

アカデミックプログラム [ポスター] | 18. 高分子：ポスター

📅 2025年3月28日(金) 10:00 ~ 11:30 📍 ポスター会場B-2(新関西大学会館北棟 [1階] ホール)

[[PB]-3am] 18. 高分子

🇯🇵 日本語

[[PB]-3am-100]

トリプトファン由来側鎖を有する新規光学活性熱応答性高分子の合成とそれを用いた分子認識

○森口 真行¹、石船 学¹ (1. 近畿大学大学院)

🇯🇵 日本語

[[PB]-3am-101]

光学活性ヒスチジノール側鎖を有する熱応答性高分子の合成とその触媒能

○金岡 良拓¹、石船 学¹ (1. 近畿大学大学院)

🇬🇧 英語

[[PB]-3am-102]

Influence of additives on the hydrothermal dechlorination of PVC

○Douglas Hungwe¹, Satomi Hosokawa¹, Yuki Yamasaki¹ (1. Hosei University)

🇯🇵 日本語

[[PB]-3am-103]

AZADO側鎖を有する新規光学活性熱応答性高分子の合成とその酸化能

○丸田 昂大¹、石船 学¹ (1. 近畿大学大学院)

🇯🇵 日本語

[[PB]-3am-104]

結合交換反応性骨格を有する架橋剤を用いた非可食性バイオベースエポキシ樹脂の作製とその特性

○井上 陽太郎¹ (1. 大阪技術研)

🇯🇵 日本語

[[PB]-3am-53]

 γ -シクロデキストリン超分子構造体のチャンネル空孔を利用したメタクリル酸メチルの立体規則性重合○岸 俊輔¹、重光 孟¹、木田 敏之¹ (1. 大阪大学)

🇯🇵 日本語

[[PB]-3am-54]

トリヨードフェニル骨格を有するUV硬化性高屈折率材料の開発

○中島 佑也¹、工藤 宏人¹ (1. 関西大学大学院)

🇯🇵 日本語

[[PB]-3am-55]

1,n-ジイン(n=6,7,8)のNi触媒環化付加による環状ポリエンオリゴマーの合成

○野澤 亮佑¹、岡本 専太郎¹、伊部 公太¹ (1. 神奈川大学)

🇯🇵 日本語

[[PB]-3am-56]

トリメチレンカルボナートとラクTONの開環共重合

○竹内 碧¹、中野 幸司¹ (1. 東農工大)

◆ 日本語

[[PB]-3am-57]

バイオ由来ジオールを原料とする非イソシアネートポリウレタンの合成

○宮嶋 義規¹、竹之下 実結¹、鈴木 千登志²、岡添 隆²、津田 明彦¹ (1. 神戸大学、2. AGC株式会社)

◆ 日本語

[[PB]-3am-58]

ホスファゼン触媒によるエポキシドを用いたセルロースの効率的アルキル化

○高西 由女¹、西田 達哉²、廣瀬 大祐²、前田 勝浩^{2,3} (1. 金沢大理工、2. 金沢大院自然、3. 金沢大 WPI-NanoLSI)

◆ 日本語

[[PB]-3am-59]

直接的アリール化重縮合によるキラル側鎖を有するチエノピロールジオン含有高分子の合成と特性評価

○鈴木 菜緒¹、胡 紫薇¹、神原 貴樹¹、桑原 純平¹ (1. 筑波大学数理物質)

◆ 日本語

[[PB]-3am-60]

カルバミン酸チオエステルとチイラン類の挿入反応による構造が制御された星形および花形ポリスルフィドの合成と性質

○筒井 涼太¹、工藤 宏人¹、領木 研之² (1. 関西大院理工、2. 京大院工)

◆ 日本語

[[PB]-3am-61]

半導体光触媒と水によるポリエチレングリコール誘導体の精密な重合後修飾

○稲守 愛乃¹、森 彰吾²、内山 峰人³、上垣外 正己³、斎藤 進^{1,2} (1. 名大院理、2. 名大IRCCS、3. 名大院工)

◆ 日本語

[[PB]-3am-62]

ポスト元素変換反応により得られるビスモール部位をもつπ共役高分子の光化学反応挙動の解明

○辻村 京佑¹、中野 萌生¹、一二三 遼祐¹、富田 育義¹ (1. 東京科学大学)

◆ 日本語

[[PB]-3am-63]

脂肪族ポリカルボナートを主鎖に有するグラフト共重合体の合成と力学特性の評価

○岡本 一星¹、中野 幸司¹、渡辺 主税¹ (1. 東京農工大学)

◆ 英語

[[PB]-3am-64]

反応性前駆体を経由する元素ブロックを付与した1,3-ブタジエン誘導体およびπ共役ポリマーの合成と応用

○Zhang Xinyu¹、一二三 遼祐¹、富田 育義¹ (1. 東京科学大学)

◆ 日本語

[[PB]-3am-65]

リグノアニソールの鎖延長反応による高分子量誘導体の調製

○高橋 拓矢¹、青柳 充¹ (1. 県立広島大学院総合学術)

◆ 日本語

[[PB]-3am-66]

ポリカーボネートにおけるPOF材料を志向したカルボニル基が及ぼす光学特性への影響

○北村 篤志¹ (1. 九州産業大学)

◆ 日本語

[[PB]-3am-67]

リニア構造を持つポリマーの分子間相互作用が与える影響確認及び物性の検討

○チェ ジェヨン¹、チェ ミンギ^{1,2}、チェ ソンフン¹、キム ユンホ¹、ウォン ジョンチャン¹ (1. 韓国化学研究院、2. 漢陽大学校)

◆ 日本語

[[PB]-3am-68]

側鎖にキラルアミド構造を有するポリ(ジフェニルアセチレン)誘導体のキロプティカル特性への光照射の影響

○黒石 直愛¹、西川 裕基²、廣瀬 大祐³、前田 勝浩^{3,4} (1. 金沢大理工、2. 金沢大院新学術、3. 金沢大院自然、4. 金沢大WPI-NanoLSI)

◆ 日本語

[[PB]-3am-69]

芳香族ポリマーにおける重水素化が及ぼす吸水特性への影響

○藤島 千尋¹、平山 智之¹ (1. 九州産業大学大学院)

◆ 日本語

[[PB]-3am-70]

芳香族ポリイミドにおける含有カルボニル基が及ぼす線膨張係数への影響

○平島 大地¹、平山 智之¹ (1. 九州産業大学大学院)

◆ 英語

[[PB]-3am-71]

Star-shaped polymers with metal-organic polyhedral core and their rheological properties

○Xiangmei Xiang^{1,2}, Zaoming Wang², Po-chun Han², Masataka Yamashita¹, Kenji Urayama¹, Shang-wei Lin, Shuhei Furukawa^{1,2} (1. Grad School of Eng., Kyoto Univ., 2. iCeMS, Kyoto Univ.)

◆ 日本語

[[PB]-3am-72]

ベンゾアート骨格中心をもつスペーサを有する側鎖型高分子液晶の熱的性質

○田中 聡¹、山下 世輝¹、那谷 雅則²、氏家 誠司² (1. 大分大院・工、2. 大分大・理工)

◆ 日本語

[[PB]-3am-73]

脂肪族二官能エポキシを用いた感光性樹脂の硬化条件における反応性と耐熱性への影響

○田中 康暉¹、平山 智之¹ (1. 九州産業大学)

◆ 日本語

[[PB]-3am-74]

正孔輸送材料への応用を目指した非連続的な共役系ポリマーの合成

○宮武 廣鳳¹、郭 昊軒¹、青田 浩幸¹ (1. 関西大化学生命工)

◆ 日本語

[[PB]-3am-75]

ナフタレンジイミド部位を有するポリシロキサンとドナー分子による複合膜の作製と力学特性評価

○升 喜幸¹、雨森 翔悟^{2,3}、重田 泰宏^{2,3}、栗原 拓也²、井田 朋智²、水野 元博^{2,3} (1. 金沢大学理工、2. 金沢大学院自然、3. 金沢大学ナノマテリアル研究所)

◆ 日本語

[[PB]-3am-76]

側鎖にアミノホスホニウム構造を有するポリ(フェニルアセチレン)誘導体へのらせん誘起

○中野 翔太¹、西川 裕基²、廣瀬 大祐³、前田 勝浩^{3,4} (1. 金沢大理工、2. 金沢大院新学術、3. 金沢大院自然、4. 金沢大WPI-NanoLSI)

◆ 日本語

[[PB]-3am-77]

金属配位子と親水性基を有する逆加硫ポリマーの合成と金属吸着挙動

○宗 悟志¹、吉田 嘉晃^{1,2} (1. 九工大院工、2. 九工大グリーンマテリアル研セ)

◆ 日本語

[[PB]-3am-78]

感光性エポキシ樹脂における線膨張係数の架橋構造依存性に関する研究

○井上 涼介¹、平山 智之¹ (1. 九州産業大学)

◆ 日本語

[[PB]-3am-79]

多分岐高分子と直鎖状ジブロック共重合体によるポリイオンコンプレックス会合体の形成

○西村 知也¹ (1. 兵庫県立大学)

◆ 英語

[[PB]-3am-80]

Investigation of the Formulation and Properties of Multi-Stimuli Responsive Smart Hydrogels

○PENG-WEN CHEN¹, MEI-YU YEH¹ (1. Chung Yuan Christian University)

◆ 日本語

[[PB]-3am-81]

光反応性高分子液晶フィルムのマイクロ波を利用したその場反応による分子配向と複屈折率向上

○伊藤 朱里¹、近藤 瑞穂²、丸井 まどか、坂本 雅人³、小野 浩司³、川月 喜弘² (1. 兵庫県大工、2. 兵庫県大院工、3. 長岡技科大院工)

◆ 日本語

[[PB]-3am-82]

光反応とその場反応による非液晶性高分子フィルムの光配向と高複屈折率化

○片山 大悟¹、近藤 瑞穂¹、坂本 盛嗣²、小野 浩司²、川月 喜弘¹ (1. 兵庫県大、2. 長岡技科大院工)

◆ 日本語

[[PB]-3am-83]

側鎖にアミノ酸を有する高分子からなる再成形可能なハイドロゲル

○寺本 未祐¹、西村 慎之介¹、山口 剛、竹中 直巳、古賀 智之¹ (1. 同志社大学)

◆ 日本語

[[PB]-3am-84]

生分解性インジェクタブルポリマーの分子形態とゲル化濃度との相関関係

○今井 博之¹、杉島 夏海¹、正田 湧希¹、村瀬 敦郎²、大矢 裕一^{1,3} (1. 関西大化学生命工、2. 関西大ORDIST、3. 関西大KUMP-RC)

◆ 日本語

[[PB]-3am-85]

歯槽骨再生を意図した β -リン酸三カルシウム分散インジェクタブルポリマー製剤の開発

○徳岡 桃香¹、大場 誠悟²、柴田 陽²、菅森 泰隆²、小島 啓二郎²、高田 亜理菜²、河上 綾花¹、村瀬 敦郎³、大矢 裕一^{1,4} (1. 関西大化学生命工、2. 昭和大歯、3. 関西大ORDIST、4. 関西大KUMP-RC)

◆ 日本語

[[PB]-3am-86]

血液成分との混合により共有結合架橋を形成する温度応答型生分解性インジェクタブルポリマーの開発

○後藤 洋海¹、宮地 佑季¹、村瀬 敦郎²、大矢 裕一^{1,3} (1. 関西大化学生命工、2. 関西大ORDIST、3. 関西大KUMP-RC)

◆ 日本語

[[PB]-3am-87]

チミン含有両親媒性ブロック共重合体を用いた高分子ミセルの調製とATP応答挙動

○蓬萊 瑠将¹、宮田 隆志^{1,2}、河村 暁文^{1,2} (1. 関西大化学生命工、2. 関西大学ORDIST)

◆ 日本語

[[PB]-3am-88]

静電相互作用によるユニマーミセルの作製

○久富 滉月¹ (1. 兵庫県立大学)

◆ 日本語

[[PB]-3am-89]

心膜を介した薬物送達を意図した生分解性ポリイオンコンプレックス膜の形成

○堀口 陽菜¹、藤田 大和¹、村瀬 敦郎²、大矢 裕一^{1,3} (1. 関西大化学生命工、2. 関西大ORDIST、3. 関西大KUMP-RC)

◆ 日本語

[[PB]-3am-90]

ポリチタノキサンを基盤とする有機-無機ハイブリッド材料の開発とフォトクロミズム特性

○横山 礼治¹、吉田 嘉晃^{1,2} (1. 九工大院工、2. 九工大グリーンマテリアル研セ)

◆ 日本語

[[PB]-3am-91]

四塩化テルルと環状エーテル類との開環付加反応を用いた含テルルポリマーの合成とそれらのレジスト材料への応用

○田口 綾祐¹、工藤 宏人¹ (1. 関大院理工)

◆ 英語

[[PB]-3am-92]

多脂環構造酸二無水物CpODAを用いた無色透明ポリイミドの合成と特性

○佐藤 匠哉¹、菊地 康昭¹、松本 利彦² (1. 八戸工業高等専門学校、2. 東京工芸大学)

◆ 日本語

[[PB]-3am-93]

易解体性接着剤に適用可能なオキシエチレン基を有するネットワークポリジチオウレタンの開発

○渡邊 ほのか¹、吉田 嘉晃^{1,2,3} (1. 九工大院工、2. 九工大グリーンマテリアル研セ、3. JST さきがけ)

◆ 日本語

[[PB]-3am-94]

カチオン性微粒子のpH応答挙動

○通正 こころ¹ (1. 兵庫県立大学)

◆ 日本語

[[PB]-3am-95]

ヒドロゲル粒子による分子認識を利用したペプチドの取り込みと pK_a 調整に基づく人工アシル化触媒

○辻 爽太郎¹、永井 薫子¹、小野 利和^{1,3}、鳶越 恒²、星野 友^{1,3} (1. 九大院工、2. 九大工、3. 九大CMS)

◆ 日本語

[[PB]-3am-96]

新規高分子が作る銅錯体の触媒活性評価と細胞毒性評価

○王 天誠¹、大澤 重仁¹ (1. 東洋大学)

◆ 日本語

[[PB]-3am-97]

規則的な構造を有する直鎖状ポリアミンを用いたシリカ作成

○松木園 裕之¹ (1. 九州大学)

◆ 日本語

[[PB]-3am-98]

ペプチド分子集合体の誘電特性の評価

植田 佑希¹、○宇治 広隆¹ (1. 奈良教育大学)

◆ 日本語

[[PB]-3am-99]

骨吸収を抑制するエストロゲン担持ポリリン酸ジエステルの構造最適化

○高井 清子¹、奥野 陽太^{2,3}、岩崎 泰彦^{2,3} (1. 関西大院理工、2. 関西大化学生命工、3. 関西大ORDIST)

トリプトファン由来側鎖を有する新規光学活性熱応答性高分子の合成とそれを用いた分子認識

(近畿大院総理工) ○森口 真行・石船 学

Synthesis of novel optically active thermoresponsive polymers having tryptophan derived side chains and the molecular recognition by using the resulting polymers (*Graduate School of Science and Engineering, Kindai University*)○Masayuki Moriguchi, Manabu Ishifune

We have been studying enantioselective recognition in water using thermoresponsive polymers incorporating fluorescent and optically active moieties. In this study, we synthesized new polymers by RAFT polymerization of *N*-acryloyl-(*S*)-tryptophan and *N*-Boc-*O*-acryloyl-(*S*)-tryptophanol, which have fluorescent and optically active properties, and *N*-isopropylacrylamide, which provides thermoresponsive properties. LCST, UV-vis, and fluorescence spectra of the resulting polymers were measured. Additionally, changes in LCST and fluorescence properties in the presence of amino acids were also observed.

Keywords : Thermoresponsive polymer; Fluorescence; Molecular recognition

当研究室では、熱応答性高分子に蛍光部位および光学活性部位を導入し、水中における分子認識への利用を検討している¹⁾。本研究では、光学活性部位および蛍光部位を同一分子中で有する Tryptophan および Tryptophanol から新たなモノマーを合成し、*N*-isopropylacrylamide(NIPAAm)と RAFT 重合してランダム共重合体を合成した。Tryptophan 由来モノマーと NIPAAm から合成した Copolymer 1 (Figure 1)は蛍光部位とカルボキシ基を有し、Tryptophanol 由来モノマーと NIPAAm から合成した Copolymer 2 (Figure 2)は蛍光部位とアミノ基を有する。得られたポリマーの下部臨界共温度(LCST)、UV-vis スペクトル、蛍光スペクトルの測定を行った。Copolymer 1 および 2 の水溶液に、L-Phenylalanine および D-Phenylalanine を添加した結果、Copolymer 2 では LCST に DL 差が確認されなかったが、Copolymer 1 に L 体を添加した場合に LCST が高温側へシフトし、蛍光スペクトルでは L 体添加時に D 体よりも大きい消光現象が確認された (Figure 3)。L-Phenylalanine と Copolymer 1 の間に水素結合等の特定の相互作用が働いていることが示唆される。また pH 応答性に関する結果も合わせて報告する。

1) 城戸 克規ら, 日本化学会第 97 春季年会講演予稿集, **2A3-30** (2017).

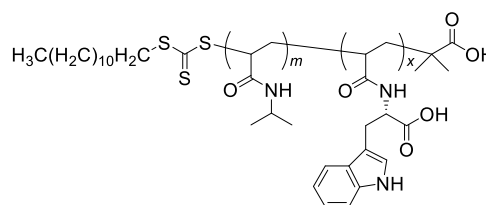


Figure 1. Structure of copolymer 1

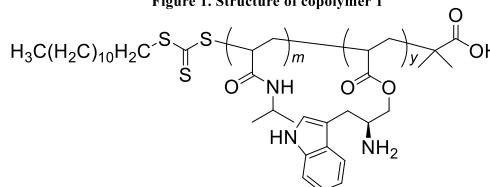


Figure 2. Structure of copolymer 2

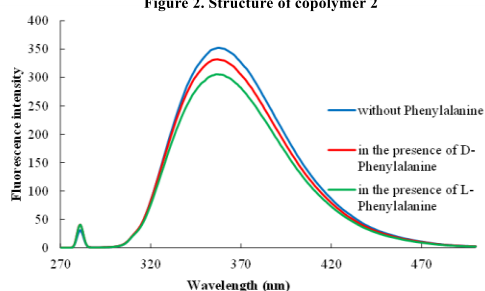


Figure 3. Fluorescence characteristics of aqueous solution of copolymer 1 in the presence of phenylalanine

光学活性ヒスチノール側鎖を有する熱応答性高分子の合成とその触媒能

(近畿大院総理工) ○金岡 良拓・石船 学

Synthesis of thermoresponsive polymers having optically active histidinol side chains and their catalytic activity (*Graduate School of Science and Engineering, Kindai University*) ○Ryotaku Kanaoka, Manabu Ishihune

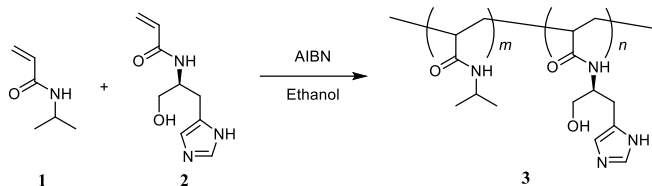
In our laboratory, we have been investigating the introduction of functional moieties into thermoresponsive polymers to use for asymmetric recognition in water and synthetic organic reactions in aqueous media. In this study, we have synthesized Poly(*N*-acryloyl-(*S*)-histidinol-*co*-NIPAAm) by random copolymerization of *N*-acryloyl-(*S*)-histidinol, which provides a proton donor/acceptor moiety and optical activity, with NIPAAm, which provides thermoresponsive properties. The thermoresponsive properties of the obtained copolymers were confirmed by UV-Vis spectroscopy. The hydrolysis reaction of esters was also performed using the obtained copolymers as catalysts, and the catalytic ability of the copolymers was evaluated.

Keywords : thermoresponsive polymer; lower critical solution temperature; optical activity; histidine

当研究室では、熱応答性高分子に機能性部位を導入し、水中での不斉認識への利用や水溶媒中での有機合成反応への応用を検討している¹⁾。本研究では、機能性部位として、酵素系でし

ばしば特徴的な触媒中心となる Histidine 残基由来の N-H を有する Imidazolyl 基と、プロトン源となる hydroxy 基を導入し、LCST 以上で形成される高分子疎水場内でのエステル加水分解を検討した。まず光学活性部位および酸・塩基点を提供するモノマーとして *N*-acryloyl-(*S*)-histidinol を合成した。続いて、NIPAAm と共重合させることにより Poly(*N*-acryloyl-(*S*)-histidinol-*co*-NIPAAm) を合成した(Scheme)。得られたブロック共重合体は分子量が 17800、モノマーユニット比が $m:n=87:13$ で熱応答性を示し、LCST は 33°C であることが確認された。続いて、*p*-nitrophenyl acetate をモデル基質に加水分解触媒活性を確認したところ、加水分解反応が進行し、LCST 以上において反応の促進効果が確認された(Figure)。現在、不斉点を有するモデル基質を用いて加水分解反応を行い、立体選択性および触媒能の評価を検討している。

1) Uemukai, T.; Ishifune, M. *J. Apply. Polym. Sci.* **2013**, *129*, 2554-2560.



Scheme

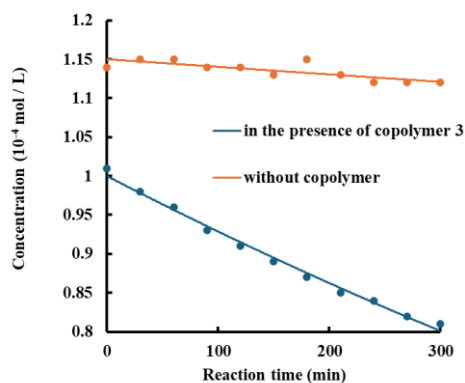


Figure. Hydrolysis of *p*-nitrophenyl acetate catalyzed by copolymer 3.

Influence of additives on the hydrothermal dechlorination of PVC

(¹*Research and Development Center, Hosei University*, ²*Department of Economics, Hosei University*) Douglas Hungwe,¹ Satomi Hosokawa,¹ Yuki Yamasaki²

Keywords: Hydrothermal dechlorination; Catalysis; Heat Stabilizer; Plasticizers

Polyvinyl chloride (PVC) is a versatile plastic often formulated with various additives, including heat stabilizers, plasticizers, fillers, chlorinated paraffins, and other compounds.¹ While these additives serve essential functions during the service life of PVC, they also significantly influence the hydrothermal dechlorination process, a phenomenon that remains not fully understood.

This study systematically investigates the effects of these additives, employing simplified formulations to isolate their individual contributions. The findings reveal that some additives accelerate dechlorination, while others hinder it by introducing mass transfer resistance. The interplay between these additives and their interaction with particle size are also explored. The investigation focuses on changes in kinetic behavior, described using either first-order reaction models or the shrinking core model. The results highlight the challenges in improving hydroxyl nucleophilic substitution beyond 30% under non-catalytic hydrothermal conditions², providing insights into the limitations of current approaches.

- 1) D. Hungwe, S. Hosokawa, H. Xu, L. Ding, Y. Yamasaki, *Chem. Eng. Rev.* **2024**, 498, 155360. 2) J. Fonseca, G. Grause, T. Kameda, T. Yoshioka *Polym Degrad Stab* **2015**, 117, 8–15.

AZADO 側鎖を有する新規光学活性熱応答性高分子の合成とその酸化能

(近畿大院総理工) ○丸田 昂大・石船 学

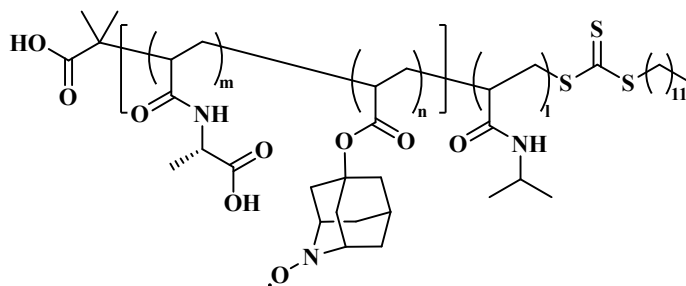
Synthesis and oxidation reactivity of novel optically active thermoresponsive polymers having AZADO side chains (Graduate School of Science and Engineering, Kindai University)
○Kodai Maruta, Manabu Ishifune

We have recently introduced optically active sites and redox center onto the thermoresponsive polymer having lower critical solution temperature, and investigated their ability of oxidation. In this study, we have tried to synthesize a block copolymer consisting of a polymer chain consisting of *N*-acryloyl-(*S*)-alanine as an optically active site and AZADO side chain as an oxidation active site with an *N*-isopropylacrylamide chain. AZADO has nitroxyl radical and is usually used as an oxidant in $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$. The polymers obtained in this study are expected to be used as oxidants that can be used in water solvents due to their thermoresponsive properties. We confirmed the thermoresponsivity and aggregation behavior of the obtained copolymer, and also observed its oxidizing ability.

Keywords : Thermoresponsive polymer; Redox center; AZADO

当研究室では、下部臨界共溶温度を有する熱応答性高分子に光学活性部位および酸化活性部位を導入することによって、水中での立体選択的な酸化反応の検討をしている¹⁾。本研究では、RAFT 重合法を用いて光学活性部位として *N*-Acryloyl-(*S*)-alanine、酸化活性部位として 2-Azaadamantane-*N*-oxyl (AZADO) 側鎖を有する高分子と *N*-isopropylacrylamide 鎖からなるブロック共重合の合成を試みた (Figure)。2-Azaadamantane-*N*-oxyl (AZADO) は安定な有機ニトロキシラジカルを持つ化合物として知られており、酸化試薬として働くことができるため、様々な条件下での酸化反応に利用されている。AZADO は、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 混合溶媒系で使用されることが多いが、本研究により得られる高分子は熱応答性を利用することによって水系で利用可能な酸化剤として使用できることが期待される。

共重合体の合成および共重合体の熱応答性と凝集挙動を確認し、酸化能についても観察を行う。



Figure

- 1) Uemukai, T.; Hioki, T.; Ishifune, M. *International J. Polym. Sci.*, **2013**, 196145.

交換反応性骨格を有する架橋剤を用いた非可食性バイオベースエポキシ樹脂の作製とその特性

(大阪技術研) 井上 陽太郎

Synthesis and properties of inedible bio-based epoxy resins using hardener with reversible imine groups. (Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology) ○Yohtaro Inoue

Cardanol is an inedible biomass and its chemical structure is a phenol derivative with long-chain alkyl and alkenyl groups. Epoxy groups were introduced after the reaction of cardanol with unsaturated fatty acids. The cardanol derivative was mixed with a hardener with an imine backbone and heated to produce a network polymer. It was found that the network polymers could be regenerated by heat pressing after crushing the resulting network polymers.

Keywords : Cardanol, bio-based material, imine, material recycling

[緒言]カシューナッツ殻を圧搾後、蒸留精製することによりカルダノールは得られる。その化学構造はFig. 1に示すように長鎖アルキル基およびアルケニル基を有するフェノール誘導体である。本研究では、この構造の特徴を活かし、フェノール性水酸基を修飾し、エポキシ基を導入し、可逆反応性骨格を有する硬化剤との反応により、バイオベースエポキシ樹脂を作製し、その特性について検討した。

[結果および考察] カルダノール(東北化工(株)製LB-7250)、長鎖不飽和脂肪酸(オレイン酸、リノール酸、リノレン酸)、と縮合後、エポキシ基を導入し、エポキシ化カルダノール誘導体(EpCarO、EpCarL、EpCarLn)を得た(Fig. 2)。これらのエポキシ化カルダノール誘導体と図3に示す可逆反応性を示すバイオベース硬化剤(BVEMMD)を無溶媒160℃で攪拌し、硬化促進剤(EM)を添加したのち、ポリイミドガイドに反応混合物を流し込み、190℃、5MPa、2時間で反応させ、褐色透明なエポキシ硬化物を得た。得られたエポキシ樹脂はアセトンやTHFには不溶であり、また、¹³C CPMAS NMRから、フェノール性水酸基とエポキシ基間で架橋反応が進行していることを確認した。さらに、エポキシ樹脂を破碎後、190℃、5MPa、2時間反応させることにより、再生することがわかった(Fig. 4)。

[謝辞] 本研究は2024年度池谷科学技術振興財団の助成を受け実施しました。

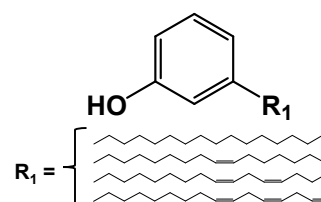


Fig. 1 Structure of Cardanol.

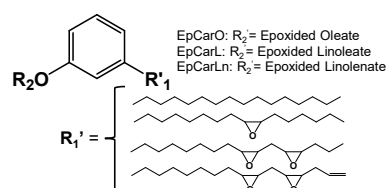


Fig. 2 Structure of Epoxized cardanol derivatives.

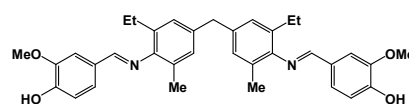


Fig. 3 Structure of BVEMMD.



Fig.4 Photographs of (left) epoxy resin and (right) recycled epoxy resin.

γ-シクロデキストリン超分子構造体のチャンネル空孔を利用したメタクリル酸メチルの立体規則性重合

(阪大院工¹) ○岸 俊輔¹・重光 孟¹・木田 敏之¹

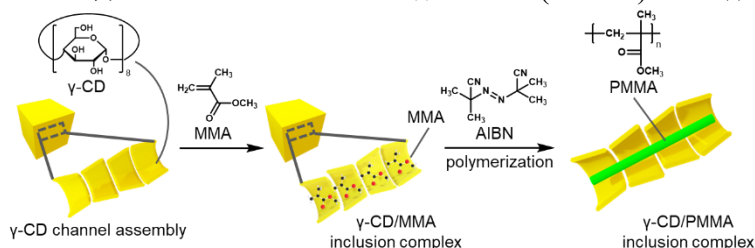
Stereoregular Polymerization of Methyl Methacrylate in the Channel Cavity of Supramolecular γ-Cyclodextrin Structures (¹Graduate School of Engineering, Osaka University) ○Shunsuke Kishi¹, Hajime Shigemitsu¹, Toshiyuki Kida¹

Precision polymer synthesis using nanopore space of porous materials as a reaction field has been actively studied. Cyclodextrin (CD) is known to form various supramolecular structures with channel pores, through hydrogen bonding between hydroxyl groups on the upper and lower rims of CD. In this study, we examined the stereoregular polymerization of methyl methacrylate (MMA) using the channel pores of γ-cyclodextrin (γ-CD) supramolecular structures. γ-CD supramolecular structures were prepared by drying the precipitate obtained by adding γ-CD aqueous solution to a poor solvent such as acetone. After introducing MMA and then 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) into the channel pores of γ-CD, polymerization was carried out by heating. At the MMA to AIBN ratio of 5:1, the resulting PMMA showed a stereoregularity of $mm:mr:rr = 45:46:9$, demonstrating higher isotacticity compared to bulk polymerization ($mm:mr:rr = 7:34:59$).

Keywords : Cyclodextrin; Channel-type Assembly; Supramolecular Structure; Radical polymerization; Stereoregularity

多孔質材料のナノ細孔空間を反応場として利用した精密高分子合成がこれまで活発に研究されてきた。シクロデキストリン (CD) はその環の上下に存在する水酸基間での水素結合を通じて一直線上に並びチャンネル空孔をもつ種々の超分子構造体を形成することが知られている¹⁾。このチャンネル空孔を重合反応場に用いることで精密高分子合成が期待できる。本研究では、γ-シクロデキストリン (γ-CD) 超分子構造体のチャンネル空孔を利用したメタクリル酸メチル (MMA) の立体規則性制御重合について検討した。

γ-CD 超分子構造体は、γ-CD 水溶液をアセトン等の貧溶媒中に滴下して生じた沈殿を乾燥することにより調製した。γ-CD のチャンネル空孔に MMA、次いで 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を導入後、加熱によって重合を行った。MMA と AIBN の導入比が 5:1 のときに得られたポリメタクリル酸メチル (PMMA) の立体規則性は、 $mm:mr:rr = 45:46:9$ となり、バルク重合で得られた PMMA の $mm:mr:rr = 7:34:59$ と比較してアイソタクシシティが高くなることがわかった。



1) Shigemitsu, H.; Kida, T. *Polym. J.* **2018**, *50*, 541.

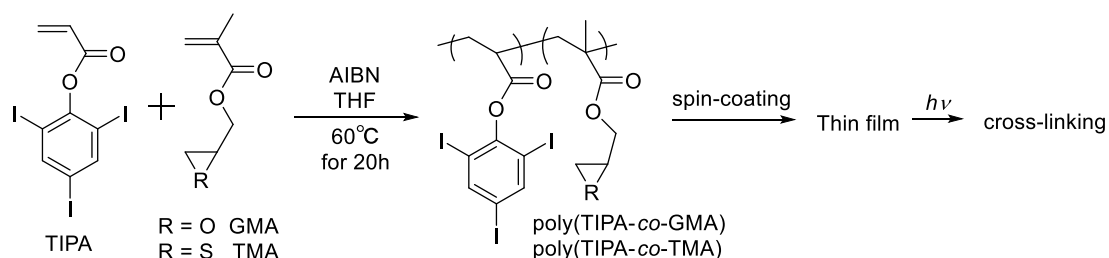
トリヨードフェニル骨格を有する UV 硬化性高屈折率材料の開発

(関西大院理工) ○中島 佑也¹・工藤 宏人¹Development of UV-curable High Refractive Index Material with Triiodophenyl Framework
(¹Grad. Sch. of Sci. and Eng., Kansai Univ., ○Yuya Nakashima,¹ Hiroto Kudo¹)

Advanced optical devices require the development of the polymers with high refractive index and high Abbe number. In this study, the radical polymerization of triiodophenyl acrylate (TIPA) with glycidyl methacrylate (GMA) or thiol methacrylate (TMA) was examined in the presence of AIBN for 20 hours at 60°C in THF, yielding corresponding polymers poly(TIPA-co-GMA) and poly(TIPA-co-TMA) with $M_n=5,410\sim9,340$ ($M_w/M_n=1.54\sim3.67$) in 73~85% yields. The synthesized poly(TIPA-co-GMA) and poly(TIPA-co-TMA) had good solubility, good film forming ability, and high thermal stability. The thin films were prepared by the spin-coating on the silicon wafer from the solution of poly(TIPA-co-GMA) and poly(TIPA-co-TMA) containing diphenyliodonium trifluoromethanesulfonate(DPI-105) as a photo acid generator in THF and their UV curing reaction was performed by the UV exposure tool. As the result the corresponding cured thin films could be obtained in quantitative yields, and their refractive indices value (n) were determined by ellipsometer with $\lambda = 632$ nm to be $n = 1.60\sim1.82$.

Keywords : Polymer Chemistry; High Refractive Index; Radical Polymerization; Epoxy; Thiirane

先端光学デバイスへの応用を目的として、高屈折率、高アッベ数を有するポリマーの開発が求められている。本研究では、トリヨードフェニルアクリレート(TIPA)とグリシジルメタクリレート(GMA)、またはチールメタクリレート(TMA)のラジカル重合を AIBN 存在下、THF 中、60°C、20 時間の条件で行い、 $M_n=5,410\sim9,430$ ($M_w/M_n = 1.54\sim3.67$)の対応するポリマー類 poly(TIPA-co-GMA)、poly(TIPA-co-TMA)を 73~85% の収率で得られた。合成されたポリマーは良好な溶解性、薄膜形成能、高い熱安定性を有していた。これらのポリマーと光酸発生剤であるジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホン酸(DPI-105)を含む THF 溶液をスピコートを用いてシリコンウェハ上に薄膜を調整し、UV 露光機によってこれらの薄膜の UV 硬化反応を行った。その結果対応する硬化薄膜が定量的に得られた。得られた硬化薄膜の屈折率は $\lambda = 632$ nm のエリプソメーターにおいて $n=1.60\sim1.82$ であることが分かった。



1,n-ジイン(n=6,7,8)の Ni 触媒環化付加による環状ポリエンオリゴマーの合成

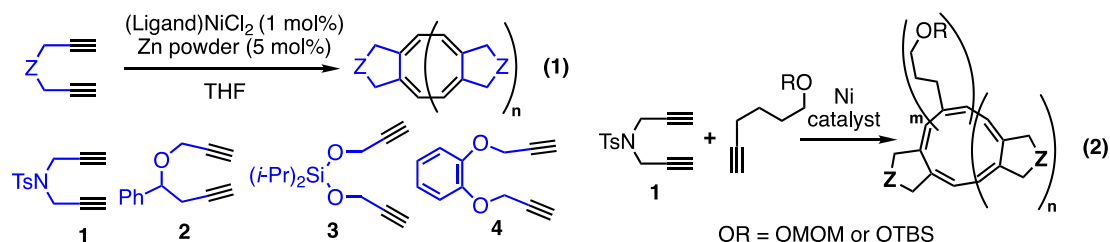
(神奈川大化学生命) ○野澤 亮佑・伊部 公太・岡本 専太郎

Synthesis of cyclic polyene oligomers by Ni-catalyzed cycloaddition of 1,n-diyne (n=6,7,8)
(Faculty of Chemistry and Biochemistry, Kanagawa University) ○Ryosuke Nozawa, Kouta Ibe, Sentaro Okamoto

We have recently reported that the cycloaddition polymerization of 1,6-diynes using Ni catalysts bearing bulky nitrogen ligands affords cyclic polyene oligomers with narrow molecular weight distributions. In this study, for expanding the applicability, we studied the polymerization behavior of 1,n-diynes (n = 7, 8, 9) as monomers, and the possibility of copolymerization of 1,6-diynes with terminal monoalkynes. In the reactions of 1,n-diynes, the corresponding oligomers were obtained from 1,7- and 1,8-diynes, which undergo reactions to form six- and seven-membered rings. However, the reaction of 1,9-diynes, which form a nine-membered ring, was complicated. Meanwhile, in the copolymerization of 1,6-diynes with terminal monoalkynes, it was found that alkynes having a coordinating O atom were good copolymerizable monomers.

Keywords : Ni catalyst; Cycloaddition Polymerization; Cyclic Polyene; Copolymerization

我々は、嵩高い窒素配位子をもつ Ni 触媒による 1,6-ジインの環化付加重合によって狭い分子量分布をもつ環状ポリエンオリゴマーが得られることを報告している(式1)。¹本研究ではこの反応の適用性を拡張する目的で 1,n-ジイン(n = 7, 8, 9)をモノマーとする重合反応の反応挙動、および 1,6-ジインと末端モノアルキンの共重合の可能性について検討した。1,n-ジインの反応では、5 員環を形成しながら重合が進行する 1,6-ジイン (1 など)に加えて、6 員環および 7 員環形成反応が進行する 1,7-ジイン 2 および 1,8-ジイン 3 では対応するオリゴマーが得られたが、9 員環形成型の 1,9-ジイン 4 での反応は複雑となった。一方、1,6-ジインと末端モノアルキンの共重合では、配位性 O 原子を有するアルキンが良好な共重合性モノマーであることがわかった(式2)。



References (1) Y. Okabe, T. Yamada, S. Okamoto, *Polymer Chemistry*, **2022**, 13, 6075-6172.

トリメチレンカルボナートとラクトンの開環共重合

(東農工大院工) ○竹内 碧・中野 幸司

Ring-opening Polymerization of Trimethylene Carbonate and Lactones (*Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology*) ○Aoi Takeuchi, Koji Nakano

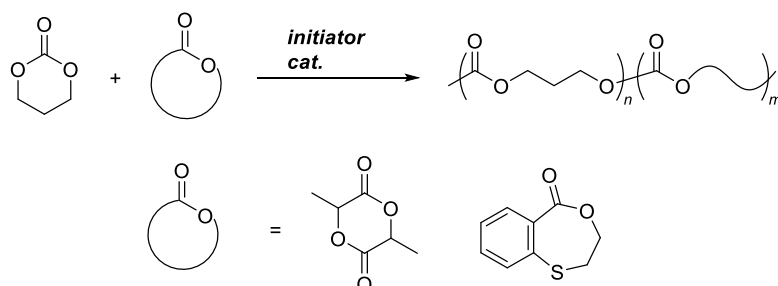
Poly(trimethylene carbonate) (PTMC), which can be obtained by the ring-opening polymerization of trimethylene carbonate (TMC), exhibits excellent biodegradability and biocompatibility. Since its thermal degradation proceeds mainly via the unzipping reaction to give the TMC monomer, it is a promising candidate for chemically recyclable polymer materials.^{1,2)} However, its low mechanical strength and glass transition temperature limit its application as polymer materials. In this study, we investigated the copolymerization of TMC with lactones to develop novel polymer materials with improved thermal and mechanical properties.

Lactide and benzo-thia-caprolactone were found to be copolymerized with TMC, giving the corresponding random copolymers. The obtained copolymers can be decomposed back to the monomers by thermal treatment. The mechanical properties were successfully controlled by changing the feed ratio of each monomer.

Keywords : *Aliphatic Polycarbonate; Ring-Opening Polymerization; Trimethylene Carbonate; Lactone*

トリメチレンカルボナート (TMC) の開環重合によって得られるポリトリメチレンカルボナート (PTMC) は、生分解性や生体適合性に優れ、熱分解によってモノマーに戻る性質を有することから、ケミカルリサイクル性を有する材料の開発が研究されている。一方で PTMC は機械的強度やガラス転移温度が低く、物性改変が必須とされている。本研究では、熱的特性および機械的特性を向上させた新規ポリマー材料の開発を目指し、TMC とラクトン類との共重合をおこない、得られたポリマーの物性を調査した。

ラクチドやベンゾチアカプロラク톤をコモノマーとして TMC との共重合をおこなったところ、対応するランダム共重合体が生成した。得られた共重合体は熱分解によってモノマーに戻るケミカルリサイクル性を有しており、モノマーの仕込み比を変化させることで、得られる共重合体の機械的特性を制御することにも成功した。



(1) Fukushima, K. *Biomater. Sci.* **2016**, 4, 9-11. (2) Marquez, Y.; Franco, L.; Puiggali, J. *Thermochimica Acta* **2012**, 550, 65-66

バイオマス由来ジオールを原料とする非イソシアネートポリウレタンの合成

(神戸大学理¹・AGC株式会社²) ○宮嶋 義規¹・竹之下 実結¹・鈴木 千登志²・岡添 隆²・津田 明彦¹)

Synthesis of non-isocyanate polyurethanes from bio-derived diols

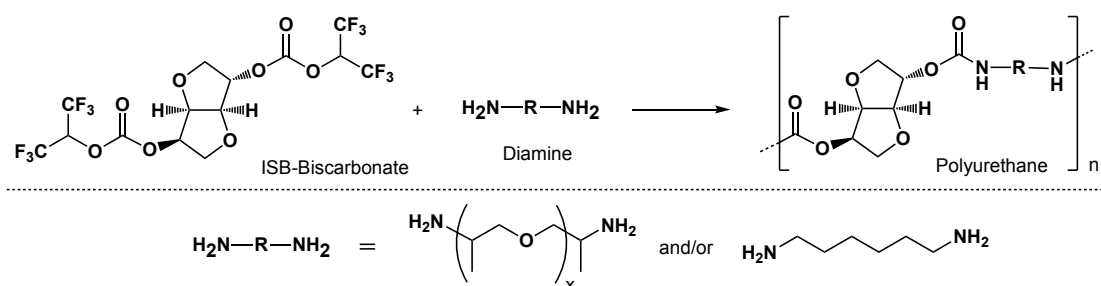
(¹Kobe University, ²AGC Inc.) ○Yoshiki Miyajima,¹ Miyu Takenoshita,¹ Chitoshi Suzuki,² Takashi Okazoe,² Akihiko Tsuda¹

Some diols derived from biomass origin raw materials, having a rigid heterocyclic structure, attract attention as raw materials for functional polymers. On the other hand, isocyanates, a raw material for polyurethanes, are toxic and their regulations are being tightened worldwide. In this study, a non-isocyanate polyurethane synthesis method developed by our group was applied to synthesize novel functional polyurethanes with biomass-derived diols.¹⁾

In this study, we have achieved synthesis of colorless transparent polyurethane films by polycondensation of biomass-derived isosorbide (ISB) or isomannide (IMN) fluoroalkyl biscarbonate with a mixture of polyether diamine and alkyl diamine in variable ratios.

Keywords: Non-isocyanate polyurethane; Biomass-derived raw material; Isosorbide; Isomannide; Fluoroalkyl carbonate

バイオマス原料から誘導されるジオールには強固な複素環構造を持つものがあり、機能性ポリマーの原料として注目されている。一方、ポリウレタンの原料であるイソシアネートは毒性が高く、世界で規制が強化されつつある。本研究では、当グループが開発した非イソシアネートポリウレタン合成法を用いて¹⁾、バイオマス由来ジオールを原料とする新規機能性ポリウレタンを合成した。



バイオマス由来ジオールのイソソルビド(ISB)およびイソマンニド(IMN)を原料としたフッ素化アルキルビスカーボネートを、様々な混合比のポリエーテルジアミンとアルキルジアミンと重縮合させて、無色透明のポリウレタンフィルムを合成した。

1) S. Hosokawa, A. Nagao, Y. Hashimoto, A. Matsune, T. Okazoe, C. Suzuki, H. Wada, T. Kakiuchi, A. Tsuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2023**, 96, 663–670.

直接的アリール化重縮合によるキラル側鎖を有するチエノピロールジオン含有高分子の合成と特性評価

(筑波大学数理工学¹) ○鈴木 菜緒¹・胡 紫薇¹・神原 貴樹¹・桑原 純平¹

Synthesis of chiral thienopyrroldione-based polymers by direct arylation polycondensation and their characterization (¹University of Tsukuba) ○Nao Suzuki,¹ Ziwei Hu,¹ Takaki Kanbara,¹ Junpei Kuwabara¹

Circular polarization has spiral oscillations of the electromagnetic field. Circularly polarized light can be produced from linearly polarized light, but this method may cause significant energy loss. Therefore, there is a need to develop asymmetric light-emitting materials that produce circularly polarized light efficiently^[1]. Conjugated polymers with chiral side chains have been reported to exhibit excellent circularly polarized emission and absorption due to helical structure formation in the main chain^{[2][3]}. In this study, thienopyrroldione (TPD) with a chiral side chains was synthesized using chiral amine as a chiral source. The synthesized TPDs were used to synthesize chiral conjugated polymers by direct arylation polycondensation. In chloroform/1-butanol solutions of the synthesized polymers, circular dichroism increased by raising the poor solvent ratio. The enhanced circular dichroism is considered to result from aggregation induced by the addition of the poor solvent, 1-butanol.

Keywords : conjugated polymer; direct arylation; chiral polymer; circular dichroism

円偏光は、電磁場の振動がらせん状になる偏光である。円偏光を直線偏光から作り出す例があるが、エネルギー損失が大きい。したがって、直接円偏光を生成する不斉発光材料の開発が求められている^[1]。また、側鎖にキラリティーを持つ共役高分子が、主鎖のらせん構造形成により優れた円偏光の発光、吸収を示す例が報告されている^{[2][3]}。本研究では、まず、キラルアミンを原料としてキラル側鎖を有するチエノピロールジオン (TPD) の合成を行った。次に、合成した TPD の直接的アリール化重縮合によってキラルな共役高分子の合成を行った。キラルソースとしてキラルアミンを用いることにより、簡便に側鎖に R 体, S 体のキラリティーを持つ高分子合成を達成した。合成したポリマーの chloroform/1-butanol 溶液では、貧溶媒の増加に伴って、円二色性の増大が確認された。貧溶媒である 1-butanol の添加によるポリマーの凝集が円二色性の増大に寄与したと考えられる。

- [1] S. Yang, *et al.*, *Coord. Chem. Rev.* **2023**, 485, 215116.
 [2] O. Oki, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 8772–8779.
 [3] P. Leysen, *et al.*, *Macromolecules* **2018**, 51, 3504–3514.

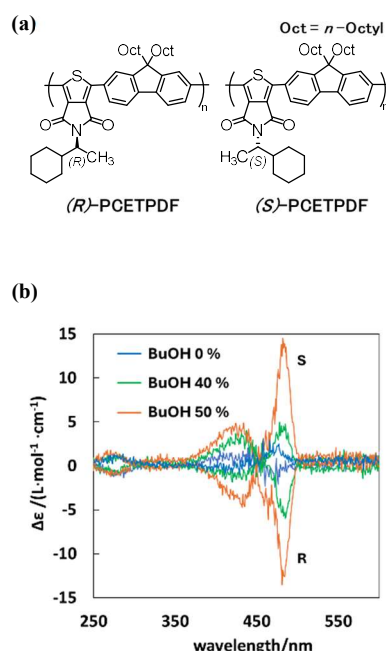


Figure 1. (a) Structure of synthesized polymers, (b) CD spectra of (R)-PCETPDF and (S)-PCETPDF (in CHCl₃/1-butanol, 30 μM)

カルバミン酸チオエステルとチイラン類の挿入反応による構造が制御された星形および花形ポリスルフィドの合成と性質

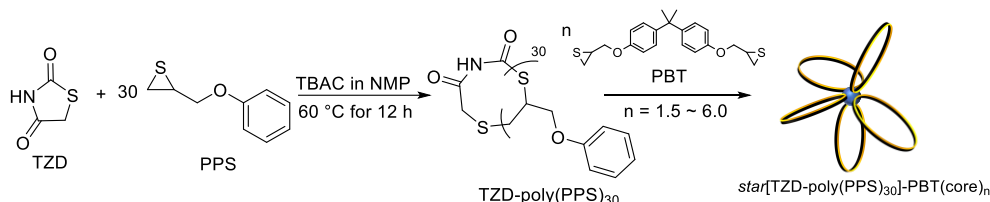
(関西大院理工¹・京大院工²) ○筒井 涼太¹、工藤 宏人¹、領木 研之²

Synthesis and property of well-defined star and flower-shaped polysulfides by insert reaction with thiocarbamate and thiirane (¹Grad. sch. of Sci. and Eng., Kansai Univ., ²Grad. sch. of Eng., Kyoto Univ.) ○Ryota Tsutsui,¹ Hiroto Kudoh,¹ Akiyuki Ryoki²

We have examined the continuous insertion reaction of phenoxypropylene sulfide (PPS) with linear and cyclic carbamic acid thioesters, and well-defined linear and cyclic polysulfides could be obtained. In this study, we examined the synthesis and properties of core-gel-type star-shaped polysulfides using bifunctional dithiirane (PBT) as a cross-linker. At first, we examined the reaction of 2,4-thiazolidinedione (TZD) and PPS with feed ratio of TZD/PPS = 1/30 in NMP at 60 °C using TBAC as a catalyst for 12h. Next, PBT was added to the polymerization solution at various feed ratios of TZD/PPS/PBT = 1/30/1.5 ~ 6.0 at the end of the polymerization phase. As a result, the corresponding soluble polymers with $M_n = 12,110 \sim 26,550$, $M_w/M_n = 1.41 \sim 2.52$ were quantitatively obtained. The structure of the resulting polymer was confirmed by ¹H NMR spectroscopy, and it was found that the obtained polymers had a PBT skeleton in the core. Detailed analysis results of their properties will be reported.

Keywords : Cyclic polymer; Star-shaped polymer; Living polymerization; Insert reaction; Thiirane

当研究室ではこれまでに直鎖状および環状カルバミン酸チオエステルとフェノキシプロピレンスルフィド(PPS)の連続的挿入反応を検討しており、構造が制御された直鎖状および環状ポリスルフィドの合成を達成している^{1),2)}。本研究では、直鎖状および環状カルバミン酸チオエステルと PPS の連続的挿入反応を用いて二官能性ジチイラン(PBT)を架橋剤としたコアゲル型スターポリスルフィドの合成および物性評価を検討した。はじめに 2,4-チアゾリジンジオン(TZD)と PPS の反応を仕込み比 TZD/PPS = 1/30 で、テトラブチルアンモニウムクロリド (TBAC) 存在下、NMP 中、60 °C、12 時間の条件で検討した。次に重合終了期に PBT を様々な仕込み比 TZD/PPS/PBT = 1/30/1.5 ~ 6.0 で添加したところ、数平均分子量 $M_n = 12,110 \sim 26,550$, $M_w/M_n = 1.41 \sim 2.52$ の対応するポリマーが定量的に得られた。得られたポリマーの構造確認を ¹H NMR スペクトルで行ったところ、コアに PBT 骨格を有することが確認された。詳細な解析結果は当日報告する。



1) H.Kudo, et.al., *Macromolecules* **2010**, 43, 9655 – 9659.

2) H.Kudo, et.al., *Macromolecules* **2020**, 53, 4733 – 4740.

半導体光触媒と水によるポリエチレングリコール誘導体の精密な重合後修飾

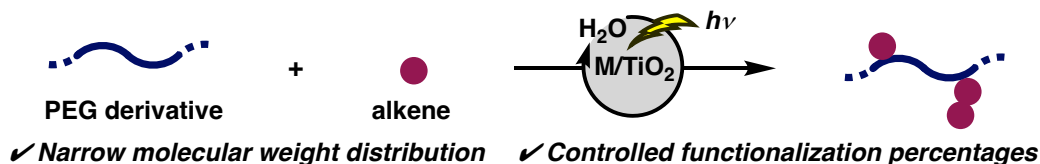
(名大院理¹・名大 IRCCS²・名大院工³) ○稲守 愛乃¹・森 彰吾²・内山 峰人³・上垣 外 正己³・斎藤 進^{1,2}

Precise post-polymerization modification of polyethylene glycol using a semiconductor photocatalyst and water (¹*Grad. Sch. Sci., Nagoya Univ.*, ²*IRCCS, Nagoya Univ.*, ³*Grad. Sch. Eng., Nagoya Univ.*) ○Yoshino Inamori,¹ Shogo Mori,² Mineto Uchiyama,³ Masami Kamigaito,³ Susumu Saito^{1,2}

Post-polymerization functionalization of massively produced commodity polymers has garnered increased attention as an effective approach for providing new functional materials at low cost. It is important for tuning the functions of functionalized polymers to control their molecular weight distribution and functionalization percentage. Our group reported functionalization of C(sp³)-H bonds of water-miscible organic compounds using a metal-loaded titanium dioxide (M/TiO₂) semiconductor photocatalyst and water.¹ In this work, we extended this approach to hydrophilic commodity polymers. As a consequence, PEG derivatives capped at both terminal hydroxyl groups were functionalized using alkenes with narrow molecular weight distributions. Additionally, we achieved precise control of the functionalization percentages by varying the reaction time.

Keywords : Post-polymerization modification; C(sp³)-H bond functionalization; Semiconductor photocatalyst; water; Poly(ethylene glycol) derivative

工業スケールで大量に合成されている汎用高分子の重合後官能基化は、新たな機能性高分子を低コストで提供する方法として注目されている。官能基化された高分子の分子量分布と官能基化率はその機能性に大きく影響を与えるため、分子量分布を維持しつつ官能基化率を制御することが重要である。当研究室ではこれまでに近紫外光照射下で金属担持酸化チタン (M/TiO₂) 半導体光触媒と水を併せ用いる新水性の有機小分子の C(sp³)-H 官能基化法を報告している。¹ 本研究ではこの手法を同じく親水性の汎用高分子である、ポリエチレングリコール (PEG) の精密な重合後官能基化に応用した。そして、末端の水酸基が保護された PEG 誘導体に対しアルケンを作用させることで、元の狭い分子量分布を維持したままアルケン由来の官能基を導入できた。さらに、反応時間を調整することで、狭い分子量分布の維持と精密な官能基化率の制御を両立できた。



1) Mori, S.; Saito, S. *Green Chem.* **2021**, 23, 3575–3580.

ポスト元素変換反応により得られるビスモール部位をもつ π 共役高分子の光化学反応挙動の解明

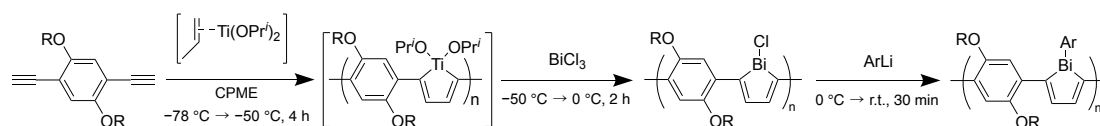
(東京科学大物質理工¹⁾) ○辻村 京佑¹・中野 萌生¹・一二三 遼祐¹・富田 育義¹
 Photochemical Reaction Behaviors of π -Conjugated Polymers Having Bismole Units Obtained by Post-elemental Transformation Process (¹*School of Materials and Chemical Technology, Institute of Science Tokyo*) ○Keisuke Tsujimura,¹ Moeki Nakano,¹ Ryoyu Hifumi,¹ Ikuyoshi Tomita¹

π -Conjugated polymers having element-blocks are expected to serve as new functional polymers that exhibit unique characteristics. We have reported that bismole-containing π -conjugated polymers were prepared by the post-elements-transformation of reactive polymers with titanacycle moieties and the resulting polymers exhibit unique features based on their low-lying LUMO energy levels. Herein, we describe the photochemical reactions of bismoles and π -conjugated polymers having the corresponding units.

Keywords : Element-blocks; Bismole; Photochemical Reaction

π 共役高分子は、興味深い光・電子的特性を発現し、有機光・電子デバイス等への応用が期待されている機能性材料である。さらに、 π 電子系に各種元素ブロックを組み込んだ高分子では、その特徴を反映した新しい光・電子的特性の発現が期待される。

我々はこれまでに、チタナサイクル部位を有する主鎖型反応性高分子のポスト元素変換反応に基づき¹⁾、ビスモール骨格を有する π 共役高分子の合成を行い(**Scheme 1**)、低い LUMO エネルギー準位に基づく機能発現の可能性を報告している。



Scheme 1. Synthesis of π -conjugated polymers having bismole units.

本研究では、ビスモール部位が光照射下において反応を起こすことを明らかにするとともに、これを用いた高分子反応の可能性について検討した。まず、モデル化合物(**1a-c**)の合成を行い、光反応挙動を詳細に検討

した結果、紫外可視吸収スペクトルの変化を伴う構造変化を起こすことが示された(**Figure 1**)。この際、ビスマス上の置換基によって反応挙動に変化が認められることが明らかとなった。本発表では、光反応性を活かしたビスモール誘導体および同骨格を有する π 共役高分子の化学変換の可能性についても検討したので併せて報告する。

- 1) (a) K. Atami, T. Kino, W.-M. Zhou, H. Nishiyama, I. Tomita, *Synth. Met.* **2009**, 159, 949; (b) H. Nishiyama, T. Kino, I. Tomita, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, 33, 545.

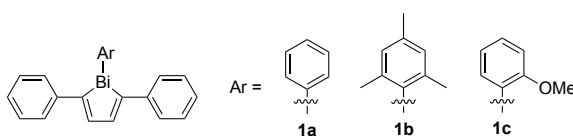


Figure 1. Structure of bismole derivatives.

脂肪族ポリカルボナートを主鎖に有するグラフト共重合体の合成と力学特性の評価

(東農工大院工) ○岡本 一星・渡辺 主税・中野 幸司

Synthesis of Graft Copolymers with Aliphatic Polycarbonates as the Main Chains and Evaluation of Their Mechanical Properties (*Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology*) ○Issei Okamoto, Chikara Watanabe, Koji Nakano

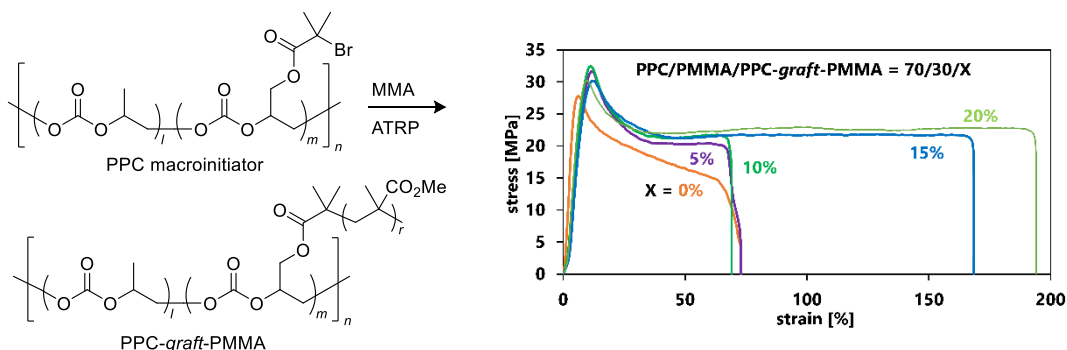
The alternating copolymerization of epoxides with carbon dioxide, which is an abundant carbon source in nature, gives aliphatic polycarbonates (APCs). We have developed APC-containing block copolymers, such as PPC-*block*-PMMA [PPC = poly(propylene carbonate); PMMA = poly(methyl methacrylate)], in order to expand applications of APCs as polymer materials. In this study, we synthesized the graft copolymer with PPC as the main chain and PMMA as the side chain (PPC-*graft*-PMMA) and evaluated their properties.

The graft copolymer PPC-*graft*-PMMA was synthesized by atom transfer radical polymerization of MMA with α -haloester-functionalized PPC as a macroinitiator. Addition of PPC-*graft*-PMMA to the PPC/PMMA blend was found to increase the elongation at break of the PPC/PMMA blend, indicating that the graft copolymer works as a compatibilizers.

Keywords : Aliphatic Polycarbonate; Poly(propylene carbonate); Graft Copolymer; Atom Transfer Radical Polymerization

自然界に豊富に存在する炭素源である二酸化炭素とエポキシドの交互共重合によって脂肪族ポリカルボナート (APC) が合成できる。我々はこれまでに、APC の材料としての応用可能性を拓げるために、PPC-*block*-PMMA (PPC = ポリプロピレンカルボナート, PMMA = ポリメタクリル酸メチル) など、APC と他のポリマーとのブロック共重合体を開発している^{1,2}。本研究では、PPC を主鎖、PMMA を側鎖とするグラフト共重合体を合成し、その物性評価をおこなった。

グラフト共重合体 PPC-*graft*-PMMA は、 α -ハロエステル基を導入した PPC をマクロ開始剤としたメタクリル酸メチルの原子移動ラジカル重合によって合成した。グラフト共重合体を添加した PPC/PMMA ブレンドでは、添加前に比べて破断伸びが向上しており、グラフト共重合体が相容化剤として機能したことが示唆された。



(1) Mizuno Y.; Nakano, K. *Chem. Lett.* **2018**, 47, 580. (2) Nakabayashi, Y.; Nakano, K. *Polym. J.* **2021**, 53, 203.

Synthesis and Applications of 1,3-Butadiene Derivatives and π -Conjugated Polymers Having Element-blocks by Reactions of Reactive Precursors

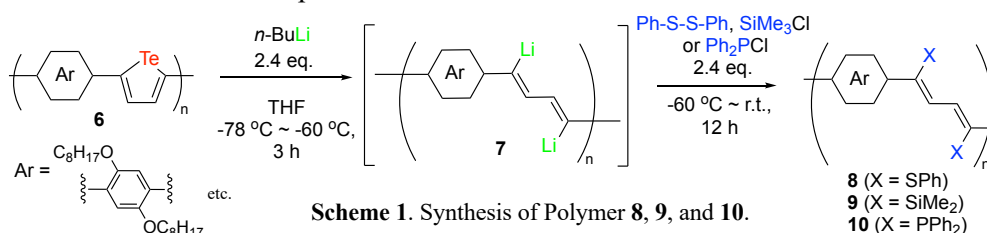
(¹ School of Materials and Chemical Technology, Institute of Science Tokyo)

○Xinyu Zhang,¹ Ryoyu Hifumi,¹ Ikuyoshi Tomita¹

Keywords: Polymer Reactions; 1,3-Dienes; π -Conjugated Polymers; Element-Blocks; Functional Polymers

In recent years, element-block-containing π -conjugated polymers have been paid much attention as important functional materials for optoelectronic devices owing to their tunable energy bandgaps. Authors' laboratory has reported that tellurophene-containing π -conjugated polymers are obtainable from the organotitanium polymers.¹⁾ Considering the broad applicability of the Te-Li exchange reaction, the tellurium atom in the tellurophene derivatives can be exchanged to two lithium atoms to produce 1,4-lithio-1,3-butadiene units.²⁾ In the authors' laboratory, the germole-containing π -conjugated polymers were successfully obtained through this synthetic route.³⁾ Herein, the dilithiated units were used as reactive precursors to synthesize 1,3-butadiene derivatives and π -conjugated polymers containing various element-blocks.

The starting material, tellurophene-containing polymers (**6**) were obtained *via* organotitanium-containing reactive polymers that we have reported previously.¹⁾ The lithiated polymers (**7**) which were prepared by the reaction of tellurophene-containing polymers and *n*-butyllithium (2.4 equiv) were subjected to the post-element-transformation. Consequently, π -conjugated polymers having 1,3-butadiene derivatives and various heteroatoms such as sulfur, silicon, and phosphorus (**8**, **9**, and **10**) were obtained by reactions with 1.5 equiv of electrophiles such as diphenyl disulfide, trimethylsilyl chloride, and chlorodiphenylphosphine, respectively (**Scheme 1**). The results on the optical, and electrical properties of the resulting 1,3-butadiene derivatives will also be reported.



- 1) Nishiyama, H.; Zheng, F.; Inagi, S.; Fueno, H.; Tanaka, K.; Tomita, I., *Polymer Chemistry.*, **2020**, *11*, 4693-4698.
- 2) Yamaguchi, S.; Tamao, K., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1998**, *22*, 3693-3702.
- 3) Zheng, F.; Tan, E.; Yanamoto, Y.; Shida, N.; Nishiyama, H.; Inagi, S.; Tomita, I., *NPG Asia Materials.*, **2020**, *12*, 41.

リグノアニソールの鎖延長反応による高分子量誘導体の調製

(県立広島大学院総合学術) ○高橋 拓矢・青柳 充

Preparation of Lignoanisole Derivatives with High Molecular Weights by Chain-Extension Reaction (*Graduate School of Comprehensive Scientific Research, Prefectural University of Hiroshima*) ○Takuya Takahashi, Mitsuru Aoyagi

Native lignins in plant cell walls have never been isolated without random condensations due to reactive structures because of a network structure, and of interpenetrating polymer network with carbohydrates. Through the phase-separation system, linear-typed native lignin derivatives macromolecules (lignoanisole, LA4Me) grafting of 4-methylanisole under room temperature and 1 atm within 60 min with high yields. Since LA4Me shows high solubility and thermal plasticity, applications for thermal plastics have been expected. But weak membranes were obtained because of low molecular weight ($M_n = 4000$). In this study, increase of molecular weight of LA4Me by chain extension reactions using difunctionalized epoxy resin such as Ethylene Glycol Diglycidyl Ether (EGDE) were tried.

POLA4Me was synthesized from poplar wood (*Populus nigra* var. *italica*) through the phase-separation system. Linear-typed native lignin derivative macromolecules with beige appearance were obtained in 80.8% yield with $M_n = 4000$. After chain extensions of POLA4Me using biodegradable EGDE, beige solid was obtained in 92.2% yield with $M_n = 5800$. This derivatives demonstrated good solubility for acetone, THF, pyridine and thermal plasticity (154.3°C , T_g) with high thermal stability.

Keywords : Chain-Extension, Native Lignin, Lignoanisole, Epoxy Resin, Biodegradation

植物細胞壁中の天然リグニンは三次元網目型構造をしており、反応性が高い。また、炭水化物と相互進入網目型複合体を形成していることからランダム縮合なしでの単離が困難である。それに対し相分離系変換システムでは常温常圧、60分で4-methylanisoleと72% H_2SO_4 の二相分離系で、天然リグニンの構造を制御しながら反応、抽出し、炭水化物から分離して直鎖型で熱可塑性のあるリグノアニソール (LA4Me) が定量的に得られる¹⁾。しかし、分子量が小さく成型性、成膜性に乏しいため、二官能性エポキシ樹脂を用いた鎖延長反応を試みた。

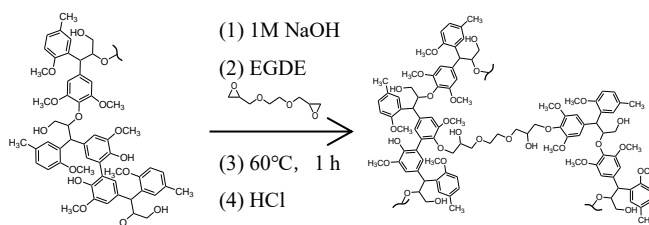


図 1 POLA4Me と EGDE による鎖延長反応

本研究ではより直鎖型のリグニンを有する広葉樹ポプラ (*Populus nigra* var. *italica*) を原料に合成し、リグニンあたり 80.8%の収率で得られた POLA4Me ($M_n = 4000$) を基材として生分解性が期待される Ethylene Glycol Diglycidyl Ether (EGDE) と反応させた。その結果、ペーージュの固体が収率 92.2% / POLA4Me の収率で得られた。この固体はアセトン、THF、ピリジンに可溶であり、高分子化が認められた ($M_n = 5800$)。この固体は 154.3°C で熱分解なく流動したことから直鎖型の構造を維持しており、POLA4Me 主鎖が図 1 のように結合したことで高分子化したと考えられる。

1) M. Funaoka, I. Abe, *Tappi J.*, **72**, 145-149 (1989)

ポリカーボネートにおける POF 材料を志向した カルボニル基が及ぼす光学特性への影響

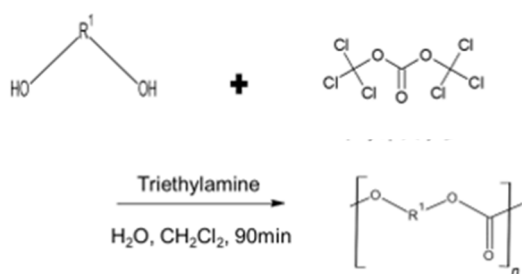
(九産大院工) ○北村篤志・平山智之

Effect of POF material-oriented carbonyl groups on optical properties in polycarbonate
(Graduate School of Engineering, Kyusyu Sangyo University)○Atsushi Kitamura Tomoyuki Hirayama,

In recent years, plastic optical fiber (POF) has attracted focus as a high-speed communication medium. In polymeric materials, attention has been focused on the reduction of C-H in the structure as a measure to reduce loss at 1310 nm, the main wavelength band. The effects of carbonyl (C=O) bonds that exist in the vicinity of this wavelength are required to be studied. Therefore, synthesized polycarbonate carbonyl groups per unit molecular weight (carbonyl equivalent) and evaluated their Optical properties. The results showed that there is a correlation between the carbonyl equivalent of polycarbonate and the optical properties at 1310 nm.

Keywords: Polymeric materials; carbonyl bonds; plastic optical fiber

近年、高度情報化が進み高速通信媒体として、プラスチック光ファイバー（POF）が注目されている。現在の主な通信波長帯である 1310 nm に対するポリマー材料低損失化の施策として、分子構造中 C-H 結合の低減に主眼が置かれているが、同様に、当波長の吸収損失因子として懸念されるカルボニル (C=O) 基が及ぼす光学特性への影響に関する報告は見受けられない。そこで本研究では、カルボニル基による伝搬損失の影響を確認することを目的として、単位構造分子量当たりのカルボニル基数（カルボニル当量）の異なるポリカーボネートを合成し、それらの光学特性を評価した。その結果、ポリカーボネートのカルボニル等量と 1310 nm 光伝搬損失に相関関係を見出したので報告する。



Scheme 1 Polycarbonate Synthesis

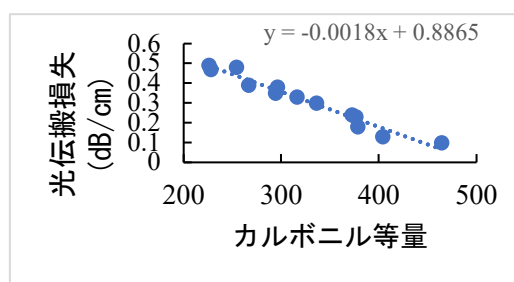


Figure 1 Relationship between carbonyl equivalent

Yoshihiro Tukamoto: Vol. 66,NO.9 (2010) Plastic optical fiber and the characteristics required for automotive POF cables.

リニア構造を持つポリマーの分子間相互作用が与える影響確認及び物性の検討

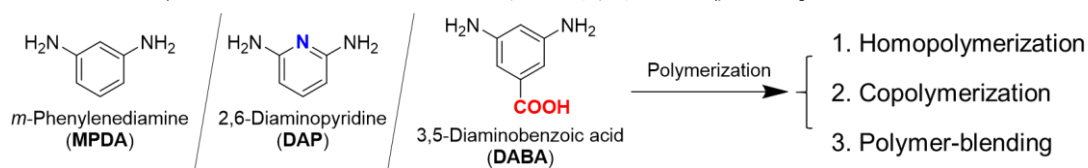
(韓国化学研究院¹・漢陽大学校²) ○チェ ジェヨン¹・チェ ミンギ^{1,2}・チェ ソンフン¹・キム ユンホ¹・ウオン ジョンチャン¹

Confirmation by intermolecular interaction effect in linear polymer structure and examination of physical property (¹*Advanced Functional Polymers Research Center, KRICT*, ²*Department of Chemical Engineering, Hanyang University*) ○Jaeyeong Choi,¹ Min Ki Choi,^{1,2} Seong Hun Choi,¹ Yun Ho Kim,¹ Jong Chan Won¹

Diamine is an important structure applied in various chemical fields, and phenylene diamine is a representative substance of aromatic diamine among many types of diamine. Phenylene diamine is divided into *ortho*-, *meta*- and *para*- depending on the position of the amine, and is applied to synthesis of organic and polymer by such position. Among them, although there are various molecules with a structure similar to *m*-phenylene diamine (MPDA), hetero-aromatic 2,6-diaminopyridine (DAP) and 3,5-diaminobenzoic acid (DABA) are present as the simplest structures and can exhibit the polarity. As a result of investigating the melting points (T_m) of DAP and DABA, it was predicted that DAP and DABA had a T_m of about 119 °C and 235 °C, while MDPA had more stable intermolecular interaction than MDPA. These properties were expected to be expressed even after polymerization of polymers, and their physical properties were compared through homo-polymerization, co-polymerization, and polymer blending.

Keywords : Linear polymer, Polymer blend, Intermolecular interaction, Physical property, Diamine

ジアミンは多様な化学分野で応用される重要な構造で、ジアミンの数多くの種類の中で芳香ジ族ジアミンの代表的な物質としてはフェニレンジアミンがある。フェニレンジアミンはアミンの位置によって、*ortho*-, *meta*-そして *para*-に区分され、このような位置によって、有機および高分子の合成などに応用されている。この中で、*m*-フェニレンジアミン(MPDA)と類似した構造を持つ分子で多様な分子があるが、最も簡単な構造を持ち、極性示すことができる分子構造としてはヘテロ芳香族である 2,6-diaminopyridine(DAP)と COOH を持つ 3,5-diaminobenzoic acid (DABA)が存在する。DAP と DABA の融点を調査した結果、MDPA が約 65 °C であるのに対し、DAP は約 119 °C、DABA は約 235 °C の融点を持つことで、DAP と DABA は MDPA より安定な分子間相互作用を形成していると予想した。このような特性は、高分子を重合した後にも発現できると予想し、単一重合及び共重合、そしてポリマーブレンドイングを通じてそれぞれの物理的特性を比較した。



側鎖にキラルアミド構造を有するポリ(ジフェニルアセチレン)誘導体のキロプティカル特性への光照射の影響

(金沢大理工¹・金沢大院新学術²・金沢大院自然³・金沢大 WPI-NanoLSI⁴) ○黒石 直愛¹・西川 裕基²・廣瀬 大祐³・前田 勝浩^{3,4}

Effect of Photoirradiation on Chiroptical Properties of Poly(diphenylacetylene) Derivatives Bearing Chiral Amide Structure in the Side Chain (¹College of Science and Engineering, Kanazawa University, ²Graduate School of Frontier Science Initiative, Kanazawa University, ³Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, ⁴Nano Life Science Institute (WPI-NanoLSI), Kanazawa University) ○Naoe Kuroishi,¹ Yuki Nishikawa,² Daisuke Hirose,³ Katsuhiro Maeda^{3,4}

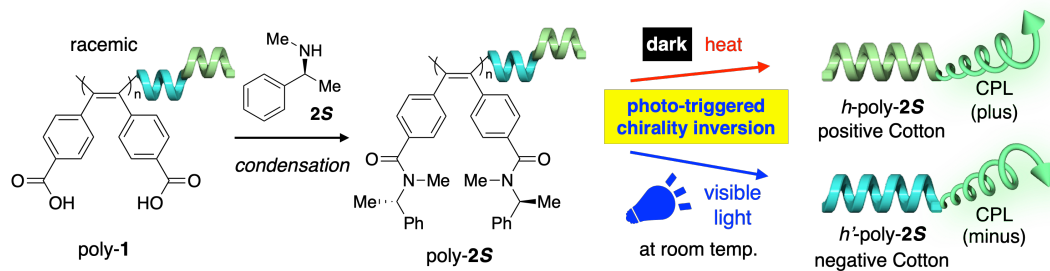
Poly(diphenylacetylene) derivatives (PDPA)s are one of π -conjugated helical polymers and exhibit circularly polarized luminescence (CPL) when they have one-handed helicity.

In this study, we synthesized an optically active PDPA bearing tertiary amide groups (poly-**2S**) by the reaction of a PDPA bearing carboxy pendants (poly-**1**) with an optically active secondary amine (**2S**) and investigated its chiroptical properties. Poly-**2S** exhibited positive Cotton effects in the absorption region of the polyene backbone upon thermal annealing in solution due to the formation of a preferred-handed helical structure (*h*-poly-**2S**). Interestingly, we found that poly-**2S** exhibited negative Cotton effects at room temperature upon photoirradiation (*h'*-poly-**2S**), whose signs were opposite to those of *h*-poly-**2S**. *h*-Poly-**2S** and *h'*-poly-**2S** also exhibited opposite CPL emission with positive and negative signs, respectively.

Keywords : Poly(diphenylacetylene), Helical Polymer, Photoirradiation, Helicity Induction, Chirality Inversion

ポリ(ジフェニルアセチレン)誘導体(PDPAs)は、 π 共役らせん高分子の一つであり、一方向巻きのらせん構造を有する場合には、円偏光発光(CPL)を示す。

本研究では、側鎖にカルボキシ基を有するPDPA誘導体(poly-**1**)と光学活性2級アミン(**2S**)の縮合によって、3級アミド構造を有する光学活性なPDPA(poly-**2S**)を合成し、そのキロプティカル特性を調べた。Poly-**2S**を溶液中で加熱すると、一方向巻きのらせん構造の形成に由来する正のコットン効果をポリエン主鎖の吸収領域に示した(*h*-poly-**2S**)。興味深いことに、同じpoly-**2S**の溶液に室温で可視光を照射したところ、*h*-poly-**2S**とは逆符号の負のコットン効果が発現した(*h'*-poly-**2S**)。また、*h*-poly-**2S**と*h'*-poly-**2S**は、それぞれ正および負の逆符号のCPL発光を示した。



芳香族ポリマーにおける重水素化が及ぼす吸水特性への影響

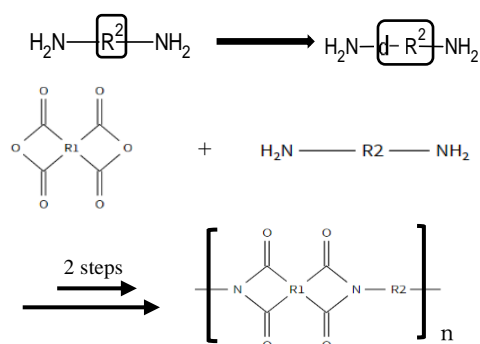
(九産大院工) ○藤島千尋・平山智之

The effect of deuteration on the water absorption properties of aromatic polymers
(Graduate School of Engineering, Kyusyu Sangyo University)○Chihiro Fujishima,
Tomoyuki Hirayama

Aromatic polymers are widely used in electrical material applications due to their excellent heat resistance. The introduction of polar functional groups, such as carbonyl groups, is a key design approach to impart heat resistance. However, due to polarity, the absorption of water tends to increase, leading to the deterioration of electrical properties such as dielectric constant. Therefore, in this study, a novel deuterated aromatic polymer was synthesized, and its effect on water absorption characteristics was investigated. Polymers with different deuteration levels were synthesized, and water absorption tests were conducted. As a result, it was considered that deuteration enhances intermolecular interactions and improves molecular chain density, which leads to a decrease in water absorption.

Keywords : Water absorption, Heat-resistant polymer, Deuteration

芳香族ポリマーは、その優れた耐熱性から電材用途に広く利用されている。耐熱性の付与には、主としてカルボニル基等をはじめとする極性官能基の導入が主な材料設計指針となるが、その極性により吸水性が高くなることから、当該材料は誘電率をはじめとする電気特性に関する環境信頼性の悪化が懸念される。そこで本研究では、新規重水素化芳香族ポリマーを合成し、その吸水特性への影響について検討を行った。その結果、重水素化ポリマーは重水素化していないものと比較して吸水率が低下する傾向が認められた。これは重水素化に伴い、ポリマーの分子密度及び主鎖相互作用が向上したことによる効果と考察される



Scheme 1 Synthesis of Aromatic Polymers

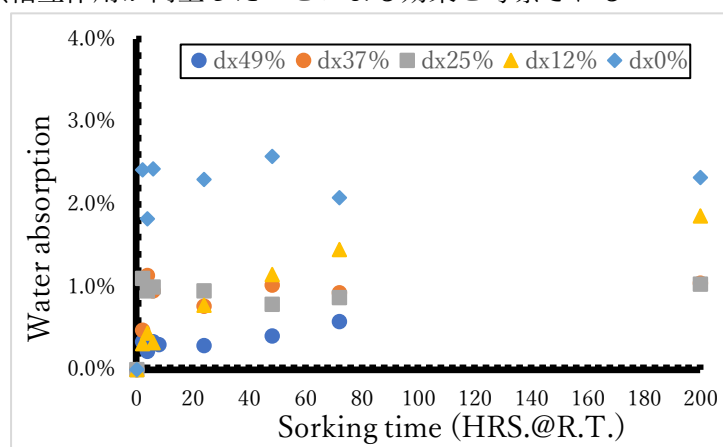


Figure 1 Water absorption rate of polymers with different deuteration levels.

芳香族ポリイミドにおける含有カルボニル基が及ぼす線膨張係数への影響

(九産大院工) ○平島大地・平山智之

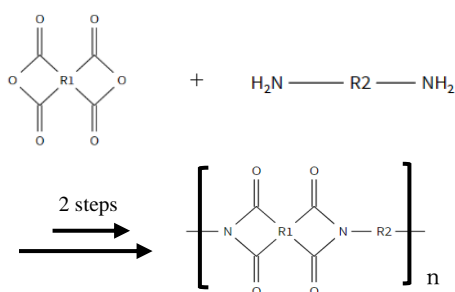
Effect of Carbonyl Groups in aromatic Polyimides on Coefficient of Linear Expansion

(Graduate School of Engineering, Kyusyu Sangyo University)○Taichi Hirashima,
Tomoyuki Hirayama,

The development of electronic devices with multifunctionality has led to the widespread use of aromatic polyimides with high heat resistance in multilayer PCBs and FPCs. In particular, for products such as optoelectronic hybrid substrates, which involve metal/polymer composites, it is essential to match the coefficient of thermal expansion (CTE) between the resin and metal. Currently, the main design strategy for reducing the CTE of polyimides focuses on the linearity of the main chain and molecular weight. However, there have been no reports regarding the influence of the carbonyl (C=O) group on the CTE. Therefore, in this study, polyimides with varying numbers of carbonyl groups per unit molecular weight (carbonyl equivalents) were synthesized, and a correlation with the CTE was established.

Keywords: coefficient of linear expansion; Carbonyl Group; Polyimide

従来、電子機器の多機能化に伴う複層配線板や FPC に高耐熱性を有する芳香族ポリイミドが多く使用されており、特に、光電混載基盤を始めとする金属/樹脂複合系の製品では、樹脂/金属間の線膨張係数 (CTE) を合わせることが要求されている。現在、ポリイミドの低 CTE 化の主な設計方針としては主鎖の直線性や分子量に主眼が置かれているが、カルボニル (C=O) 基が及ぼす線膨張係数への影響に関する報告は見受けられない。そこで本研究では、単位構造分子量当たりのカルボニル基数 (カルボニル当量) の異なるポリイミドを合成し、線膨張係数への影響について相関関係を見出したので報告する。



Scheme 1 Polyimide Synthesis

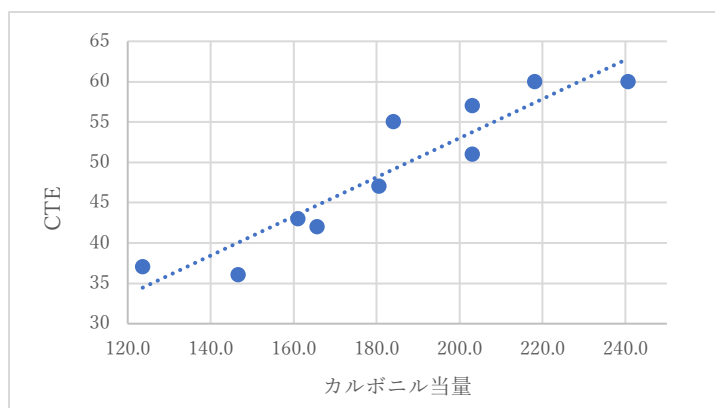


Figure 1 Relationship between carbonyl equivalent

Junya Kobayashi: Trends in polymer optical waveguide material technology. Journal of the Society of Electronics and Decorative Arts Vol.5 No.5 (2002)

Functional group effect on the conformation and rheology properties of novel star-shaped polymer based on metal-organic polyhedra.

(¹Institute for Integrated Cell-Material Sciences, Kyoto University, ²Graduate School of Engineering, Kyoto University) ○ Xiangmei Xiang,^{1,2} Zaoming Wang,² Po-chun Han,² Masataka Yamashita,² Shang-Wei Lin, Kenji Urayama,² Shuhei Furukawa.^{1,2}

Keywords: Star-shaped polymers; Conformation; Metal-organic polyhedra; Rheology

Star polymers are macromolecular structures characterized by multiple linear polymer chains radiating from a central core, forming a star-like architecture. Due to their reduced viscosity and enhanced solubility, star polymers are suitable for applications such as drug delivery, where they can effectively encapsulate active pharmaceutical agents. However, controlling the viscosity of star polymers without changing the polymer chain structure remains a significant challenge.

Here, we demonstrate a strategy to modulate the viscosity of a star-shaped polymer by incorporating various metal-organic polyhedra (MOPs) as the central core while maintaining the polymer chains. MOPs are cage-like supramolecules with a size of a few nm, assembled from metal ions and organic ligands. The accessible open metal sites on the MOPs surface allow functionalized polymer chains to form star-shaped polymers via coordination bond formation ^[1]. We synthesized four different rhodium-based cuboctahedra as the cores, each formed by twelve dirhodium paddlewheels and twenty-four isophthalate derivatives and named RMOP, $[\text{Rh}_2(5\text{-R-1,3-bdc})]_n$ (where 1,3-bdc is 1,3-benzene dicarboxylate and R represents dodecyloxy (C_{12}), hydroxy (OH), *tert*-butyl (tBu) groups or non-functionalized (H)). Star-shaped polymers $\text{C}_{12}\text{MOP-A}_{40}$, HMOP- A_{40} , tBuMOP- A_{40} , and OHMOP- A_{40} were formed by tethering 12 equivalent polymer A_{40} , possessing a polyethylene glycol (PEG) chain with coordinative imidazole at one end and a bulky *tert*-octylphenyl group at the other end, to the MOP cores, respectively. Small-angle X-ray scattering (SWAXS) measurements revealed the distance between the MOP cores in $\text{C}_{12}\text{MOP-A}_{40}$ to be 3.44 nm and that in OHMOP- A_{40} to be 8.68 nm, indicating two different polymer conformations: compacted state and stretched state, respectively. Such a difference in conformation should be caused by the interaction between the functional group ($\text{R} = \text{C}_{12}$ or OH) on the MOP surface and the tethered polymers. These polymer conformation differences resulted in materials exhibiting distinct rheological behavior; compacted $\text{C}_{12}\text{MOP-A}_{40}$ shows low viscosity, while stretched OHMOP- A_{40} exhibiting high viscosity.

Reference:

[1] P. Han, C. Chuang, S. Lin, X. Xiang, Z. Wang, M. Kuzumoto, S. Tokuda, T. Tateishi, K. Wu, K. Urayama, D. Kang, S. Furukawa. *Nat. Commun.* **2024**, *15*, 9523.

ベンゾアート骨格中心をもつスペーサを有する側鎖型高分子液晶の熱的性質

(大分大院工¹・大分大理工²) ○田中 聡¹, 山下 世輝¹, 那谷 雅則², 氏家 誠司²
 Thermal Properties of Side-Chain Liquid Crystal Polymers with Spacers Centered on Benzoate Back Bone (¹Grad. Sch. of Eng., Oita Univ., ²Fac. of Sci. and Tech., Oita Univ.) ○Satoshi Tanaka¹, Seiki Yamashita¹, Masanori Nata², Seiji Ujiie²

Novel side-chain liquid crystal polymers (LSCLCP) incorporating spacers centered on a benzoate unit were synthesized. The introduction of long flexible chains moderately disrupted alignment, allowing the LSCLCP to maintain a liquid crystal state at room temperature. Under the application of an electric field at room temperature, the LSCLCP achieved a vertically aligned state. If a liquid crystal state with high responsiveness to external stimuli can be formed even at lower temperatures below room temperature, the material alone is expected to find new applications in electrorheological fluids or smart liquid crystal systems. Therefore, the effects of copolymerization were investigated to further control the liquid crystal temperature range. Copolymerization using two types of monomers with different terminal groups resulted in a decrease in the glass transition temperature to around 0°C.

Keywords : Side Chain Liquid Crystal Polymers, Thermal Properties, Orientational Structure, Copolymerization

本研究では、極性メソゲンを側鎖に有する側鎖型高分子液晶の液晶形成能について検討した。また、形成温度域や配向構造の制御のためにホモポリマーとコポリマーを合成した。コポリマーはメソゲン基（アゾベンゼン）と高分子骨格主鎖との連結鎖の鎖長およびメソゲン末端基の異なる 2 種類のモノマーとの共重合によって得た。

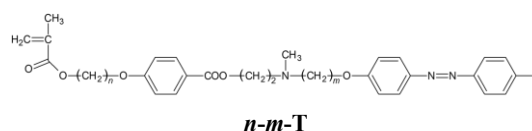


Table 1. Phase transitions of liquid crystal polymers

A	B	y	$M_n \times 10^{-4}$	M_w/M_n	Phase transition temp. ^{1)/°C}
6-8-COCH₃	-	1.0	15800	1.29	g 12.1 Col 86.3 I
6-8-COCH₃	2-8-COCH₃	0.85	9900	1.10	g 5.4 N 52.1 I
6-8-COCH₃	6-8-tC₄H₉	0.76	20100	1.29	g 3.4 N 59.9 SmA 87.9 I
6-8-CN	6-8-tC₄H₉	0.80	16100	1.58	g -0.1 N 49.8 I

¹⁾ g: glass, Col: columnar, SmA: smectic A, N: nematic, I: isotropic.

本研究で合成したホモポリマーとコポリマーは、室温を含む広い範囲で液晶相を形成した。コポリマーは、ホモポリマーよりも液晶形成温度域が低下した。アセチル基をメソゲン末端にもつホモポリマーはアセチル基間の相互作用によってカラムナー (Col) 相を形成した。一方、コポリマーではスメクチック A (SmA) 相およびネマチック (N) 相が形成された。**6-8-COCH₃** および **6-8-CN** との共重合によって得られるコポリマーにおける SmA 相の層間隔は 54.6 Å であった。側鎖長は 43.7 Å であり、高分子骨格主鎖の厚み等をふまえると、SmA 相では単層構造を形成していると考えられる。

脂肪族二官能エポキシを用いた感光性樹脂の硬化条件における反応性と耐熱性への影響

(九産大院工) ○田中康暉 平山智之

Effects of curing conditions on reactivity and heat resistance of photosensitive resin using aliphatic difunctional epoxy

(Kyusan University Graduate School of Engineering) ○Koki Tanaka Tomoyuki Hirayama

Currently, epoxy resins are widely utilized in applications such as electronic devices, paints, and adhesives due to their excellent heat resistance and low cost. However, the miniaturization and increased density of electronic components have led to higher heat generation, necessitating improvements in heat resistance. Previous studies have primarily focused on aromatic polyfunctional cresol novolac epoxy resins and aromatic difunctional bisphenol A resins. In this study, we investigated the relationship between curing conditions, reaction rate, and thermal resistance (glass transition temperature: T_g) in aliphatic difunctional epoxy resins, with a focus on their application as photosensitive resins. It was confirmed that the increase in exposure dose had the most significant impact on the reaction rate, but the reaction reached saturation at an exposure dose of approximately 4000 mJ (Figure 1). Additionally, a trend was observed in which higher reaction rates corresponded to higher T_g values (Figure 2). These findings suggest that the increase in exposure dose significantly affects both the reaction rate and T_g .

Keywords : Epoxy resin, glass transition temperature, reaction rate

現在、エポキシ樹脂は耐熱性に優れ、かつ低コストであることなどの理由から電化製品、塗料、接着剤などとして幅広く使用されている。電子部品の極小化、高密度化に伴う発熱量の増加から耐熱性の向上が求められている。既存の検討として芳香族多官能のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂と芳香族二官能のビスフェノール A 型樹脂がある。そこで、本検討では脂肪族二官能エポキシ樹脂に着目して、感光性樹脂としての硬化条件が及ぼす反応率と耐熱性（ガラス転移点: T_g ）の関係について検討を行った。露光量の上昇が反応率への影響が最も大きいものの、4000mJ までの露光量で反応がほぼ収束することが確認された。(Figure.1)また、反応率が高いほど T_g も高くなる傾向がみられた。(Figure 2)従って、露光量の上昇が反応率と T_g に与える影響が大きいことが考えられる。

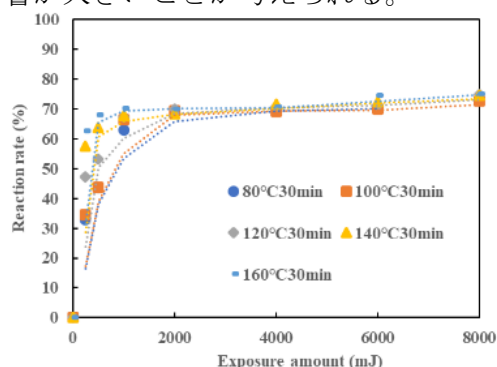


Figure 1 Relationship between exposure amount and reaction rate at PEB temperature (30min)

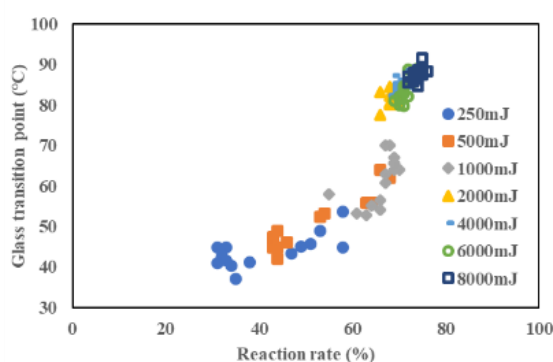


Figure 2 Relationship between reaction rate and glass transition point

正孔輸送材料への応用を目指した非連続的な共役系ポリマーの合成

(関西大化学生命工¹) ○宮武 廣鳳¹・郭 昊軒¹・青田 浩幸¹

Synthesis of discontinuously conjugated polymers for application in hole transporting materials
(¹ Kansai Univ. Fac. of Chem., Mater. and BioEng.) ○Hiroto Miyatake,¹ Haoxuan Guo,¹ Hiroyuki Aota,¹

PEDOT:PSS is the most commercially used as hole transport material (HTM); however, its energy level is difficult to control. To achieve better device performance, it is crucial to develop HTMs that are compatible with various types of solar cells and feature adjustable energy levels. In this study, a series of discontinuously conjugated polymers (DCPs) were synthesized as alternatives to PSS. I investigated two approaches to adjust the energy levels of the polymers: the first involves controlling the conjugated chain lengths by introducing benzene derivatives to create larger band gaps, while the second entails chemical modification to adjust the HOMO levels.

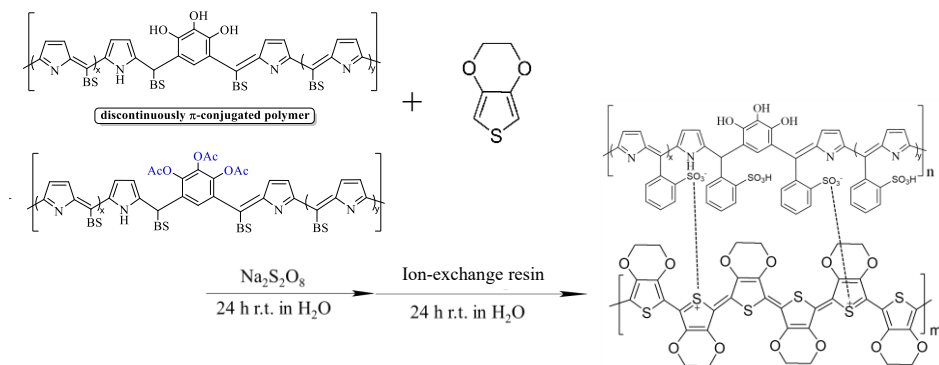
We synthesized and evaluated several types of DCPs. The results confirmed that the energy levels can be controlled by changing the synthesis conditions.

Keywords : *conjugated polymer; energy levels; chemical modification*

有機薄膜太陽電池を構成する正孔輸送材料について、エネルギー準位の調整が困難な PEDOT:PSS に代わり、非連続的な共役系ポリマー(DCP)を用いた PEDOT:DCP を提案する。これにより、デバイス内での電子移動をスムーズに行い、エネルギーロスの削減を目指す。本研究ではポリマー内の共役鎖長の調節、官能基変換によるエネルギー準位の調節について検討した。

現在広く用いられている PEDOT:PSS は固有の構造を持ち、エネルギー準位の調節においては酸ドープといった外部要因を用いた手法が検討されている。本研究ではポリ(スチレンスルホナート) (PSS) を当研究室で用いられている DCP に代替することで、ポリマー構造の変更というアプローチによる抜本的なエネルギー準位の調節が可能な正孔輸送材料である、PEDOT:DCP の合成を目指す。

DCP の合成において、ベンゼン誘導体の導入によるバンドギャップの調節、化学修飾による HOMO/LUMO 準位の調節を評価した。その結果、DCP についてエネルギー準位の調節が可能であることが確認できた。



ナフタレンジイミド部位を有するポリシロキサンとドナー分子による複合膜の作製と力学特性評価

(金沢大理工¹・金沢大院自然²・金沢大ナノマリ³) ○ 升 喜幸¹・雨森 翔悟^{2,3}・重田 泰宏^{2,3}・栗原 拓也²・井田 朋智²・水野 元博^{2,3}

Preparation and mechanical properties of composite films of polysiloxane with naphthalenediimide moieties and donor molecules. (¹*School of Chemistry, College of Science and Engineering, Kanazawa University*, ²*Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University*, ³*Nanomaterials Research Institute, Kanazawa University*) ○Yoshiyuki Masu¹, Shogo Amemori^{2,3}, Yasuhiro Shigeta^{2,3}, Takuya Kurihara², Tomonori Ida², Motohiro Mizuno^{2,3}

To develop stimuli-responsive materials, we prepared composite films of polysiloxanes containing naphthalene diimide (NDI) units as an electron acceptor and a pyrene derivative (Py) as an electron-donor and evaluated their mechanical properties. The polysiloxane bearing NDI units was synthesized via hydrosilylation with polymethylhydrosiloxane, NDI with a vinyl group, allyl butyl ether (ABE), and vinyl-terminated PDMS. The polymer synthesized with a 1:9 molar ratio of NDI to ABE exhibited higher storage modulus compared to the polymer synthesized only with ABE, suggesting the formation of physical crosslinks via π - π interactions between NDI units. Addition of Py to the synthesized polysiloxane induced color changes, confirming charge-transfer interactions between NDI units and Py.

Keywords : Stimulus-responsive polymer, Charge-transfer complex, Polysiloxane

非共有結合で形成される物理架橋を持つ高分子では、熱やゲスト分子の添加といった外部刺激によりその非共有結合の強さが変化することが力学特性の大きさにも変化を及ぼす。本研究では刺激応答性材料の開発を目指し、電子アクセプター性のナフタレンジイミド (NDI) 部位を有するポリシロキサンと電子ドナー性のピレン誘導体による複合膜作製およびその力学特性の評価を検討した(**Fig. 1**)。ポリシロキサン中の NDI 間の π - π 相互作用と NDI-ピレン誘導体間の電荷移動相互作用バランスをピレン添加量や温度によって変化させることで力学特性制御が期待される。

NDI 部位を有するポリシロキサンはポリメチルヒドロシロキサンとビニル基を有する NDI、アリルブチルエーテル (ABE)、および両末端にビニル基を持つポリジメチルシロキサンのヒドロシリル化によって得られた。この際、NDI と ABE の割合を変化させたポリシロキサンを合成した。動的粘弾性測定の結果、NDI と ABE のモル比が 1:9 の割合で合成した高分子は ABE のみの高分子に比べて高い貯蔵弾性率を示した。NDI 同士の π - π 相互作用による物理架橋形成が示唆された。このポリシロキサンにピレン誘導体を添加すると色調変化が観測され、電荷移動相互作用の形成が確認された。当日はポリシロキサンとドナー分子による複合膜の力学特性についても報告する。

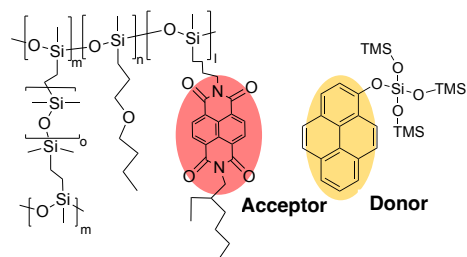


Fig. 1 Structure of polysiloxane and a pyrene derivative

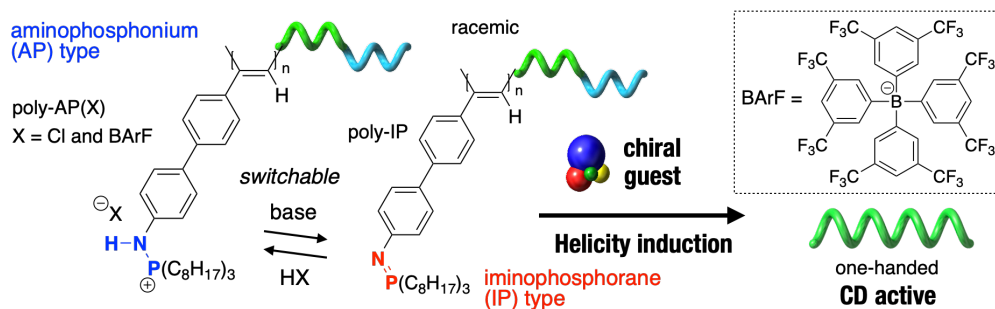
側鎖にアミノホスホニウム構造を有するポリ(フェニルアセチレン)誘導体へのらせん誘起

(金沢大理工¹, 金沢大院新学術², 金沢大院自然³, 金沢大 WPI-NanoLSI⁴) ○中野 翔太¹・西川 裕基²・廣瀬 大祐³・前田 勝浩^{3,4}

Helicity Induction in Poly(phenylacetylene) Derivatives with an Aminophosphonium Group in the Side Chain (¹College of Science and Engineering, Kanazawa University, ²Graduate School of Frontier Science Initiative, Kanazawa University, ³Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, ⁴Nano Life Science Institute (WPI-NanoLSI), Kanazawa University) ○Shota Nakano,¹ Yuki Nishikawa,² Daisuke Hirose,³ Katsuhiro Maeda^{3,4}

Optically inactive poly(phenylacetylene) derivatives (PPAs) bearing molecular recognition sites, such as carboxy groups, in the side chain form preferred-handed helical structures by interaction with chiral guests to show characteristic induced circular dichroisms (induced CDs) in the polyene absorption region. Therefore, they can be used as CD-based chiral sensors. Herein, we newly synthesized a lipophilic PPA derivative bearing aminophosphonium (AP) group in the side chain (poly-AP(Cl)) by polymerization of the corresponding monomer using a rhodium catalyst. The poly-AP(Cl) was converted to poly-AP(BArF) with non-coordinating BArF anions by ion exchange. Moreover, the pendant AP group was converted to an iminophosphorane (IP) group (poly-IP) by adding bases. These novel lipophilic PPAs formed preferred-handed helical structures in response to the chirality of the corresponding various chiral guests to show induced CDs in the absorption region of the polymer backbone.

Keywords : Poly(phenylacetylene); Helicity induction; Aminophosphonium; Iminophosphorane; Chiral sensing



側鎖にカルボキシ基などの分子認識部位を有する光学不活性なポリ(フェニルアセチレン)誘導体(PPA)は、キラルゲストとの相互作用により一方向巻きのらせん構造を形成し、主鎖の吸収領域に特徴的な誘起円二色性(ICD)を示すことから、キラルゲストのCDキラルセンサーとして利用できる。本研究では、側鎖に脂溶性のアミノホスホニウム(AP)構造を有する新規PPA誘導体poly-AP(Cl)を、対応するモノマーをロジウム触媒で重合することによって合成した。イオン交換によって、poly-AP(Cl)は非配位性のBArFアニオンを有するpoly-AP(BArF)に変換された。さらに、側鎖のAP構造は、塩基による脱プロトン化により、イミノホスホラン(IP)構造のpoly-IPへと変換できた。これらのPPAは、対応する様々なキラルゲストのキラリティに応答して一方向巻きのらせん構造を形成し、主鎖の吸収領域に誘起CDを示した。

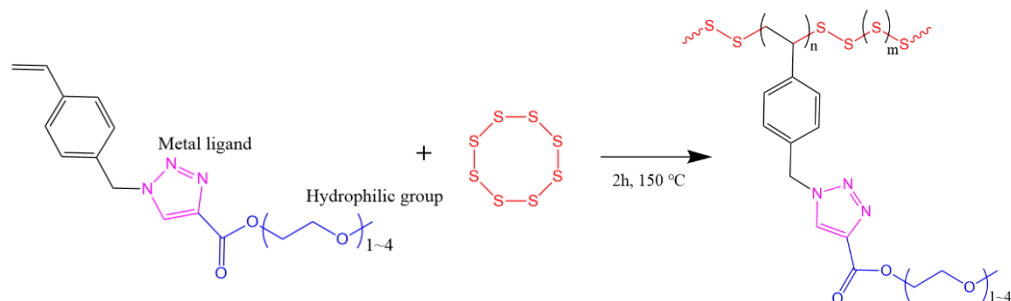
金属配位子と親水性基を有する逆加硫ポリマーの合成と金属吸着挙動

(1. 九工大院工、2. 九工大グリーンマテリアル研セ) 宗 悟志¹、吉田 嘉晃^{1,2}
 Synthesis and metal adsorption behavior of inverse vulcanized polymers with metal ligands and hydrophilic groups (1. Kyutech, 2. GMRC, Kyutech) Satoshi So¹, Yoshiaki Yoshida^{1,2}

Inverse vulcanized polymers made from waste sulfur and natural products such as terpenes are expected to show excellent adsorption ability for various metal ions because of their high sulfur content. However, the main chain sulfur chains and crosslinking sites based on the hydrocarbon skeleton are highly hydrophobic. This issue is because they have low metal adsorption ability in aqueous solutions. Therefore, in this study, we synthesized inverse vulcanized polymers with hydrophilic groups and metal ligands in the side chains to improve metal adsorption ability in aqueous solutions. The metal ligand in the side chain improved the selectivity and capacity of metal absorption. The hydration was improved by providing a hydrophilic group in the side chain. In addition, it was confirmed that the longer the hydrophilic group, the greater the metal adsorption capacity.

Keywords : *Inverse vulcanized polymers, Sulfur-containing polymers, metal adsorption*

廃棄硫黄とテルペン類などの天然物を原料とする逆加硫ポリマーは、高い硫黄含有率を示すため、水銀をはじめとした重金属イオンに対して優れた吸着能を示すと期待されている¹⁾。しかし、主鎖の硫黄連鎖およびの炭化水素骨格に基づく架橋部位の疎水性が高く、水溶液中で金属吸着能が低いことが課題である。そこで本研究では、側鎖に親水基であるオキシエチレン鎖と金属配位子であるトリアゾール構造を有する逆加硫ポリマーを合成し、水溶液中における金属吸着能の向上を目指した。Scheme 1 に従い、合成したモノマーと硫黄を 150℃で 2 時間反応させることで対応する逆加硫ポリマー (PVI) が得られた。金属イオンを含む種々の水溶液中に PVI を加え、その金属吸着能について検討したところ、金属配位子を有する PVI は従来型のものに比べて金属吸着容量が向上した。また、オキシエチレン基のユニットが増加するほど金属吸着容量が向上したことから、オキシエチレン基は親水性だけでなく、金属イオンとの親和性を示すことが示唆された。



Scheme 1. Inverse vulcanized polymerization of monomer with metal ligands and hydrophilic groups.

- 1) M. P. Crockett, A. M. Evans, M. J. H. Worthington, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 1714–1718.

・感光性エポキシ樹脂の線膨張係数における架橋構造依存性に関する研究

(九産大院工¹⁾)○井上 涼介¹、平山 智之¹

Study of the dependence of the linear expansion coefficient on the cross-linking structure in photosensitive epoxy resins. (¹Kyushu Sangyo University) ○Ryosuke Inoue¹, Tomoyuki Hirayama¹

Epoxy resins are widely used as encapsulants for integrated circuits due to their chemical stability and electrical insulation properties, but there is concern that large differences in coefficient of linear expansion (CTE) can cause stress on semiconductor wafers. To alleviate this problem, inorganic fillers with low CTE are added. On the other hand, low CTE and transparency are required for optical waveguides, where transparency is required.

Keywords: epoxy resin, linear expansion coefficient, cross-linked structure

エポキシ樹脂は化学的安定性や電気絶縁性により集積回路の封止剤として広く用いられているが、線膨張係数 (CTE) の大きな差が半導体ウェハーに応力を生じさせる問題が懸念されている¹⁾。これを緩和するため、低 CTE の無機フィラーが添加される。一方、透明性が求められる光導波路では低 CTE と透明性が必要とされている。本研究では、感光性エポキシ樹脂の構造が CTE の与える影響の知見を得ることを目的とし、芳香族ビスフェノール系エポキシ樹脂のエポキシ当量と CTE の関係を調査した。

CTE の測定結果を Figure 1 に示す。ビス A 型エポキシ樹脂の CTE はほぼ一定、ビス F 型エポキシ樹脂はエポキシ当量が増加すると同時に CTE 上昇傾向が見られた。このような傾向になった理由として、ビス A 型エポキシ樹脂にあるメチル基の立体障害により分子運動が抑制されたため CTE がビス F 型エポキシ樹脂よりも低くなったと考えられる。

1) "Polymers for IC Encapsulants" by Koichi Tanaka/Kenichi Yanagisawa 1956,15,956

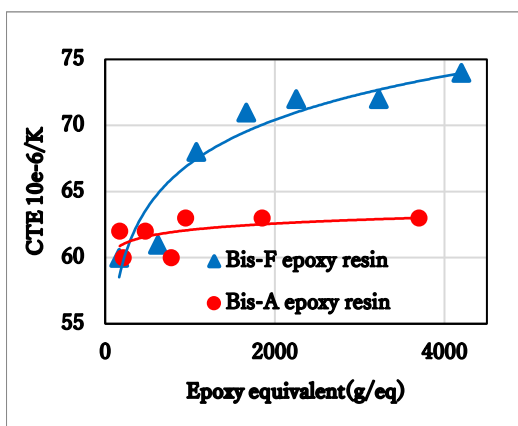


Figure 1. Relationship between epoxy equivalent and CTE

多分岐高分子と直鎖状ジブロック共重合体によるポリイオンコンプレックス会合体の形成

(兵庫県大院工¹・京大化研²) ○西村 知也¹・山子 茂²・遊佐 真一¹

Preparation of Polyion Complex Aggregates Formed from Hyperbranched Polymers and Linear Diblock Copolymers (¹Graduate School of Engineering, University of Hyogo, ²Institute for Chemical Research, Kyoto University) ○Tomoya Nishimura,¹ Shigeru Yamago,² Shin-ich Yusa¹

Linear (L-PAA) and hyperbranched poly(acrylic acid) (HB-PAA) were prepared via organotellurium-mediated radical polymerization (TERP) (Figure 1a). Furthermore, a diblock copolymer (P₁₀₀M₉₈) comprising of biocompatible poly(2-(methacryloyloxy)ethyl phosphorylcholine) (PMPC) and cationic poly((3-(methacryloylamino)propyl) trimethyl ammonium chloride) (PMAPTAC) was prepared. The oppositely charged L-PAA (or HB-PAA) and P₁₀₀M₉₈ were mixed to prepare polyion complex (PIC) micelles. Dynamic light scattering (DLS) measurements with varying charge ratios ($f^+ = [\text{cation}]/([\text{anion}] + [\text{cation}])$) revealed that the formation of PIC micelles for the mixture of L-PAA/P₁₀₀M₉₈ and HB-PAA/P₁₀₀M₉₈ (Figure 1b). The range of the f^+ forming PIC micelles for HB-PAA/P₁₀₀M₉₈ was narrower than that for L-PAA/P₁₀₀M₉₈. This may be due to the difference in the chemical structure of the PAA. **Keywords** : Hyperbranched Polymer; TERP; Polyion Complex; RAFT; Poly(acrylic acid)

有機テルル化合物を用いた制御ラジカル重合 (TERP) で、線状ポリアクリル酸 (L-PAA)、および多分岐ポリアクリル酸 (HB-PAA) を合成した (Figure 1a)。また、生体適合性のホスホリルコリン基を側鎖結合したブロック (PMPC) と、4 級アミンを側鎖結合したカチオン性ブロック (PMAPTAC) からなるジブロック共重合体 (P₁₀₀M₉₈) を制御ラジカル重合で合成した。水中でカチオン性の P₁₀₀M₉₈ と、アニオン性の L-PAA または、HB-PAA をそれぞれ混合して、静電相互作用で PMPC シェル鎖を持つポリイオンコンプレックス (PIC) ミセルを調製した。反対電荷のポリマーを混合する際の、溶液中の全電荷中のカチオン性電荷の割合を $f^+ (= [\text{cation}]/([\text{anion}] + [\text{cation}]))$ として定義した。 $f^+ = 0 \sim 1$ の範囲で、L-PAA/P₁₀₀M₉₈ と HB-PAA/P₁₀₀M₉₈ の流体力学的半径 (R_h) を調べた (Figure 1b)。両者ともに、 f^+ が 0.5 付近で PIC ミセル形成による R_h の増加が確認された。PIC ミセルを形成する f^+ の範囲は、L-PAA/P₁₀₀M₉₈ より HB-PAA/P₁₀₀M₉₈ の方がせまかった。これは PAA の構造の違いに由来すると考えられる。

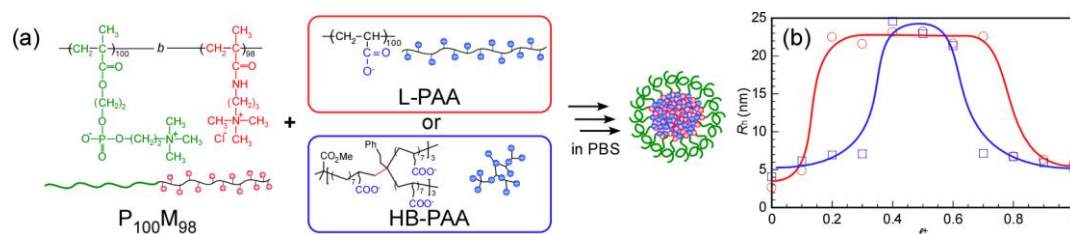


Figure 1. (a) Chemical structures of P₁₀₀M₉₈, L-PAA, HB-PAA, and conceptual illustration of polyion complex (PIC) micelle, and (b) hydrodynamic radius (R_h) for L-PAA/P₁₀₀M₉₈ (—) and HB-PAA/P₁₀₀M₉₈ (—) in PBS buffer at $C_p = 1.0$ g/L as a function of cationic molar ratio (f^+).

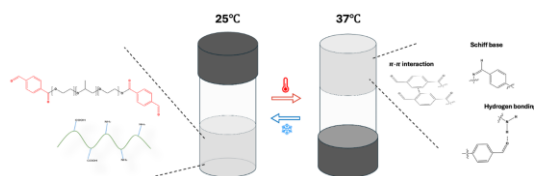
Investigation of the Formulation and Properties of Multi-Stimuli Responsive Smart Hydrogels

(¹Department of Chemistry, Chung Yuan Christian University) ○Peng-Wen Chen,¹ Mei-Yu Yeh,^{1,*}

Keywords: Smart Hydrogels; Stimuli Responsive; Reversible; Temperature

Smart hydrogels are a highly versatile and innovative class of materials, characterized by their ability to respond to specific environmental stimuli such as temperature, pH, light, electric fields, or chemical agents. This responsiveness makes them exceptionally valuable for advanced applications across a wide range of fields, including biomedicine, environmental engineering, and soft robotics.¹ Our research team has recently developed temperature-responsive hydrogels, showcasing outstanding cell viability and biocompatibility with human mesenchymal stem cells. These findings underscore their potential as innovative biomaterials and implantable scaffolds for applications in tissue engineering and regenerative medicine.² Additionally, we have successfully engineered light-responsive hydrogels, leading to the advancement of pioneering technologies in light-switchable adhesives.³

In this work, we successfully developed a reversible temperature-responsive hydrogel with the ability to dynamically adjust its mechanical properties in response to external stimuli. This was achieved by chemically modifying F108 and combining it with gelatin to form a composite hydrogel. Through systematic optimization of the hydrogel formulation, we significantly reduced the gelation time, making the manufacturing process more efficient and practical. The resulting hydrogel demonstrated outstanding responsiveness, self-healing capabilities, and adaptability, underscoring its potential for cutting-edge applications in soft robotics, biomedical engineering, and advanced smart materials. Its ability to undergo rapid gelation while maintaining robust functionality highlights a unique combination of properties, including thermal sensitivity, mechanical resilience, and versatile performance. These characteristics not only open new avenues for the creation of innovative smart materials but also provide a solid foundation for their implementation in various fields requiring dynamic and responsive material solutions.



1) K. Wang, J. Zhang, H. Li, J. Wu, Q. Wan, T. Chen, W. Liu, H. Peng, H. Zhang, Y. Luo, *Adv. Sensor Res.*, **2024**, 3, 2400003. 2) M.-Y. Yeh, J.-Y. Zhao, Y.-R. Hsieh, J.-H. Lin, F.-Y. Chen, R. D. Chakravarthy, P.-C. Chung, H.-C. Lin, S.-C. Hung, *RSC Adv.*, 2017, 7, 21252. 3) Y.-Y. Wang, P.-W. Chen, Y.-H. Chen, M.-Y. Yeh, *Mater. Horiz.*, **2025**, Advance Article

光反応性高分子液晶フィルムのマイクロ波を利用したその場反応による分子配向と複屈折率向上

(兵庫県大工¹・兵庫県大院工²・長岡技科大院工³) ○伊藤 朱里¹・近藤 瑞穂²・丸井 まどか・坂本 盛嗣³・小野 浩司³・川月 喜弘²

Molecular orientation and birefringence enhancement of photoreactive polymer liquid crystal films by *in situ* reaction using microwaves

(¹*Faculty of Engineering, University of Hyogo*, ²*Graduate School of Engineering, University of Hyogo*, ³*Graduate School of Engineering, Nagaoka University of Technology*) ○Akari Ito¹, Mizuho Kondo², Madoka Marui, Moritsugu Sakamoto³, Hiroshi Ono³, Nobuhiro Kawatsuki²

We investigated systematic studies on photoalignable liquid crystalline polymers (PLCPs). PLCPs exhibit molecularly oriented structure for their own by means of axis-selective photoreaction followed by self-organization. To achieve high birefringence, phenylamine was introduced into PLCPs film with a phenylaldehyde group on the side chain by an *in situ* reaction after photoreaction with linearly polarized (LP) UV light. Previously, PLCPs were heat-treated using a hot stage, but it was difficult to introduce phenylamine into thick films because the reaction occurred only at the thin-film interface. In this study, we discovered that the *in situ* reaction can be performed even in thick films by using microwaves for heat induction.

Keywords : Photo-alignment; Birefringent film; Liquid crystalline polymer; Microwave ; *N*-benzylidenaniline

我々は軸選択的な光反応による光学異方性付与と液晶の熱処理による自己組織化を利用する光分子配向性高分子液晶(PLCPs)について系統的に研究を行ってきた。側鎖にフェニルアルデヒド基を有する光配向性高分子液晶フィルムに直線偏光紫外光による光反応後、フェニルアミンをその場反応により導入し、複屈折率の向上を図った。これまで、ホットステージによる液晶の熱処理をおこなっていたが、この時薄膜界面のみが反応するため、厚膜の内部へのフェニルアミンの導入が困難であった。本研究では、マイクロ波を利用して熱導入を行うことにより、厚膜においても高効率にその場反応が可能であることを見出した。

<参考文献>

- 1) Uchida, E.; Kawatsuki, N. *Macromolecules*, **2006**, 39, 9357-9364
- 2) Kawatsuki, N.; Shoji, H.; Yamaguchi, K.; Kondo, M.; Tsubaki, K. *Polymer*, **2011**, 52, 5788-5794

光反応とその場反応による非液晶性高分子フィルムの光配向と高複屈折率化

(兵庫県大¹・長岡技科大院工²) ○片山 大悟¹・近藤 瑞穂¹・坂本 盛嗣²・小野 浩司²・川月 喜弘¹

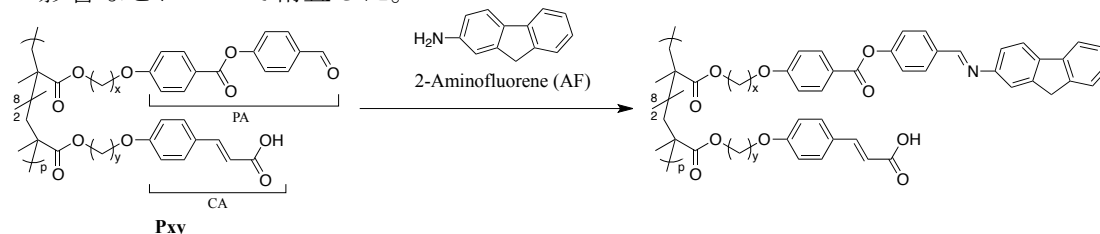
Photo-alignment and high birefringence of non-liquid polymer films by photoreaction and in-situ reaction (¹University of Hyogo, ²Graduate School of Engineering, Nagaoka University of Technology) ○Daigo Katayama¹, Mizuho Kondo¹, Moritsugu Sakamoto², Hiroshi Ono², Nobuhiro Kawatsuki¹

Photoalignable liquid crystalline polymers (PLCPs) exhibit molecularly oriented structure for their own by means of axis-selective photoreaction followed by self-organization, which is so-called bulk photoalignment. We investigated various types of PLCPs and achieved high birefringence. In this study, photoalignable polymers consisting of phenylaldehyde with various spacer lengths were synthesized and introduced 2-Aminofluorene with high birefringence by in-situ reaction to simultaneously achieve induction of liquid crystallinity and molecular orientation. The photoreaction yield, in-situ reaction conditions and the effect of spacer length were examined.

Keywords : Photoalignment, molecular orientation, in situ reaction, birefringence, photo reaction

我々はフェニルアルデヒド (PA) と桂皮酸 (CA) を有する光反応性高分子液晶に直線偏光紫外光を照射することで CA を光反応させた後、PA に高い固有複屈折率を示す 2-Aminofluorene (AF) をその場反応により導入することにより、分子配向させフィルムの高複屈折率化を達成した。一方、高分子液晶においては、アルキレンスペーサーの長さは液晶性の有無に大きく影響し、非液晶性高分子での光分子配向は困難であった。

本研究では、種々のスペーサー長の PA ならび CA を有する液晶性、非液晶性の光反応性高分子を合成し、それらのフィルムに直線偏光を照射し、その状態で AF をその場反応させることにより分子配向させた。この時、液晶性の有無に関わらず分子配向できた。これは AF 導入により、フィルムに液晶性が付与され、同時に自己組織化が達成できたためである。この際の光反応量、その場反応条件ならびにスペーサー長の影響などについて精査した。



1) Uchida, E.; Kawatsuki, N. *Macromolecules*, **2006**, *39*, 9357-9364

側鎖にアミノ酸を有する高分子からなる再成形可能なハイドロゲル

(同志社大理工¹・共栄社化学(株)²) ○寺本 未祐¹・西村 慎之介¹・山口 剛²・竹中 直巳²・古賀 智之¹

Remoldable Hydrogels Composed of Amino Acids Bearing Vinyl Polymers (¹*Depart. of Molec. Chem. & Biochem., Doshisha University*, ²*Kyoeisha Chemical Co., Ltd.*) ○Miyu Teramoto,¹ Shin-nosuke Nishimura,¹ Tsuyoshi Ymaguchi,² Naomi Takenaka,² Tomoyuki Koga,¹

In recent years, designing multifunctional hydrogels that combine multiple functions into a single gel has attracted much attention. Among these, multifunctional gels with remoldability have potential for use as environmentally friendly materials because they can be used repeatedly. In this study, we designed poly(2-hydroxyethyl methacrylate)(PHEMA)-based copolymers containing amino acids as a new hydrogel matrix. These copolymers were synthesized by radical copolymerization of HEMA and newly prepared four types of amino acid-derived monomers. (Gly, Ala, Val, Leu). The mechanical properties of the hydrogels were characterized by dynamic viscoelasticity measurement and tensile test. The multifunctional properties of hydrogel, such as shape memory, self-healing, and remoldability, were also evaluated.

Keywords : Amino acid, Hydrogel, Poly(2-hydroxyethyl methacrylate), Remoldability, Self-healing

ポリマー鎖間の相互作用を巧みに設計したゲルは、自己修復性や形状記憶性など多様な機能を発現する。近年は、複数の機能を併せ持つ多機能ゲルが注目されている。なかでも、再成形性を有する多機能ゲルは繰り返し使用可能であることから、環境調和型の機能性高分子材料として利用が期待されている。これらのゲルは水素結合や疎水性相互作用などの物理架橋の可逆的な形成と解離により、材料に生じた損傷の修復や変形を可能にする。本研究では、新規に設計したアミノ酸由来モノマー (Ac-X_{aa}-GMA)と 2-ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA)の共重合体から構成されるハイドロゲルを調製した (Figure 1)。このゲルは、多数の水素結合部位とアミノ酸ユニットによる側鎖間の相互作用により、再成形性や自己修復性などの機能を発現することが可能である。Gly ユニット ($x = 0.5$) を除いたすべての共重合体は飽和含水率 30 ~ 60 wt%のハイドロゲルを形成した。動的粘弾性はアミノ酸種及び共重合組成によって変化した。また、P(HEMA_{0.9-co}-(Ac-Gly-GMA)_{0.1})ハイドロゲルの再成形性、形状記憶性、自己修復性についても明らかにした。

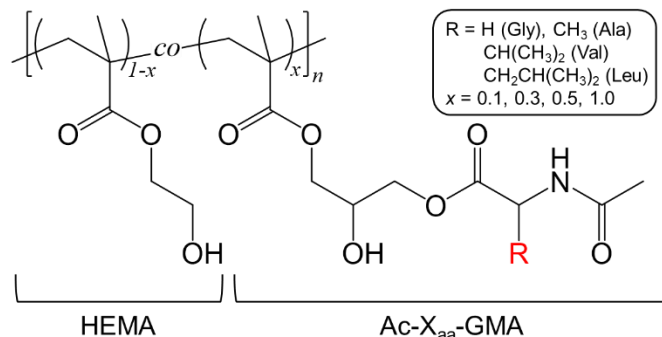


Figure 1. Chemical structure of P(HEMA_{1-x-co}-(Ac-X_{aa}-GMA)_x).

インジェクタブルポリマーの分子形態とゲル化濃度との相関関係

(関西大化学生命工¹・関西大 ORDIST²・関西大 KUMP-RC³) ○今井 博之¹・杉島 夏海¹・正田 湧希¹・村瀬 敦郎²・大矢 裕一^{1,3}

Correlation Between Molecular Structure and Gelation Concentration of Injectable Polymers (¹ Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University, ²ORDIST, Kansai University, ³KUMP-RC, Kansai University) ○¹Hiroyuki Imai,¹ Natsumi Sugishima,¹ Yuki Syoda,² Nobuo Murase,^{1,3} Yuichi Ohya

This study investigated the relationship between molecular structure and the lowest gelation concentration (LGC) of temperature-responsive biodegradable injectable polymers (IPs). We have been studying the medical applications of temperature-responsive biodegradable IPs of block copolymers of PEG and aliphatic polyesters with various molecular architectures. The hydrophobic/hydrophilic segment ratio can regulate the gelation temperature (T_{gel}). However, the main factors determining LGC are unknown. The IP solution must be diluted with drug solutions or cell suspensions, and the final concentration may fall below the LGC. Preparing a higher concentration of IP solution before mixing causes a high viscosity and difficulty in uniform solution. Therefore, IPs that are easy to dissolve and have low LGC are desired. Previously, we reported a graft-type IP that showed a lower LGC concentration than a triblock-type IP with a lower molecular weight.²⁾ The result suggested that differences in molecular architectures and molecular weights of IPs can regulate the LGC. Therefore, we synthesized graft-type IPs with various molecular weights and segment lengths to investigate the effects of their molecular structures on the LGC.

Keywords : *Injectable Polymer; Biodegradable; Hydrogel; Gelation Concentration; Molecular Architectures*

本研究では、体温に応答してゾル-ゲル転移を示す、生分解性インジェクタブルポリマー(IP)の構造と最低ゲル化濃度との関係を調査した。我々はこれまでに、PEGと脂肪族ポリエステルからなる種々の形態の温度応答型生分解性IPの医療応用について検討してきた¹⁾。IPのゲル化温度はIP中の親水性-疎水性のセグメント比で制御可能であることが判明しているが、最低ゲル化濃度が何によって決まるかは明確にされていない。IP溶液は、使用に際し薬剤溶液や細胞懸濁液と混合され、希釈により最低ゲル化濃度を下回る可能性がある。このため、混合前に高濃度のIP溶液を調製する必要があるが、ポリマー濃度の増加に伴い粘性が高くなり、均一溶解が困難となる。従って、容易に溶解でき、かつ低濃度でゲル化するIPの開発が望まれる。我々は以前に、トリブロック型IP¹⁾よりも分子量の高いグラフト型IP²⁾が、より低濃度でゲル化を示すことを報告した。この結果は、分子量および分子形態により最低ゲル化濃度が制御可能であることを示唆していると考えられる。そこで、様々な分子量およびセグメント長を有するグラフト型IPを合成し、分子形態や分子量の違いがゲル化濃度に影響を与える影響について調査した。

1) K. Nagahama, A. Takahashi, Y. Ohya, *React. Funct. Polym.*, **2013**, 73, 979-985.

2) A. Takahashi, Y. Ohya *et al.*, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* **2013**, 25, 444-454.

歯槽骨再生を意図した β -リン酸三カルシウム分散インジェクタブルポリマー製剤の開発

(関西大化学生命工¹・昭和大学歯²・関大 ORDIST³・関大 KUMP-RC⁴) ○徳岡 桃香¹・大場 誠悟²・柴田 陽²・菅森 泰隆²・小島 啓二郎²・高田 亜理菜²・河上 綾花¹・村瀬 敦郎³・大矢 裕一^{1,4}

Development of β -Tricalcium Phosphate-Dispersed Injectable Polymer Formulation for Alveolar Bone Regeneration (¹Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University, ²School of Dentistry, Showa University, ³ORDIST, Kansai University, ⁴KUMP-RC, Kansai University) ○Momoka Tokuoka,¹ Seigo Ohba,² Yo Shibata,² Yasutaka Sugamori,² Keijiro Kojima,² Arina Takada,² Ayaka Kawakami,¹ Nobuo Murase,³ Yuichi Ohya^{1,4}

In this study, we have developed β -tricalcium phosphate (β -TCP)-dispersed biodegradable temperature-responsive injectable polymer (IP) formulation for alveolar bone regeneration. We have been investigating medical applications of temperature-responsive IPs forming hydrogels in response to body temperature when injected into a body.¹⁾ Here, we prepared β -TCP-dispersed IP formulation for regeneration of alveolar bone defects due to severe periodontal disease or trauma. β -TCP-dispersed IP solution formed a gel at 32°C and remained in a gel state at 37°C. Degradation rates of IPs were not changed in the presence or absence of β -TCP. The IP formulations were injected into the skull defects of mice and evaluated histologically after 4 or 8 weeks to investigate the effect of bone regeneration.

Keywords: Temperature-Responsive Injectable Polymers; Alveolar Bone Regeneration; Tricalcium β -Phosphate; Biodegradable Scaffold; Regenerative Medicine

本研究では、歯槽骨再建の足場とすることを目的として、 β -リン酸三カルシウム(β -TCP)を分散させた生分解性温度応答型インジェクタブルポリマー(IP)製剤を開発した。我々はこれまでに、室温ではゾル状態で生体内に注入すると体温に応答してヒドロゲルを形成する温度応答型 IP の医療応用について検討してきた^{1,2)}。ここでは、重度の歯周病や外傷などにより欠損した歯槽骨を再生する治療への応用を意図して、人工骨材料である β -リン酸三カルシウム (β -TCP)を分散させた IP 製剤を作成した。 β -TCP 分散 IP 溶液は 32°C でゲル化し、37°C でもゲル状態を維持した。また、 β -TCP の有無によって IP の分解時間に大きな差が見られないことを確認した。IP の骨再生促進効果を調査するため、マウスの頭蓋骨欠損部に IP 溶液を注入し、4 週と 8 週目に病理学染色による評価を行った。

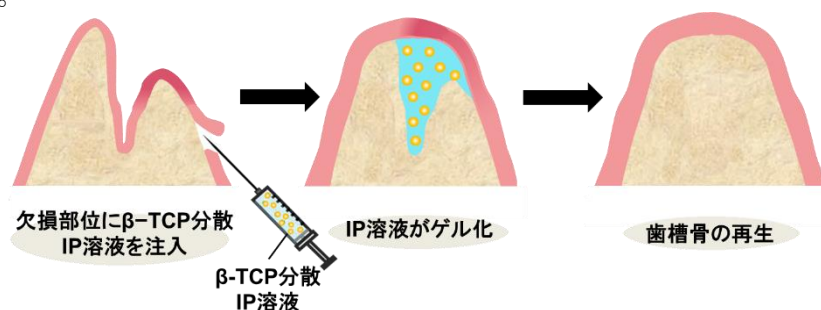


Fig. 1. Strategic illustration of this study.

- 1) Y. Ohya, *Polym. J.* **2019**, 51, 997-1005.
- 2) Y. Yoshida and, Y. Ohya *et al.*, *Biomater. Sci.*, **2017**, 5, 1304-1314

血液との混和により共有結合架橋を形成する温度応答型インジェクタブルポリマーの開発

(関西大化学生命工¹・関西大 ORDIST²・関西大 KUMP-RC³) ○後藤 洋海¹・宮地 佑季¹・村瀬 敦郎²・大矢 裕一^{1,3}

Development of Temperature-Responsive Injectable Polymers Forming Covalent Cross-linking upon Mixing with Blood (¹*Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University*, ²*ORDIST, Kansai University*, ³*KUMP-RC, Kansai University*) ○Hiromi Goto,¹ Yuki Miyaji,¹ Nobuo Murase,² Yuichi Ohya^{1,3}

In this study, we developed an injectable polymer (IP) formulation upon mixing with blood for hemostatic adhesion. Fibrin glue has been used as an instant hemostatic agent for bleeding spots with suturing difficulty during surgical operations, but its adhesive strength is insufficient. Cyanoacrylate adhesives have high adhesive strength but are unsuitable as hemostats for wide areas of soft tissues because of their hardness and slight toxicity. We have been investigating medical applications of block copolymers of PEG and aliphatic polyesters as temperature-responsive biodegradable injectable polymers (IPs), which undergo sol-gel transition in response to temperature increase upon injection into the body.¹⁻³⁾ In this study, we have developed IP formulations exhibiting hemostatic activity and tissue adhesion properties using branched IPs with aldehyde groups at each terminal, forming Schiff's base bonds with amino groups on proteins in blood and tissue surfaces.

Keywords: *Injectable Polymers; Hemostatic Agent; Tissue Adhesion; Biodegradable; Hydrogel*

本研究では、血液との混合により共有結合ゲル化し、止血・接着するインジェクタブルポリマー(IP)製剤を開発した。手術時、糸による縫合が難しい箇所の接着や、出血部の迅速な止血のための外科用止血剤としてフィブリン糊などが用いられているが、接着強度は不十分である。また、シアノアクリレート系接着剤は接着強度に優れるものの柔軟性を持たず、弱いながら毒性を示し、広範な軟組織の止血剤には適していない。我々は、PEGと脂肪族ポリエステルからなり、室温ではゾル状態で、生体内に注入すると体温に反応してゲル化する温度応答型生分解性(IP)の医療応用について検討してきた^{1,2)}。本研究では、出血部に塗布すると血漿タンパク質や組織表面のアミノ基とシッフ塩基結合を形成して、止血・接着性を示すIP製剤の開発を目的として、末端にアルデヒド基を導入した分岐型IPとポリアミンとの混合IP製剤を作成した。

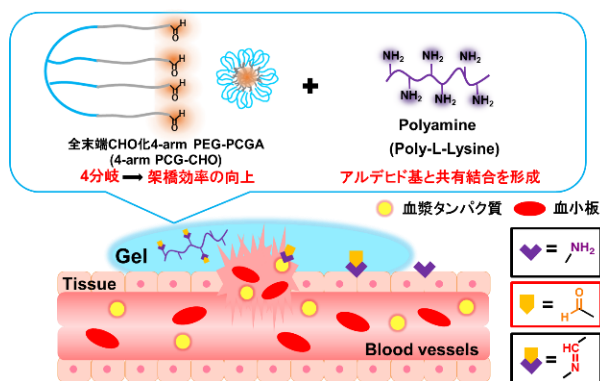


Fig. 1. Strategic illustration of this study.

- 1) Y. Yoshida, Y. Ohya *et al.*, *Polym. J.* **2014**, *46*, 632-635.
- 2) Y. Ohya, *Polym. J.* **2019**, *51*, 997-1005.
- 3) S. Fujiwara, Y. Ohya, *Acta Biomater.* **2021**, *135*, 318-330.

チミン含有両親媒性ブロック共重合体を用いた 高分子ミセルの調製と ATP 応答挙動

(関西大化学生命工¹・関西大 ORDIST²) ○蓬萊 瑠将¹・宮田 隆志^{1,2}・河村 暁文^{1,2}
Preparation of Polymer Micelles Using Thymine-containing Amphiphilic Block Copolymer
and Their ATP-responsive behavior (¹Faculty of Chemistry, Materials, and Bioengineering and
²ORDIST, Kansai University) ○Ryusuke Horai,¹ Takashi Miyata,^{1,2} Akifumi Kawamura^{1,2}

Although various kinds of smart micelles that respond to external stimuli have been reported, there are few reports on the molecule-responsive micelles that respond to a target molecule. Adenosine triphosphate (ATP) has attracted attention in the biomedical field because ATP concentrations are different in intracellular and extracellular environments. In this study, a block copolymer composed of a hydrophilic poly(2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine) (PMPC) and a hydrophobic poly(thymine acrylate) (PThA) blocks (PMPC-*b*-PThA) was synthesized for constructing ATP-responsive systems. Doxorubicin (Dox) was loaded into PMPC-*b*-PThA micelles by hydration method. The Dox-release from Dox-loaded PMPC-*b*-PThA micelles was enhanced in the presence of ATP. The enhancement of Dox release implied that the thymine groups in the core of micelles form complexes with ATP by complementary hydrogen bonding, resulting in the increase in hydrophilicity.

Keywords : Stimuli-responsive micelle; ATP-responsiveness; Self-assembly; Block copolymer

刺激応答性高分子ミセルは、pHや温度などの物理化学的な刺激に応答するものが多く、特定の分子に応答するものは報告が少ない。そこでわれわれは、標的生体分子として細胞内外での濃度が異なるATPに着目した。本研究では、PMPCと側鎖にチミン基を有するPThAとからなるブロック共重合体 (PMPC-*b*-PThA) を用いて、ATP応答性ミセルの調製を試みた。このミセルは、疎水性コアにチミン基を有しており、ATPのアデニン基との水素結合により形状や物質透過性の変化が期待される。まず、可逆的付加開裂連鎖移動重合によりPMPC-*b*-PThAを合成した。次に、PMPC-*b*-PThAとドキソルビシン (Dox) とを用いて水和法によりDox内包PMPC-*b*-PThAミセルを調製した。Fig. 1には、ATPに応答したDox内包PMPC-*b*-PThAミセルからのDox放出挙動を示した。図より、ATP濃度の増加にともない、蛍光強度が増大することがわかる。これは、ATPによりミセルのコアが乱され、Doxがミセルから放出されたためと推察される。このようなATP応答性ミセルは、ATPに応答して薬物放出可能な薬物キャリアへの展開が期待できる。

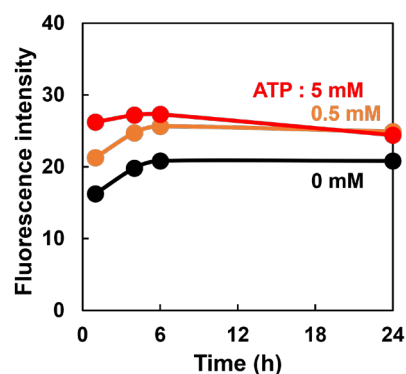


Fig. 1. Changes in fluorescence intensity of released Dox as a function of time after addition of ATP. ATP concentrations were 0 (black), 0.5 (orange), and 5 mM (red).

静電相互作用によるユニマーミセルの作製

(兵庫県大院工¹) ○久富滉月¹・遊佐真一¹

Preparation of Unimer Micelle by Electrostatic Interaction (¹Graduate School of Engineering, University of Hyogo) ○Koki Hisatomi,¹ Yusa Shin-ichi¹

Amphiphilic random copolymers sometimes form unimolecular micelles in water, which is composed of hydrophobic units aggregate with surrounding hydrophilic units. We found that cationic and anionic units interact via attractive electrostatic interactions, while interactions between charged and zwitterionic units are considerably weak¹⁾. We prepared a ternary random copolymer (P(T/S₂₇/M₅₀)) using cationic MTAC, anionic MPS, and zwitterionic MPC via RAFT polymerization. It is expected that P(T/S₂₇/M₅₀) form micelles in water, with cationic and anionic units aggregating which is surrounded by zwitterionic MPC units. The hydrodynamic radius of P(T/S₂₇/M₅₀) in pure water was smaller than that in NaCl aqueous solutions. The light scattering intensity in water was higher than that in NaCl aqueous solutions. These observations suggest the formation of polymer aggregates in pure water by electrostatic interactions.

Keywords : Unimer Micelle, Random Copolymer, MPC, Electrostatic Interaction, Salt

水中で両親媒性ランダム共重合体は、疎水性ユニットが会合し、その周囲を親水性ユニットが覆った形状のユニマーミセルを形成する場合がある。我々はカチオン性ユニットとアニオン性ユニット間には、引力的静電相互作用が働くが、これらの荷電ユニットと双性イオンユニット間には、静電相互作用が働かないことを見出している¹⁾。そこで、本研究ではカチオン、アニオン、双性イオンユニットをランダムに側鎖結合した共重合体を合成し、静電相互作用によるユニマーミセル形成を試みた。4級アンモニウム塩を側鎖結合したモノマー (MTAC)、スルホネートを側鎖結合したモノマー (MPS)、ホスホリルコリン基を側鎖結合したモノマー (MPC) による3元ランダム共重合体 (P(T/S₂₇/M₅₀)) を RAFT 重合で合成した (Figure 1)。P(T/S₂₇/M₅₀)は、水中で MTAC と MPS が静電相互作用で会合し、その周囲を MPC が覆ったユニマーミセルを形成すると期待される。P(T/S₂₇/M₅₀)の流体力学的半径は、食塩水中に比べて、純水中で減少した。一方、散乱光強度は、食塩水中に比べて、純水中で増加した。これらの挙動は、純水中で、静電相互作用による水溶性会合体の形成を示唆する。

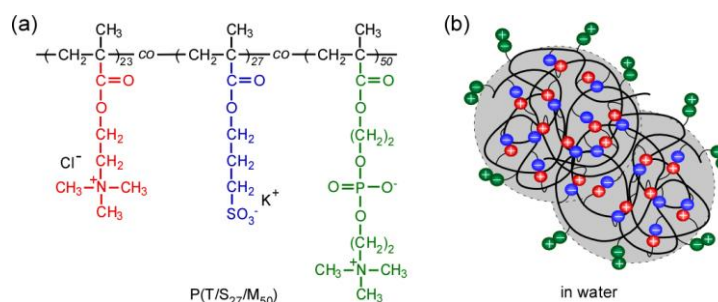


Figure 1. (a) Chemical structure of P(T/S₂₇/M₅₀) and (b) conceptual illustration of the water-soluble polymer aggregate by electrostatic interactions.

1) Shukanta Bhowmik et al., *Langmuir* **2023**, 39, 8120.

心膜を介した薬物送達を意図した生分解性ポリオンコンプレックス膜の形成

(¹ 関西大化学生命工, ² 関西大 ORDIST, ³ 関西大 KUMP-RC) ○堀口陽菜,¹ 藤田大和,¹ 村瀬敦郎,^{1,2} 大矢裕一^{1,3}

Preparation of Biodegradable Polyion Complex Membranes for Drug Delivery across the Pericardium (¹Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University, ²ORDIST, Kansai University, ³KUMP-RC, Kansai University) ○Haruna Horiguchi,¹ Yamato Fujita,¹ Nobuo Murase,^{1,2} Yuichi Ohya^{1,3}

In this study, we have prepared polyion complex (PIC) membranes containing drugs for local delivery across the pericardium. A sudden rise in blood pressure after ischemic heart surgery can cause stroke or other complications. Angiotensin-converting enzyme (ACE) inhibitors are often administered orally to prevent these symptoms. However, they must be distributed outside the target site, increasing the hypotensive effect and possibly causing side effects such as arrhythmias. Therefore, local drug delivery systems for ACE inhibitors across the pericardium are desired to reduce the side effects. Polyion complexes (PICs) formed by electrostatic interaction can form matrices without cross-linking agents and chemical reactions with drugs possessing reactive groups. Here, we prepared PIC matrices containing ACE inhibitors by the layer-by-layer method to develop a device that can deliver ACE locally across the pericardium.

Keywords: Drug Delivery System; Polyion Complex; Angiotensin-converting enzyme inhibitors; ischemic heart

本研究では、虚血性心疾患の術後治療を目的とした、心膜を介した薬剤の局所デリバリーを達成するため、薬剤含有生分解性ポリオンコンプレックス(PIC)膜を調製した。虚血性心疾患手術後には、急激な血圧上昇により心停止や脳卒中などを生じる危険性がある。これを防ぐため、アンジオテンシン変換酵素(ACE)阻害剤が経口投与されるが、標的部位以外にも作用し、不整脈等の副作用を引き起こす。ACE阻害剤を心臓へ局所投与できれば、副作用の低減が期待されるため、ACE阻害剤の局所送達デバイスの開発が求められている。ここで我々は、高分子電解質の官能基間の静電相互作用で形成されるPIC膜に着目した。PIC膜は、架橋剤を使用することなく静電相互作用により薬剤を封入したマトリックスが調製でき、化学反応を起こさないため官能基を有する薬剤の封入に有効である。本研究では、心臓表面から心膜を介して直接ACE阻害剤を局所投与できるデバイスの開発を目的として、アニオン性およびカチオン性多糖を用いて、Layer-by-Layer法で積層したPIC膜の層間にACE阻害剤を挟み込んだ薬剤封入デバイスの作製を試みた。

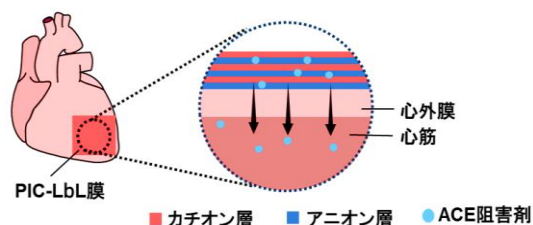


Figure 1. Schematic illustration for the concept of this study.

ポリチタノキサンを基盤とする有機-無機ハイブリッド材料の開発とフォトクロミズム特性

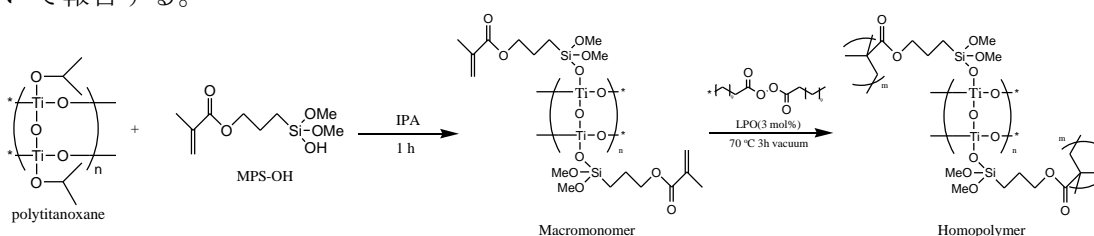
(九工大院工¹・九工大グリーンマテリアル研セ²) ○横山 孔治¹・吉田 嘉晃^{1,2}

Development of organic-inorganic hybrid materials based on polytitanoxane and their photochromism properties (¹Kyutech, ²GMRC, Kyutech)○Yoshiharu Yokoyama¹, Yoshiaki Yoshida^{1,2}

Among organic-inorganic hybrid materials, photochromic materials that change color reversibly in response to specific light have attracted attention, such as light-dimming materials and light-shielding glass. Previous studies have reported photochromic materials combining inorganic matrices with organic molecules or dispersing inorganic nanoparticles in organic polymers. However, there are a few examples of chemical bonding between inorganic molecules and organic polymers to produce photochromism, and the mechanism is unclear. In this study, we synthesized macromonomers based on poly(titanium titanoxane) with methacryl groups as radical polymerizable functional groups. Then, we copolymerized them with various vinyl monomers to develop organic-inorganic hybrid materials with photochromic properties.

Keywords : Polytitanoxane, organic-inorganic hybrid, photochromism

有機-無機ハイブリッド材料の中で、特定の光に応答して色が可逆的に変化するフォトクロミズム材料は、調光材料や遮光ガラスとして注目されている。既往の研究では、無機マトリックスと有機分子の組み合わせ、あるいは無機ナノ粒子を有機ポリマーに分散させたフォトクロミズム材料が報告されている。しかし、無機分子と有機ポリマーが化学結合してフォトクロミズムを発現させる例は少なく、そのメカニズムも明らかになっていない。本研究では、有機チタンを原料とするポリチタノキサンを対象に、ラジカル重合性の官能基としてメタクリル基を導入したマクロモノマーを合成し、それらを種々のビニルモノマーと共重合することでフォトクロミズム特性を有する有機-無機ハイブリッド材料を開発した。Scheme 1 に従って、ポリチタノキサンと3-(メタクリロイルオキシ)プロピルトリメトキシシラン誘導体 (MPS-OH) のシランカップリングにより合成したマクロモノマーに 3 mol%の過酸化ラウロイル (LPO) を加え、バルク条件下 70℃で 3 時間のラジカル重合を行ったところ、フォトクロミズム特性を有する硬化物が得られた。本発表では、硬化物の構造およびフォトクロミズムの機構、また種々のビニルモノマーとの共重合によって得られた硬化物の特性について報告する。



Scheme 1. Synthesis and polymerization of macromonomers

四塩化テルルと環状エーテル類との開環付加反応を用いた含テルルポリマーの合成とそれらのレジスト材料への応用

(関大院理工¹) ○田口 綾祐¹・工藤 宏人¹

Synthesis of tellurium-containing polymers by ring-opening polyaddition reaction of tellurium tetrachloride and cyclic ethers and their application to resist materials. (¹Graduate School of Sci. and Eng., Kansai University)

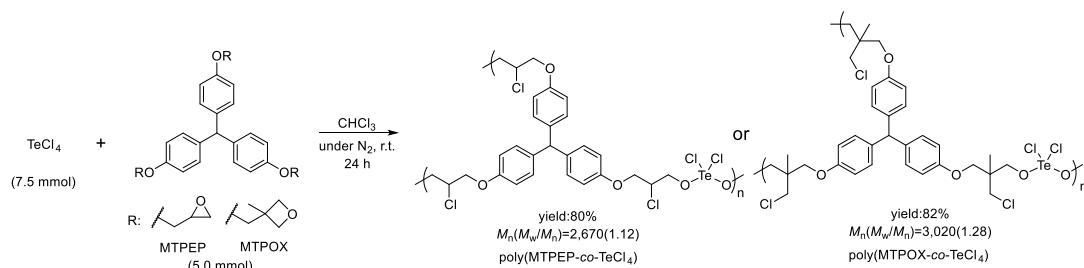
Tellurium element has higher EUV absorption efficiency and it is expected that tellurium-containing resist material is candidate for novel extreme ultraviolet (EUV) lithography resist material.

In this time, the polyaddition reaction of TeCl_4 with triepoxide compound (MTPEP) and trioxetane compound (MTPOX) was performed in CHCl_3 , at 25°C , to give the corresponding tellurium-containing polymers, poly(MTPEP-co- TeCl_4) ($M_n = 2,670$, $M_w/M_n = 1.12$), poly(MTPOX-co- TeCl_4) ($M_n = 3,020$, $M_w/M_n = 1.28$) in 80% and 82% yields, respectively. When their thin films were irradiated with UV light, they decomposed rapidly. This suggests that the poly(MTPEP-co- TeCl_4) and poly(MTPOX-co- TeCl_4) would be applicable to a non-chemically amplified positive resist material. Furthermore, their EUV resist properties are under now investigation.

Keywords : Organic-inorganic hybrid polymer; Tellurium; Resist materials; EUV; Ring-opening polyaddition reaction

テルル元素は EUV 吸収効率が高いことから、極端紫外線(EUV)フォトリソグラフィ用レジスト材料としての応用が期待される。

本研究では、 TeCl_4 とトリエポキシド化合物(MTPEP)、或いはトリオキセタン化合物(MTPOX)との反応を CHCl_3 中、窒素雰囲気下、室温下、24 時間の条件で検討したところ、対応する含テルルポリマーpoly(MTPEP-co- TeCl_4) ($M_n = 2,670$, $M_w/M_n = 1.12$), poly(MTPOX-co- TeCl_4) ($M_n = 3,020$, $M_w/M_n = 1.28$)を 80%および 82%の収率で得た。得られたポリマーの薄膜に UV を照射するとポリマーが速やかに分解することが判明した。このことは、非化学増幅型ポジ型レジスト材料としての応用が期待できることを示唆した。さらに、EUV 露光について検討する予定である。



多脂環構造酸二無水物 CpODA を用いた無色透明ポリイミドの合成と特性

(八戸高専¹・東工芸大²) ○佐藤 匠哉¹・菊地 康昭¹・松本 利彦^{1,2}

Synthesis and Properties of Colorless Polyimides Derived from Polyalicyclic Dianhydride, CpODA (¹National Institute of Technology, Hachinohe College, ²Tokyo Polytechnic University)
○Takuya Sato¹, Yasuaki Kikuchi¹, Toshihiko Matsumoto^{1,2}

Aromatic polyimides exhibit excellent thermal and electrical properties; however, most of them are colored yellowish-brown due to charge transfer (CT). Colorless polyimides were prepared from CpODA, a dianhydride with a polyalicyclic structure, by suppressing the formation of CT complexes. CpODA and aromatic diamines were polycondensed to give poly(amic acid)s (PAAs), which were imidized thermally or chemically to produce the corresponding polyimide films. To prevent gelation during the imidization process, DABA-based PAAs were imidized using a combined chemical and thermal method. The films fabricated by this method possessed higher transparency than those made by traditional thermal imidization. This is due to the acetylation of the amino groups at the ends of the PAA chains with acetic anhydride, which suppresses the oxidative coloration of the amino groups during heating and film formation. Additionally, we investigated film fabrication from a chloroform solution of soluble polyimide, synthesized in one step from aromatic diamine FDA.

Keywords : CpODA, colorless polyimides(CPI), alicyclic polyimides, film fabrication method

ポリイミドは優れた耐熱性と電氣的性質を示すが、その殆どは電荷移動によって黄褐色を呈する。我々は多脂環構造の酸二無水物を用いることによって電荷移動を抑制し無色透明化を実現してきた。ポリイミドは、前駆体のポリアミド酸（PAA）を脱水環化（イミド化）させることで合成する。多脂環構造酸二無水物 CpODA と芳香族ジアミン DABA から化学イミド化によって調製されるポリイミド溶液はゲル化するため、これまでフィルム作製は困難であった。本研究では化学イミド化と熱イミド化を併用した方法により、従来の熱イミド化法よりも透明性の高いフィルム作製に成功した。PAA 鎖末端にあるアミノ基が無水酢酸でアセチル化され、加熱製膜時におけるアミノ基の酸化着色が抑制されるためである。また、芳香族ジアミン FDA から一段合成した可溶性ポリイミドをクロロホルムに再溶解した溶液からフィルム作製した結果についても報告する。

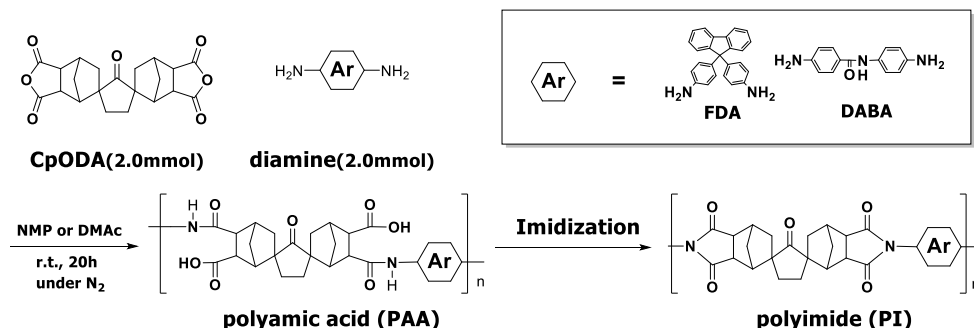


Fig. 1. Synthesis of colorless polyimides from CpODA and aromatic diamines.

易解体性接着剤に適用可能なオキシエチレン基を有するネットワークポリジチオウレタンの開発

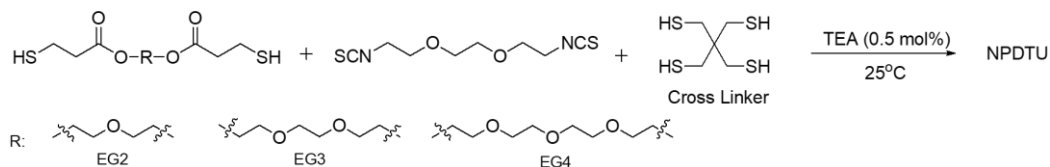
(九工大院工¹・九工大グリーンマテリアル研セ²・JST さきがけ³) ○渡邊 ほのか¹・吉田 嘉晃^{1,2,3}

Development of network polydithiourethane with oxyethylene groups applicable to easy dismantling adhesives (¹ Kyutech, ² GMRC Kyutech, ³ JST PRESTO) ○Honoka Watanabe¹, Yoshiaki Yoshida^{1,2,3}

Network polydithiourethane (NPDTU) is synthesized by polyaddition of multifunctional isothiocyanates and multifunctional thiols. This reaction proceeds at room temperature, and the resulting cured product shows adhesive properties to substances such as glass. Furthermore, NPDTU exhibits self-healing properties and recycling behavior based on reversible addition-dissociation reactions. Since the reversible addition-dissociation reaction of NPDTU is controllable by temperature, NPDTU is useful as an adhesive that can be dismantled at any time. We have ever reported that the temperature required for the depolymerization of NPDTU depends on the structure of the monomer and that NPDTU synthesized with mercaptopropionate derivatives as thiol monomers can depolymerize at lower temperatures than others. In this study, we synthesized NPDTU with bismercaptopropionates containing various oligoethylene glycol chains as monomers and investigated its adhesive strength and disassembly based on depolymerization.

keywords : Polydithiourethane, Self-healing, Chemical recycling, Easily dismantlable adhesive

ネットワークポリジチオウレタン(NPDTU)は、多官能性イソチオシアナート類と多官能性チオール類の重付加によって合成される。この反応は室温で進行し、得られた硬化物はガラスなどの被着体に対して接着性を示す。また、自己修復性を示すこと、可逆的な付加-解離反応に基づくリサイクル挙動を示すことも NPDTU の特徴である¹⁾。特に、NPDTU の可逆的な付加-解離反応は温度によって制御可能であることから、任意のタイミングで解体できる接着剤として有用である。我々は先行研究によって、NPDTU の解重合に必要な温度はモノマーの構造に依存し、メルカプトプロピオナート誘導体をチオールモノマーとして合成された NPDTU は他に比べて低い温度で解重合できることを明らかにしている。そこで本研究では、種々のオリゴエチレングリコール鎖を有するビスメルカプトプロピオナートをモノマーとした NPDTU を合成し、その接着強度と解重合に基づく解体性について検討した。テトラエチレングリコール構造(EG4)を有する NPDTU を用いてガラス試験片を接着し、その引張せん断試験を行ったところ、1.07 MPa の接着強度を示した。一方、150℃で加熱した試験片は、負荷をかけることなく容易に解体されることを確認した。



Scheme1. Synthesis of NPDTU with dithiols containing the oxyethylene structures

1)Y. Yoshida, K. Ohnaka, T. Endo, Macromolecules, 2019, 52, 6080-6087

カチオン性微粒子の pH 応答挙動

(兵庫県立大工¹) ○通正こころ¹・遊佐真一¹

pH-Responsive Behavior of Cationic Nanoparticles (¹*School of Engineering, University of Hyogo*) ○Kokoro Tsusho,¹ Shin-ich Yusa¹

To reduce the side effects of chemotherapy, the development of drug delivery systems (DDS) is eagerly anticipated. This study aims to develop pH-responsive nanoparticles that encapsulate drugs under neutral and release them under acidic conditions, taking advantage of the fact that the environment around cancer cells has a lower pH compared to normal tissues. pH-responsive nanoparticles were prepared via soap-free emulsion polymerization (SFEP) using pH-responsive 2-(diisopropylamino)ethyl methacrylate (DPA), and biocompatible 2-(methacryloyloxy)ethyl phosphorylcholine (MPC). Dynamic light scattering (DLS) measurements performed in 0.1 M NaCl solutions revealed that the nanoparticles swelled under acidic conditions ($R_h = 113$ nm) and shrank under basic conditions ($R_h = 69.2$ nm). We evaluated the uptake and release of the hydrophobic fluorescent probe, *N*-phenyl-1-naphthylamine (PNA). When the surrounding environment becomes hydrophobic, the fluorescence maximum wavelength (λ_{\max}) shifts to a shorter. In the presence of pH-responsive microparticles, at pH > 6.5, λ_{\max} shifted shorter wavelength; however, at pH \geq 6.5, λ_{\max} shifted to a longer wavelength. Therefore, controlled release of the guest molecule was achieved below pH 6.5.

Keywords : Nanoparticle; Poly(2-Methacryloyloxyethyl Phosphorylcholine); Poly(2-(Diisopropylamino)ethyl Methacrylate); Soap-Free Emulsion Polymerization

ケモセラピーの副作用を軽減するため、ドラッグデリバリーシステム (DDS) の実現が期待されている。がん組織周辺は正常組織より酸性なので、本研究では中性で内包した薬物を、酸性で放出可能な pH 応答性微粒子の開発を目的とした。pH 応答性の 3 級アミンを側鎖結合したモノマー (DPA) と、生体適合性のホスホリルコリン基を側鎖結合したモノマー (MPC) からなる pH 応答性微粒子を、ソープフリーエマルション重合 (SFEP) で作製した。0.1 M の食塩水中での動的光散乱 (DLS) 測定の結果、pH 6.5 より低い酸性で pH 応答性微粒子は、膨潤して流体力学的半径 (R_h) は 113 nm となった。pH 6.5 以上で R_h は 69.2 nm となり収縮した。疎水性蛍光プローブの *N*-フェニル-1-ナフチルアミン (PNA) の取り込みと放出を評価した。PNA はその周囲の環境が疎水性になると蛍光極大波長 (λ_{\max}) が短波長にシフトする。pH 応答性微粒子存在下、pH 6.5 以上で PNA の λ_{\max} は、短波長に観測されたが、pH 6.5 より低い pH で、 λ_{\max} の長波長シフトが観測された。したがって、pH 6.5 より低い pH でゲスト分子の制御放出を行えた。

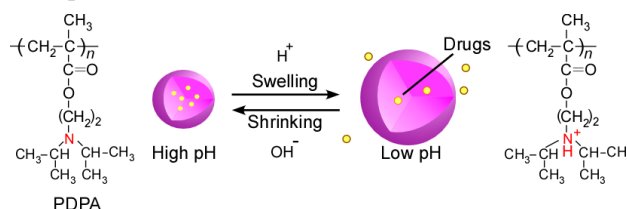


Figure 1. Conceptual illustrations of pH responsive of PDPA and PDPA nanoparticles.

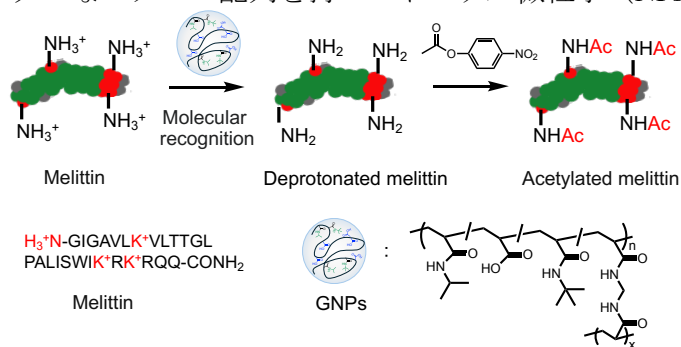
ヒドロゲル粒子による分子認識を利用したペプチドの取り込みと pK_a 調整に基づく人工アシル化触媒

(九大院工¹、九大工²、九大CMS³) 辻 爽太郎¹、永井 薫子¹、小野 利和^{1,3}、畠越 恒²、星野 友^{1,3} Artificial Acylation Catalyst Based on pK_a Adjustment and Peptide Uptake Utilizing Molecular Recognition by Hydrogel Particles (¹Graduate School of Engineering, Kyushu Univ., ²Faculty of Engineering, Kyushu Univ., ³Center for Molecular Systems Kyushu Univ.) ○Sotaro Tsuji¹, Yukiko Nagai¹, Toshikazu Ono^{1,3}, Hisashi Shimakoshi², Yu Hoshino^{1,3}

Protein acylation represents a critical post-translational modification, playing a pivotal role in the regulation of gene expression and metabolic pathways. Dysregulation of acylation reactions has been implicated in the pathogenesis of cancer and neurodegenerative disorders, positioning it as a compelling therapeutic target. Hydrogel nanoparticles (GNPs) with uniform monomer sequences have been shown to specifically recognize and bind to the sequence of melittin, a cationic peptide, by forming internal hydrophobic cavities that destabilize ions and modulate the pK_a of amino groups. In this study, random-sequence hydrogel nanoparticles (GNPs) were synthesized through radical polymerization and employed in acetylation reactions involving melittin and the acetylating reagent 4-nitrophenyl acetate. The findings reveal that the monomer composition of the GNPs significantly influences the acetylation efficiency of melittin.

Keywords : Hydrogel, Molecular recognition, Artificial catalyst, Enzyme, Nanoparticles

タンパク質のアシル化は遺伝子発現、代謝調節に関与し、重要な翻訳後修飾である。アシル化反応の異常はがんや神経変性疾患に関連し、治療標的として注目されている。当研究室では、均一なモノマー配列を持つヒドロゲル粒子 (GNPs) が、カチオン性ペプチドであるメリチンの配列を認識し特異的に結合することを報告した¹⁾。また、この GNPs は内部に疎水性空間を形成し、イオンの不安定化を通じてアミノ基の pK_a を変調する。本研究では、GNPs による Melittin の分子認識と疎水性空間への取り込みによる pK_a 変調を利用し、アシル化反応を促進する人工アシル化触媒システムの構築を目指した。本報告では、ランダムなモノマー配列を持つヒドロゲル微粒子 (NPs) をラジカル重合により作製した。さらに、GNPs 存在下、メリチンをアセチル化剤である 4-Nitrophenyl acetate と反応させた。その結果、GNPs のモノマー組成によって、メリチンのアセチル化反応率が異なることを明らかにした。



1) Y. Hoshino et.al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202206456

新規高分子が作る銅錯体の触媒活性評価と細胞毒性評価

(東洋大学生命)○王 天誠・大澤 重仁

Design of polymers forming copper complexes toward regulating the catalytic activity and evaluation of the cytotoxicity. (¹*Faculty of Life Science, Toyo University*) ○Tiancheng Wang, Shigehito Osawa

Copper ions are essential for living organisms and play a central role in the catalytic decomposition of hydrogen peroxide, a process akin to the Fenton reaction that generates highly reactive hydroxyl radicals inducing cell death. However, if controlled, this process has potential for the design of therapeutic agents, including antibacterial and anticancer drugs. Multinuclear copper intermediates play a key role in the catalytic reaction with hydrogen peroxide. It is hypothesized that restricting the diffusion of copper complexes within polymer chain conformations can create a localized concentration of these intermediates, thereby enhancing catalytic activity.[1] In this study, we hypothesize that regulating the spatial arrangement of copper complexes can modulate their catalytic activity. To test this, we designed polymers incorporating dipicolylamide moieties, i.e., metal-ligand coordination sites, and carboxyl groups, i.e., hydrophilic functionalities, in varying ratios. The catalytic activity and cytotoxicity of the resulting metal complexes are evaluated.

Keywords : *Copper Complex Molecules*

銅イオンは生体に必須なものとして、触媒活性の中心であり生体分子の合成、生体分子を壊す反応にも触媒として働き、生命活動の維持に使われる。銅イオンのフェントン反応は、毒性の高いヒドロキシラジカルを出すため、細胞死を誘発する。一方、制御できれば抗菌剤や抗がん剤などの薬剤設計につながる。また、過酸化水素との触媒反応では銅多核の反応中間体が重要であり、高分子鎖のコンフォメーション中に銅錯体の拡散を制限した局所濃縮状態を作れば、反応中間体となる多核銅錯体が多く存在し触媒活性が高くなることが報告されている[1]。本研究では銅錯体分子間の距離の調節がこの触媒活性制御、そして触媒活性の最大化につながると考えた。具体的には、配位子構造であるジピコリルアミド基と水溶性であるカルボキシ基を 1/1、1/3、1/7 の比率で含有する高分子を設計した (Fig.1)。これら高分子が銅錯体を形成した際の、触媒活性の違いを評価したところ DPPH ラジカルの除去能力が改善されたということがわかった。発表では、これら高分子の細胞毒性についても報告する。

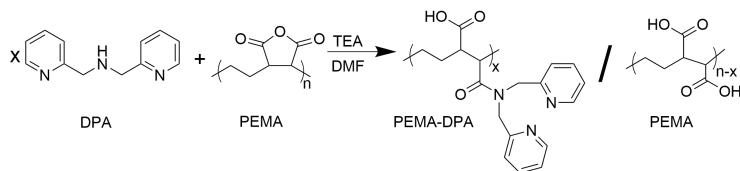


Figure 1. Synthesis of ligand polymers in this study

参考文献

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

規則的な構造を有する直鎖状ポリアミンを用いたシリカ作成

(九大先導研¹) ○松本 裕之¹

Fabrication of silica materials using linear polyamines with ordered sequence structures
(¹*Institute of Advanced Materials and Engineering, Kyushu University*)

○Hiroyuki Matsukizono¹

Long-chain polyamines which are founded in silica shell walls in diatoms and marine sponges are considered to play an important role for biosilicification. Although the aggregates formed by amines and phosphates are likely to serve as templates, the detailed mechanism is poorly unrevealed. These polyamines in nature are composed of ordered sequences and thus, the investigation deeply the structural effect on silica deposition properties is important. To this purpose, we developed the synthetic route to linear polyamines with various structures from conventional amines and investigated their template properties for silica depositions. Interestingly, the polyamine composed of di(ethyleneimine)-di(trimethyleneimine) sequential unit afforded fibrous silica composites in the presence of large amounts of phosphate ion.

Keywords: Polyamine; Linear polyamine; long-chain polyamine; silica

ポリアミンはアミノ基部位を2つ以上有する化合物であり、自然界において重要な働きを担っている。¹ その中でも長鎖のポリアミンは秩序性の高い階層構造を有するバイオシリカの形成に関与している。² このシリカ形成においてはポリアミンとリン酸の静電相互作用によって会合体が形成し、これがケイ酸の濃縮とシリカの析出に重要であると考えられているが、シリカ形成とポリアミンの構造の相関に関する研究は極めて少ない。そこで本研究では市販の低分子のポリアミンから規則的な繰り返し構造を有する直鎖状ポリアミン(Fig. 1a)を合成し、シリカ形成能力を調べた。

得られたポリアミンは GPC 測定から数平均分子量が 16,200-24,300 g mol⁻¹ であり、多分散度は 1.20-1.42 と見積もられた。そしてこれらの4種のポリアミンは 20 mM のリン酸存在下、0.1 M 酢酸緩衝液中(pH 5.5, [PI unit] = 10 mM)において球状のシリカを析出した(Fig. 1b)。興味深いことに、これらのポリアミンの中でジ(エチレンイミン)-ジ(トリメチレンイミン)の繰り返し構造からなる PI-2-2-3-3 は 100 mM のリン酸存在でファイバー状のシリカを形成することが分かった(Fig. 1c)。

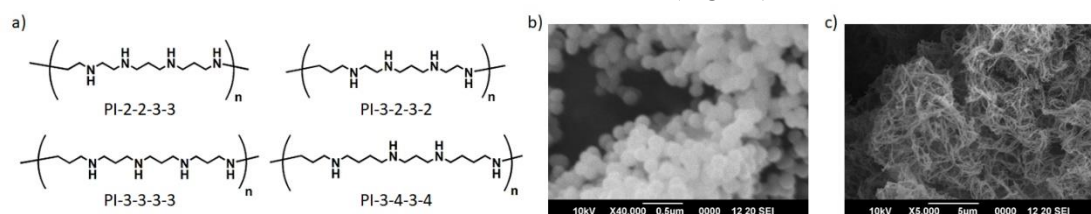


Fig. 1 a) Chemical structures of polyamines with ordered unit structures. b, c) SEM images of silica-polyamine composites formed in 0.1 M acetate buffer (pH 5.5) with PI-2-2-3-3 (10 unit mM) and b) 20 mM or c) 100 mM phosphate ions. Tetramethyl orthosilicate was hydrolyzed with 1 mM HCl aq. at rt. for 60 min and then used as silica source. Silica deposition reaction: rt. 20 min.

[1] M. Maslov *et al.*, *Molecules* **2021**, 26, 6579. [2] M. Sumper *et al.*, *Science* **1999**, 286, 1129.

ペプチド分子集合体の誘電特性の評価

(奈良教育大学¹⁾ 植田 佑希¹・○宇治 広隆¹

Dielectric properties of self-assembled amphiphilic block polypeptides

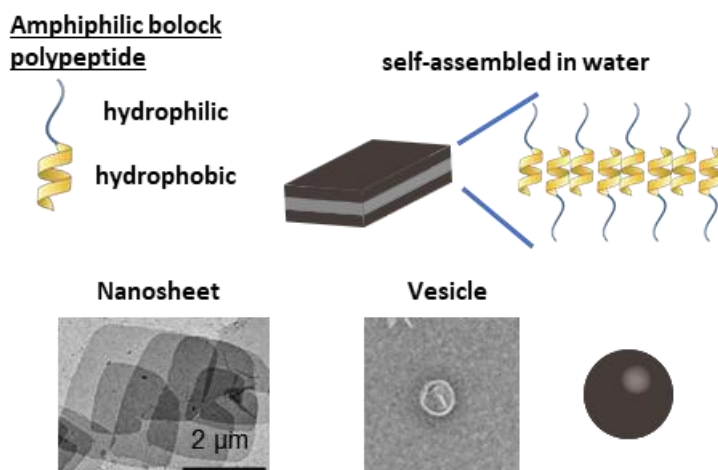
(¹Faculty of Education, Nara University of Education) Yuki Ueda,¹ ○Hiroataka Uji¹

Amphiphilic block polypeptides of AB-type (hydrophilic A block: poly(sarcosine), hydrophobic B block: (Leu-Aib)_n) were prepared. The amphiphilic polymers were successfully dispersed and assembled in aqueous medium. Dielectric properties of these molecular assemblies were analyzed.

Keywords : *Amphiphilic block polypeptide*

天然の光合成タンパク質に代表されるように、ペプチド分子やタンパク質は有機分子デバイスの分子素子の候補として盛んに研究されてきた。ヘリックスペプチドは、分子間水素結合を形成するアミド基がヘリックス軸に沿って一様に配列しているため、優れた電子移動特性を示す。¹⁾ 一方で、誘電体特性もデバイスの電子特性として興味を持たれる。実際に、金基板上にヘリックスペプチドの自己組織化膜 (self-assembled monolayer, SAM) を調製し、電気化学的手法を用いて SAM のキャパシタンスを測定したところ、ペプチド SAM のキャパシタンスは 12.0 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 程度と求めた。この値は、アルカンチオールを用いたアルキル鎖 SAM (0.5-1.5 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$) やリポソーム等の脂質二重膜 (0.7-1.0 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$) に比べて一桁大きい値である。

本研究では、ペプチド分子集合体の誘電体特性に着目し、両親媒性ブロックポリペプチドを用いて分子集合体を調製し、誘電体特性の評価を試みた。具体的には、親水鎖に poly(Sarcosine) を疎水鎖に Leu と α アミノイソ酪酸 (Aib) の交互配列を有するブロックポリペプチドからなる分子集合体を水溶液中で調製し、誘電体特性の評価を試みた。



1) H. Uji, T. Morita, S. Kimura. Molecular direction dependence of single-molecule conductance of a helical peptide in molecular junction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 757-760.

骨吸収を抑制するエストロゲン担持ポリリン酸ジエステルの構造最適化

(関西大院理工¹・関西大化生工²・関西大 ORDIST³) ○高井 清子¹・奥野 陽太^{2,3}・岩崎 泰彦^{2,3}

Structural optimization of estrogen-immobilized polyphosphodiester for their inhibitory capacity on bone resorption (¹Graduate School of Science and Engineering, ²Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, ³ORDIST, Kansai University)

○Sayako Takai¹, Yota Okuno^{2,3}, Yasuhiko Iwasaki^{2,3}

Estrogen plays an important role in regulating bone metabolism such as inhibition osteoclast differentiation¹⁾. Estrogen replacement therapy can help to prevent osteoporosis. However, estrogen causes various side effects due to their nonspecific interaction with other tissues. The purpose of this study is to optimize molecular structure of estradiol (E₂)-immobilized polyphosphodiester (E₂-PEP·Na) showing bone affinity and inhibitory capacity on bone resorption. Bone marrow mononuclear cells were isolated and cultured in differentiation medium containing appropriate amount of E₂-PEP·Na. Morphological observation and gene expression analysis of osteoclast markers were performed. Regardless of polymerization degree of E₂-PEP·Na, osteoclast formation and gene expression of osteoclast markers were effectively reduced in contact with E₂-PEP·Na. When fluorescence modified E₂-PEP·Na was injected ovariectomized (OVX) mice, E₂-PEP·Na150 preferentially accumulated in a bone tissue compared with E₂-PEP·Na10 as shown in Figure. Then, the affinity of E₂-PEP·Na increase with the degree of polymerization of polyphosphodiester.

Keywords : Polyphosphoester, Osteoporosis, Osteoclast, Polymeric drugs, Estrogen

エストロゲン補充療法は、更年期障害の緩和以外に骨粗鬆症の予防に効果を示す。これはエストロゲンが骨系細胞の分化や機能を制御し¹⁾、骨代謝のバランス維持に重要な役割を担っているためである。しかし、エストロゲンは乳がんや静脈血栓症などとの関連性が指摘されている。

本研究では安全な骨粗鬆症予防薬の創出を目指し、重合度が 10 と 150 のポリリン酸ジエステル (PEP·Na10/150) にエストロゲンの一種であるエストラジオール(E₂)を担持した E₂-PEP·Na を合成し、E₂-PEP·Na の構造と骨吸収抑制活性および骨集積性の関係を明らかにした。マウス骨髄由来単核球の破骨細胞分化について、形態観察と骨吸収マーカー遺伝子の定量解析により調査したところ、重合度に限らず所定濃度の E₂-PEP·Na を培地に添加すると破骨細胞への分化が有意に抑制された。続いて卵巣摘出(OVX)マウスの尾静脈より蛍光修飾した E₂-PEP·Na10/150 を投与したところ、右図に示すように E₂-PEP·Na10 に比べ E₂-PEP·Na 150 が骨に集積していることが認められた。すなわち、PEP·Na の骨指向性は鎖長に伴い強くなることが明らかとなった。発表当日は、OVX マウスの骨吸収におよぼす E₂-PEP·Na の効果についても報告する予定である。

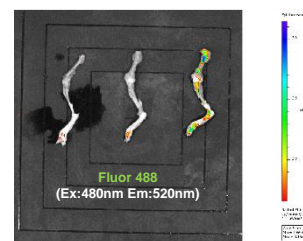


Fig. Accumulation of E₂-PEP·Na in mouse long bone. L to R PBS, E₂-PEP·Na10, E₂-PEP·Na150

1) S.Srivastava *et al.*, *JBC*, **2001**, 276, 12, 8836