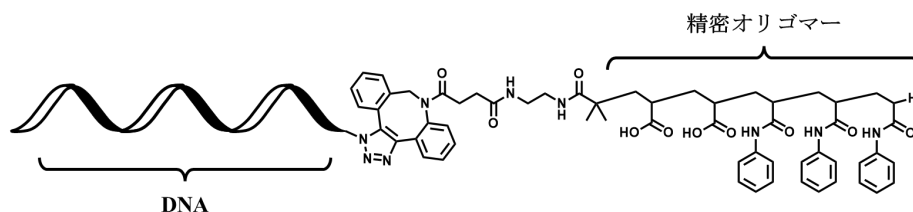
(九大工<sup>1</sup>・九大院工<sup>2</sup>・九大 CMS<sup>3</sup>) ○山中 友寛<sup>1</sup>・多田 隼人<sup>2</sup>・森口 ほの華<sup>2</sup>・井福 雅也<sup>2</sup>・辻 爽太郎<sup>2</sup>・永井 薫子<sup>2</sup>・星野 友<sup>2,3</sup>

Synthesis of DNA encoded library using precision oligomers via click reaction (<sup>1</sup>*Faculty of Engineering, Kyushu University*, <sup>2</sup>*Graduate School of Engineering, Kyushu University*, <sup>3</sup>*Center for Molecular Systems (CMS)*) ○Tomohiro Yamanaka,<sup>1</sup> Hayato Tada,<sup>2</sup> Honoka Moriguchi,<sup>2</sup> Masaya Ifuku,<sup>2</sup> Sotaro Tsuji,<sup>2</sup> Yukiko Nagai,<sup>2</sup> Yu Hoshino,<sup>2,3</sup>

Recent advances in developing synthetic polymers as antibody mimics have garnered significant attention due to their cost-effectiveness and versatility. Precision oligomers that are monodisperse in molecular weight and sequence and show molecular recognition ability have attracted attention as alternatives to antibodies. However, conventional approaches to synthesizing precision oligomers often involve multiple polymerization and separation steps, which limit the feasibility of screening diverse oligomer libraries. In the biochemical fields, DNA encoded library (DEL) represents a powerful technology platform for discovering small-molecule ligands to targets. Therefore, in this study, we aim to apply the DNA encoding-based screening method to precision oligomer screening. This presentation will discuss the synthesis of DNA-encoded precision oligomer library, especially for modifying DNA to precision oligomers to construct DEL. We use a click reaction between DBCO group and azide group.

**Keywords :** DNA; Click reaction; Screening; Oligomer; RAFT polymerization

生体高分子である抗体を安価な合成高分子で模倣する研究が活発に行われている。近年、分子量と配列が単分散で分子認識が可能な精密オリゴマー<sup>[1],[2]</sup>が、抗体の代替として期待されている。しかし、先行研究では精密オリゴマーの合成に複数回の重合と分離が必要であり多様なオリゴマーを用いてスクリーニングすることは困難であった。そこで本研究は、創薬分野で注目される DNA encoded library (DEL)<sup>[3],[4]</sup>を用いたスクリーニング技術を精密オリゴマーに適用させることで様々な標的分子に対して最適な精密オリゴマーリガンドを見つけ出す技術の開発を目指す。DEL 技術に基づくリガンドスクリーニングでは、塩基配列の異なる DNA をタグ付けした DEL の構築、標的分子との相互作用の違いによるヒットオリゴマーの単離、PCR、シーケンシング解析を経て目的のオリゴマーを特定する。本発表では、これまでに報告されていない精密オリゴマーの DEL 構築法について報告する。具体的な手法としては DBCO 基とアジド基のクリック反応を利用する。



- [1] C. Hawker *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138, 6306. [2] Y. Hoshino *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59, 679. [3] S. Brenner *et al.*, *PNAS.*, **1992**, 89, 5381. [4] D. Neri *et al.*, *ACS Pharmacol. Transl. Sci.*, **2021**, 4, 1265.

## 水素結合ドナーとアクセプターの相違に起因する水素結合性高分子の温度応答性への影響

(北大理<sup>1</sup>・北大院総化<sup>2</sup>・北大院理<sup>3</sup>) ○竹内 秀<sup>1</sup>・鷹栖 光希<sup>2</sup>・稲葉 奈月<sup>2</sup>・松岡 慶太郎<sup>2,3</sup>・佐田 和己<sup>2,3</sup>

Effects on Thermo-Responsiveness of Hydrogen-Bonded Polymers Caused by Differences in Hydrogen-Bonded Donors and Acceptors (<sup>1</sup>*School of Sciences, Hokkaido University*, <sup>2</sup>*Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University*, <sup>3</sup>*Faculty of Sciences, Hokkaido University*) ○Shu Takeuchi,<sup>1</sup> Koki Takasu,<sup>2</sup> Natsuki Inaba, Keitaro Matsuoka<sup>2,3</sup>, Kazuki Sada<sup>2,3</sup>

There are two types of thermo-responsive polymers. UCST-type polymers dissolve above a certain temperature and LCST-type polymers become insoluble. We previously reported UCST or LCST thermo-responsiveness of polymers bearing a hydroxyl group in the side chains in mixed organic solvents<sup>1</sup>. The hydroxyl group, serving as both a hydrogen bond (HB) donor and acceptor, is likely involved in their thermo-responsiveness. The role of HB acceptors in the polymer to the thermo-responsiveness remains unexplored.

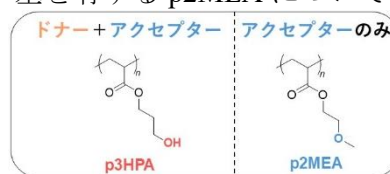
In this study, to understand the role of hydrogen-bonding functional group of the polymer, we investigated the thermo-responsiveness of p3HPA bearing a OH group and p2MEA bearing an ether group. In pure solvents, especially in water or some alcohols, they showed different solubilities depending on the presence or absence of the HB donor in the side chain. In mixed solvents, there were clear differences in the thermo-responsiveness and the cloud point.

**Keywords :** LCST; thermo-responsiveness; hydrogen bond; mixed solvents; solvation

高分子の温度応答性はある温度以上で溶解する UCST 型と、不溶になる LCST 型が知られている。当研究室では、側鎖に水酸基を有する高分子に対して水素結合形成と解離をトリガーとした混合有機溶媒中における LCST 型温度応答性について検討してきた<sup>1</sup>。このとき、高分子の水酸基は水素結合ドナーおよびアクセプターとして機能し、凝集時には高分子間での水素結合を形成すると考えられる。しかし、側鎖の官能基が水素結合性アクセプターのみである場合の温度応答性発現については依然未解明である。

本研究では、水素結合形成に起因する温度応答性への影響を包括的に理解することを目指し、主に側鎖に水酸基をもつ p3HPA とエーテル基を有する p2MEA について、溶解性と温度応答性を検討した。単一溶媒中に対して水素結合ドナーの有無により異なる溶解性を示し、水やアルコール中で顕著な違いが見られた。混合溶媒中においても発現する温度応答性の種類や曇点に明確な違いが見られた。以上から高分子の水素結合性官能基に起因する相互作用が温度応答性に影響することが明らかとなった。

1) Inaba, N. *et al. Polym. Chem.*, **2024**, *15*, 2354.



Polymer	Solvent	Concentration	Phase separation
p3HPA	Water	15 mg/mL	LCST ( $T_g \approx 10^\circ\text{C}$ )
p2MEA		0.50 mg/mL	
p3HPA	1-butanol + 1,4-dichlorobutane	25 mg/mL	LCST
p2MEA			UCST