

アカデミックプログラム [A講演] | 18. 高分子：口頭A講演

2024年3月18日(月) 13:00 ~ 15:40 会場 D342(3号館 [4階] 342)

**[D342-1pm] 18. 高分子**

座長：太田 英俊、木原 伸浩

## ◆ 日本語

13:00 ~ 13:10

[D342-1pm-01]

重縮合による硫黄含有ポリマーの合成と硫黄数の違いによる力学特性の評価

○神岡 龍之介<sup>1</sup>、橋本 駿<sup>2</sup>、西村 龍人<sup>2</sup>、堀口 顕義<sup>2</sup>、小林 裕一郎<sup>2</sup>、山口 浩靖<sup>2</sup> (1. 阪大理、2. 阪大院理)

## ◆ 日本語

13:10 ~ 13:20

[D342-1pm-02]

BiCl<sub>3</sub>を触媒とする種々のビスヒドロキシウレタンの重縮合によるイソシアネートフリーなポリウレタン合成○小林 有理子<sup>1</sup>、落合 文吾<sup>1</sup> (1. 山形大学)

## ◆ 日本語

13:20 ~ 13:30

[D342-1pm-03]

メタセシス反応によるビニルポリマーへの酸化分解性の導入

○齋藤 穂高<sup>1</sup>、木原 伸浩<sup>1</sup> (1. 神奈川大学)

## ◆ 日本語

13:30 ~ 13:40

[D342-1pm-04]

スルフィドの酸化反応を利用した酸化分解性ポリエステル合成

○望月 美緒<sup>1</sup>、木原 伸浩<sup>1</sup> (1. 神奈川大学)

## ◆ 日本語

13:40 ~ 13:50

[D342-1pm-05]

酸化分解性エラストマーの開発

○露木 俊介<sup>1</sup>、木原 伸浩<sup>1</sup> (1. 神奈川大学)

## ◆ 日本語

13:50 ~ 14:00

[D342-1pm-06]

酸化分解性の新規フェノール系エポキシ樹脂硬化剤の開発

○橋爪 孝太<sup>1</sup>、木原 伸浩<sup>1</sup> (1. 神奈川大学)

## ◆ 日本語

14:00 ~ 14:10

[D342-1pm-07]

*p*-フェニレンジアミンに対する光ペルフルオロアルキル化反応とポリイミドの合成○角本 夏<sup>1</sup>、神原 将<sup>1</sup>、矢島 知子<sup>1</sup> (1. お茶女大院理)

14:10 ~ 14:20

休憩

## ◆ 日本語

14:20 ~ 14:30

[D342-1pm-08]

主鎖にペルフルオロエーテル基を有する新規含フッ素ポリイミドの合成

○白野 里歩<sup>1</sup>、中村 珠子<sup>1</sup>、神原 將<sup>1</sup>、矢島 知子<sup>1</sup> (1. お茶女大理)

## ◆ 日本語

14:30 ~ 14:40

[D342-1pm-09]

配列制御炭素鎖ポリマーの合成を志向したマロン酸エステル合成型重合法

○目野 泰地<sup>1</sup>、土屋 竣資<sup>2</sup>、松岡 慶太郎<sup>2,3</sup>、佐田 和己<sup>2,3</sup> (1. 北大理、2. 北大院総化、3. 北大院理)

## ◆ 日本語

14:40 ~ 14:50

[D342-1pm-10]

新規ホスフィンスルフィド高分子の合成とその応用

○小澤 孝太<sup>1</sup>、太田 英俊<sup>1</sup>、林 実<sup>1</sup> (1. 愛媛大学)

## ◆ 英語

14:50 ~ 15:00

[D342-1pm-11]

Polyethylenes bearing in-chain amide groups *via* Beckmann rearrangement: Synthesis and their physical properties○Yipu Lu<sup>1</sup>, Kohei Takahashi<sup>1</sup>, Jian Zhou<sup>2</sup>, Shintaro Nakagawa<sup>2</sup>, Naoko Yoshie<sup>2</sup>, Kyoko Nozaki<sup>1</sup> (1. Grad. Sch. of Eng., The Univ. of Tokyo, 2. Inst. of Industrial Sci., The Univ. of Tokyo)

## ◆ 日本語

15:00 ~ 15:10

[D342-1pm-12]

ホスフィンスルフィド基を高密度に有する芳香族ポリエーテルの合成と物性評価

○関 直祥<sup>1</sup>、富田 育義<sup>1</sup>、一二三 遼祐<sup>1</sup> (1. 東京工業大学)

## ◆ 日本語

15:10 ~ 15:20

[D342-1pm-13]

ジチオアセタール骨格を有する高屈折率ポリマー

○矢野 智也<sup>1</sup>、安 澤鑫<sup>1</sup>、渡辺 清瑚<sup>1</sup>、小柳津 研一<sup>1</sup> (1. 早大理工)

## ◆ 日本語

15:20 ~ 15:30

[D342-1pm-14]

超強酸を用いた酸化重合によるフッ素含有ポリ(フェニレンスルフィド)の合成

○吉田 有希<sup>1</sup>、三浦 嵩真<sup>1</sup>、渡辺 清瑚<sup>1</sup>、小柳津 研一<sup>1</sup> (1. 早大理工)

## ◆ 日本語

15:30 ~ 15:40

[D342-1pm-15]

硫黄比率の制御によるジメチル置換ポリ(フェニレンスルフィド)-ポリ(フェニレンオキシド)共重合体の低誘電損失化

○中村 勇渡<sup>1</sup>、三浦 嵩真<sup>1</sup>、渡辺 清瑚<sup>1</sup>、小柳津 研一<sup>1</sup> (1. 早大理工)

---

## 重縮合による硫黄含有ポリマーの合成と硫黄数の違いによる力学特性の評価

(阪大理<sup>1</sup>・阪大院理<sup>2</sup>) ○神岡 龍之介<sup>1</sup>・橋本 駿<sup>2</sup>・西村 龍人<sup>2</sup>・堀口 顕義<sup>2</sup>・小林 裕一郎<sup>2</sup>・山口 浩靖<sup>2</sup>

Synthesis of sulfur-containing polymers by polycondensation and evaluation of their mechanical properties at different sulfur numbers (<sup>1</sup>*Faculty of Science, Osaka University*, <sup>2</sup>*Graduate School of Science, Osaka University*) ○Ryunosuke Kamioka,<sup>1</sup> Shun Hashimoto,<sup>2</sup> Ryuto Nishimura,<sup>2</sup> Akiyoshi Horiguchi,<sup>2</sup> Yuichiro Kobayashi,<sup>2</sup> Hiroyasu Yamaguchi<sup>2</sup>

This study aimed to explore the relationship between the number of sulfur atoms in polymers and their mechanical properties, shedding light on the impact of sulfur atoms on polymers. In this investigation, PE-S<sub>n</sub> polymers with varying sulfur numbers were synthesized by manipulating the equivalents of CS and base (Na<sub>2</sub>S·5H<sub>2</sub>O). Notably, high sulfur numbers resulted in the formation of rubbery polymers. All synthesized PE-S<sub>n</sub> polymers exhibited low solubility to major organic solvents. The sulfur number of PE-S<sub>n</sub> was determined through elemental analysis, and each property was assessed after monitoring changes in the sulfur number. The study revealed that thermal properties of PE-S<sub>n</sub> exhibited variations based on the sulfur number. Furthermore, tensile testing of the rubbery polymers showed that the breaking strain increased and Young's modulus decreased as the sulfur number increased.

**Keywords :** Sulfur; Sulfur-containing polymer; Polycondensation

重縮合による硫黄含有ポリマーの合成では、環状硫黄(CS)を塩基によって開環した直鎖硫黄(LS)を反応に使用することにより硫黄数の異なるポリマーが得られる。本研究では、ポリマー内の硫黄数と力学特性の相関関係を調査し硫黄原子がポリマーに及ぼす影響を明らかにするため、下記スキームの CS と塩基(Na<sub>2</sub>S·5H<sub>2</sub>O)の当量を変えることでポリマー内の硫黄数が異なる PE-S<sub>n</sub> を合成した。PE-S<sub>n</sub> は硫黄数が小さいと粉末状のポリマー

になり、硫黄数が大きいとゴム状のポリマーとなった。合成した PE-S<sub>n</sub> はいずれも主要

な有機溶媒に不溶であった。元素分析によって PE-S<sub>n</sub> の硫黄数を計算し、硫黄数の変化を確認した後、各物性評価を行った。硫黄数の違いによって PE-S<sub>n</sub> の熱分解温度やガラス転移温度などの物性が変化することがわかった。ゴム状のポリマーに対して引張試験を行ったところ、図 1 に示すように硫黄数が大きくなるほど破断歪みは 5.6%から 350%に増加し、ヤング率は 160 MPa から 1.5 MPa まで低下することがわかった。

Scheme 1

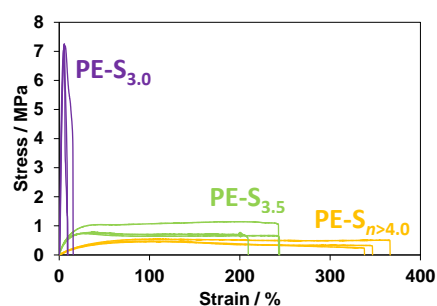
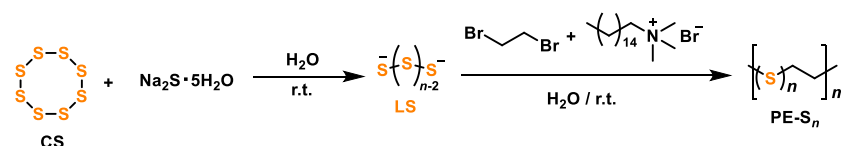


Figure 1. S-S curves of PE-S<sub>n</sub>.

## BiCl<sub>3</sub> を触媒とする種々のビスヒドロキシウレタンの重縮合による イソシアネートフリーなポリウレタン合成

(山形大院理工) ○小林 有理子・落合 文吾

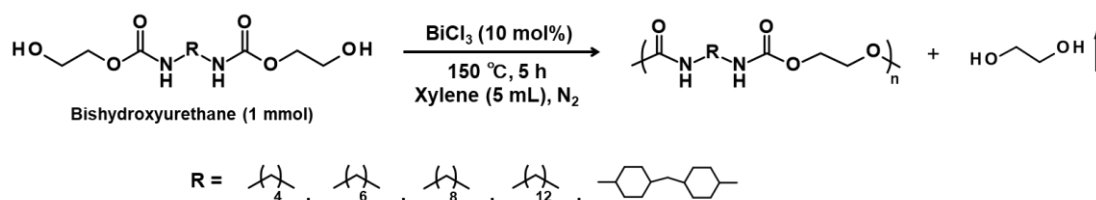
Isocyanate-free Polyurethane Synthesis by BiCl<sub>3</sub>-catalyzed Polycondensation of Various Bishydroxyurethanes (*Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University*) ○ Yuriko Kobayashi, Bungo Ochiai

Transurethanation polycondensation of bishydroxyurethanes is a phosgene- and isocyanate-free method for polyurethane synthesis. However, typical catalysts are highly toxic tin compounds, and it is desirable to develop less toxic catalysts. We have previously reported that bismuth compounds, which are less toxic than conventional Sn-based catalysts, act as catalysts in the self-polycondensation of bishydroxyurethanes derived from hexanediamine and ethylene carbonate, and that BiCl<sub>3</sub> exhibits the highest activity. The polyurethanes obtained by this method can introduce various structures into polyurethanes by the choice of diamine. In this work, polyurethanes were synthesized by self-polycondensation of various bishydroxyurethanes derived from diamines with different linear alkyl chains and alicyclic structures.

**Keywords :** Polyurethane; Isocyanate-free; Bismuth; Polycondensation

ホスゲン及びイソシアネートフリーなポリウレタン合成法として、ビスヒドロキシウレタンのトランスウレタン化重縮合があるが<sup>1)</sup>、代表的な触媒は毒性の高いスズ化合物<sup>2)</sup>であることから、毒性の低い触媒の開拓が望まれている。我々はこれまでに、ヘキサレンジアミンとエチレンカーボネートから得られたビスヒドロキシウレタンの自己重縮合において、Bu<sub>2</sub>SnO などの従来の Sn 系触媒よりも低毒性なビスマス化合物が触媒として作用し、BiCl<sub>3</sub> が最も高活性であることを報告した<sup>3)</sup>。

本手法で得られるポリウレタンは、ジアミンの選択により、様々な構造をポリウレタンに導入し得る。そこで本研究では、アルキル鎖長が異なる直鎖ジアミン、及び脂環式構造を有するジアミン由来のビスヒドロキシウレタンを用いた自己重縮合によりポリウレタンを合成した。



1) L. Maisonneuve, *et al.*, *Chem. Rev.*, **2015**, *115*, 12407-12439.

2) B. Ochiai, *et al.*, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2013**, *51*, 525-533. etc.

3) Y. Kobayashi, *et al.*, *JACI/GSC Symposium*, **2022**, *11*, II-6-04.

## メタセシス反応によるビニルポリマーへの酸化分解性の導入

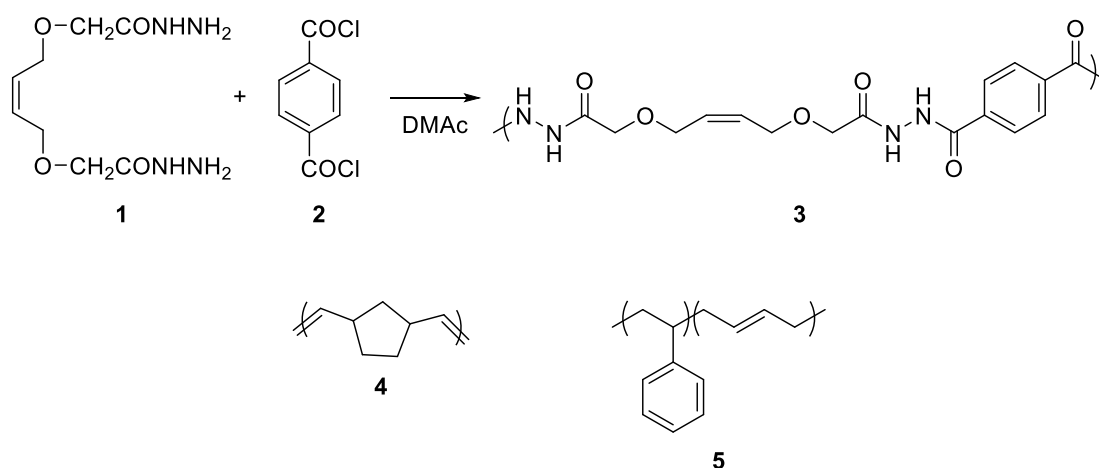
(神奈川大理) ○齋藤 穂高・木原 伸浩

Introducing Oxidatively Degradable to Vinyl Polymer by Olefin Metathesis Reaction (Graduate School of Science, Kanagawa University) ○Hodaka Saito, Nobuhiro Kihara

Diacylhydrazine is chemically stable, although it readily decomposes to carboxylic acid and nitrogen gas by the treatment with oxidants such as sodium hypochlorite. Therefore, polymers bearing diacylhydrazine moiety on the main chain can be oxidatively degradable polymers. To incorporate diacylhydrazine moiety into the main chain of vinyl polymers, olefin metathesis reaction of unsaturated poly(diacylhydrazine) with vinyl polymers with C=C double bond in the main chain was investigated. Polycondensation of unsaturated bishydrazide **1** with terephthaloyl dichloride **2** gave poly(diacylhydrazine) **3** of  $M_n$  30,000,  $M_w/M_n$  610 (GPC, PSt standards, DMF) in 53% yield. Olefin metathesis reaction of **3** with unsaturated polymers **4** and **5**, and the oxidative degradation of resulting polymer were investigated.

**Keywords** : oxidative degradation; oxidatively degradable polymer; diacylhydrazine; olefin metathesis reaction; vinyl polymer

ジアシルヒドラジンは酸やアルカリには侵されないが、次亜塩素酸ナトリウム等の酸化剤によってカルボン酸と窒素ガスに容易に分解する。そのため、ジアシルヒドラジンを主鎖に組み込んだポリマーは酸化分解性ポリマーとなる。ビニルポリマーの主鎖にジアシルヒドラジンを組み込み、ビニルポリマーに酸化分解性を付与するために、主鎖に二重結合を持つビニルポリマーと不飽和ポリ（ジアシルヒドラジン）のオレフィンメタセシス反応を検討した。不飽和ジヒドラジド **1** とテレフタル酸クロリド **2** との重縮合により  $M_n$  30,000,  $M_w/M_n$  610 (GPC, PSt standards, DMF) の不飽和ポリ（ジアシルヒドラジン）**3** が収率 53% で得られた。得られた **3** を用いて、**4** や **5** といった不飽和ポリマーとのオレフィンメタセシス反応と生成ポリマーの酸化分解を検討している。



## スルフィドの酸化反応を利用した酸化分解性ポリエステルの合成と応用

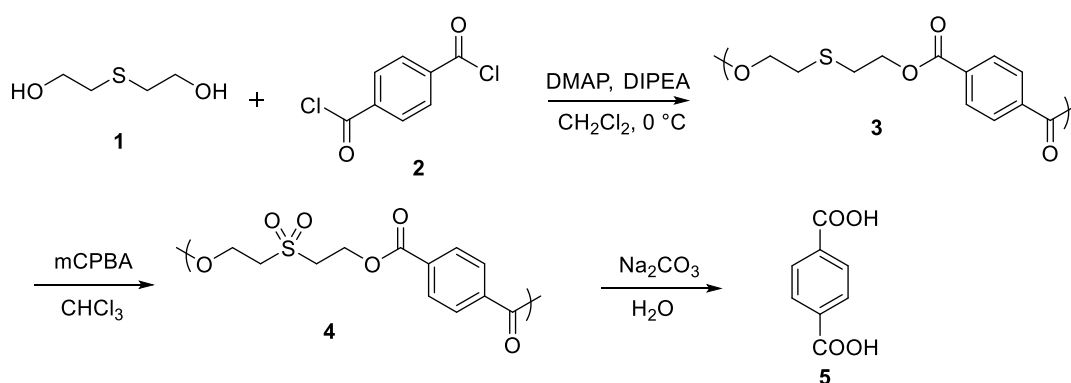
(神奈川大理<sup>1)</sup>) ○望月 美緒<sup>1</sup>・木原 伸浩<sup>1</sup>

Synthesis and Application of Oxidatively Degradable Polyesters Based on Oxidation of Sulfides (<sup>1</sup>Kanagawa University) ○Mio Mochizuki,<sup>1</sup> Nobuhiro Kihara,<sup>1</sup>

2-Thioethyl ester can be used as an oxidatively degradable functional group because of its rapid  $\beta$ -elimination even under mild basic conditions after oxidation to sulfone.<sup>1</sup> In this study, the synthesis and oxidative degradation of polyesters **3** prepared from 2,2'-thiodiethanol **1** as a diol component were investigated. Polycondensation of **1** and **2** yielded the desired polyester **3** in 78% yield with a peak molecular weight of 24,000 (GPC, PSt standards, CHCl<sub>3</sub>). **3** was oxidized with mCPBA in chloroform, and the sulfide moiety was quantitatively converted to sulfone to obtain polyester **4** in 95% yield. Polyester **4** underwent rapid degradation by the treatment with sodium carbonate solution via  $\beta$ -elimination. Therefore, the polyester with 2-thioethyl ester moiety can be an oxidatively degradable polymer.

**Keywords** : oxidative degradation, diacylhydrazine, sulfone, sulfoxide, sulfide, sodium carbonate

2-チオエチルエステルは、スルホンに酸化されると穏やかな塩基性条件でも速やかに $\beta$ 脱離することから酸化分解性官能基として利用可能であると考えられる<sup>1)</sup>。本研究では、2,2'-チオジエタノール **1** をジオール成分とするポリエステル **3** の合成と酸化分解を検討した。**1** と **2** の重縮合を行ったところ、ポリエステル **3** が収率 78% で得られた。**3** は GPC (CHCl<sub>3</sub>) でテーリングが見られたが、ピーク分子量 24000 であった。**3** をクロロホルム中 mCPBA で酸化したところ、スルフィド部位が定量的に酸化され、スルホン構造をもつポリエステル **4** が収率 95% で得られた。ポリエステル **4** は炭酸ナトリウム水溶液によっても $\beta$ -脱離が速やかに進行して分解した。このことから、得られたポリエステル **3** は酸化分解性ポリマーとなることがわかった。



- 1) (a) P. M. Hardy, H. N. Rydon, R. C. Thompson, *Tetrahedron Lett.* **1968** 9, 2525. (b) S. Inoue, K. Okada, H. Tanino, K. Hashizume, H. Kakoi, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 50, 2729.

## 酸化分解性エラストマーの開発

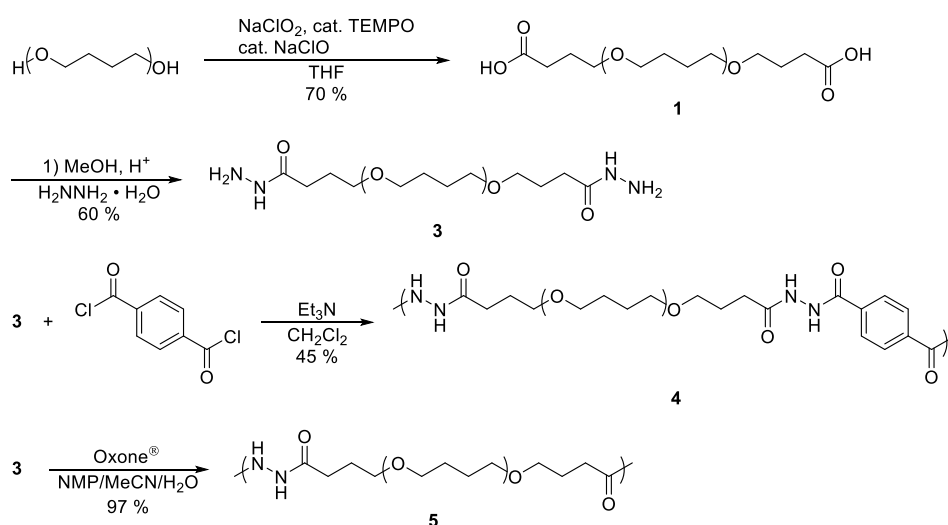
(神奈川大院理) ○露木 俊介・木原 伸浩

Development of Oxidatively Degradable Elastomers (*Graduate School of Science, Kanagawa University*) ○Shunsuke Tsuyuki, Nobuhiro Kihara

Diacylhydrazine is an oxidatively degradable functional group, and is a strong hydrogen-bonding unit. Therefore, oxidatively degradable elastomer is expected by using diacylhydrazine as a hard segment. The termini of poly(THF) were oxidized with sodium chlorite in the presence of TEMPO and sodium hypochlorite as catalysts to obtain dicarboxylic acid **1**. After esterification and hydrazination, dihydrazide **3** ( $M_n$  2,000) was obtained. In every reaction, the functionalization ratio was 100 %. Poly(diacylhydrazine) **4** ( $M_n$  15,300,  $M_w/M_n$  2.24) was synthesized by polycondensation of **3** with terephthaloyl chloride. **4** exhibited elastic nature. The oxidative coupling polymerization of **3** by Oxone<sup>®</sup> also yielded poly(diacylhydrazine) **5** ( $M_n$  22,700,  $M_w/M_n$  2.41). **1** was recovered by the oxidative degradation of **4** or **5** with sodium hypochlorite solution.

**Keywords** : oxidative degradation; elastomer; diacylhydrazine; poly(THF); Hydrogen bonding

酸化分解性官能基であるジアシルヒドラジンは高い水素結合能を持つため、これをハードセグメントとして用いたエラストマーは酸化分解性を持つと期待できる。ポリTHFの末端を、触媒としてTEMPOと次亜塩素酸ナトリウム存在下、亜塩素酸ナトリウムで酸化し、ジカルボン酸**1**を得た。これをエステル化した後、ヒドラジド化して $M_n$  2,000のジヒドラジド**3**を得た。いずれの反応も官能基化率100%で進行した。得られた**3**とテレフタル酸クロリドの重縮合により、 $M_n$  15,300 ( $M_w/M_n$  2.24)のポリ(ジアシルヒドラジン)**4**を得た。**4**はエラストマーの性質を示した。また、**3**をOxone<sup>®</sup>で処理し、酸化カップリング重合により $M_n$  22,700 ( $M_w/M_n$  2.41)のポリ(ジアシルヒドラジン)**5**を得た。**4**または**5**に次亜塩素酸ナトリウムを作用させると酸化分解し**1**が回収された。





## 酸化分解性の新規フェノール系エポキシ樹脂硬化剤の開発

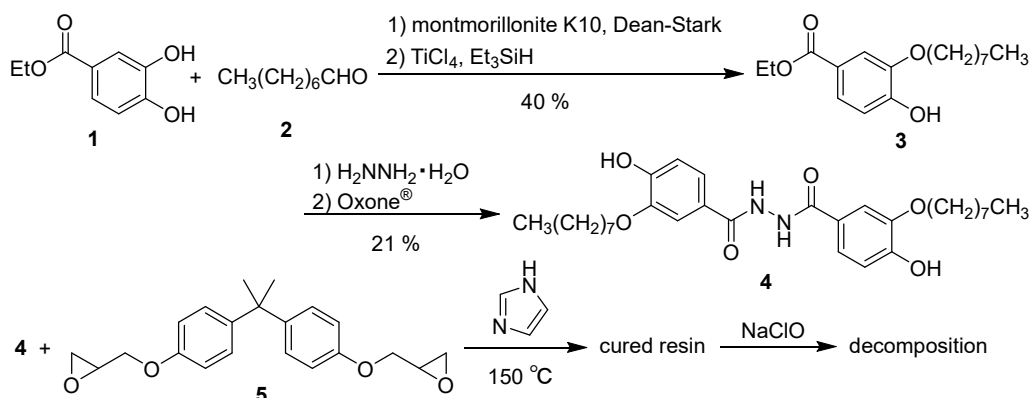
(神奈川大) ○橋爪 孝太・木原 伸浩

Development of a Novel Oxidatively Degradable Phenolic Epoxy Resin Curing Agent  
(Graduate School of Science, Kanagawa University) ○Kouta Hashizume, Nobuhiro Kihara

Diacylhydrazine is an oxidatively degradable functional group, and diphenol with diacylhydrazine moiety can be used as an oxidatively degradable curing agent for epoxy resin.<sup>1</sup> Acetalization of catechol **1** with an ester group and reductive ring-opening of the acetal ring gave **3** regioselectively. Diphenolic diacylhydrazine **4** with long alkyl chain was synthesized by the hydrazination of **3** and oxidative coupling. Epoxy resin **5** was cured by **4** by heating in the presence of imidazole, and cured resin exhibited oxidative degradability by the treatment with sodium hypochlorite solution.

**Keywords:** diacylhydrazine; oxidatively degradable polymer; epoxy resin curing agent; acetalization with solid acid; reductive ring-opening of cyclic acetal

ジアシルヒドラジンは特定の酸化剤によって速やかに分解する官能基であり、ジアシルヒドラジン構造を有するジフェノールはエポキシ樹脂の酸化分解性硬化剤として利用できる<sup>1)</sup>。エステル基を持つカテコール **1** をアセタール化し、アセタール環を還元的に開環したところ、**3** が位置選択的に得られた。**3** をヒドラジド化してから酸化カップリングすることで、長鎖アルキルエーテルを持つフェノール性ジアシルヒドラジン **4** を合成した。**4** をエポキシ樹脂 **5** と混和し、イミダゾールを加えて 150℃で加熱したところ硬化体を得られた。硬化体は次亜塩素酸ナトリウム水溶液で処理したところ、直ちに発泡して分解可溶化した。このことから、**4** は酸化分解性エポキシ樹脂硬化剤となることが分かった。



1) T. Oguri, A. Kawahara, N. Kihara, *Polymer*, **2016**, *99*, 83-89.

## *p*-フェニレンジアミンに対する光ペルフルオロアルキル化反応とポリイミドの合成

(お茶女大院理) ○角本 夏・神原 将・矢島 知子

Photo-induced Perfluoroalkylation of *p*-Phenylenediamine and Synthesis of Polyimides  
(Graduate School of Humanities and Sciences, Ochanomizu university) ○Natsu Kakumoto,  
Tadashi Kanbara, Tomoko Yajima

Fluorinated polyimides have excellent properties such as high transparency and low dielectric constant. However, their structures are limited, so the development of new fluorine-containing polyimides is demanded. We have developed the visible-light-induced perfluoroalkylation of anilines. In this study, we applied the condition of photo-induced perfluoroalkylation to *p*-phenylenediamine to synthesize diamine monomers. Furthermore, we achieved synthesis of novel fluorinated polyimides by polymerizing the synthesized diamine monomers with acid dianhydride.

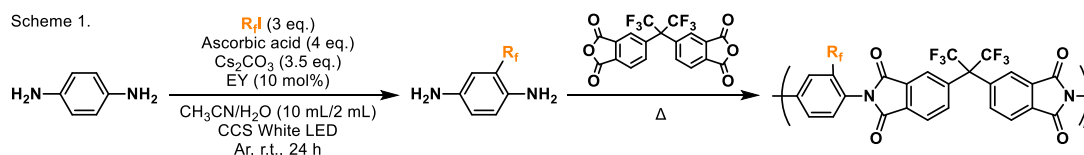
**Keywords :** Photo-induced radical reactions; Visible-light-induced perfluoroalkylation; Fluorinated polyimide; Aromatic polymer; *p*-Phenylenediamine

含フッ素ポリイミドは、ポリイミドが本来有する高い耐熱性、機械的強度、化学的安定性に加え、フッ素原子由来の低誘電性や無色透明性などの優れた特性を有する。しかしながら、これまで報告されているものは、フッ素原子やトリフルオロメチル基など短いフッ素鎖を有するものが多く、新規含フッ素ポリイミドの開発が期待される。

一方、当研究室では、ヨウ化ペルフルオロアルキルをフッ素源として用いた、アニリン類に対する可視光ペルフルオロアルキル化反応を報告している<sup>1)</sup>。本反応は、エオシン Y をフォトレドックス触媒として利用することで、遷移金属フリーの条件下、反応が進行する。

そこで本研究では、*p*-フェニレンジアミンに対して可視光ペルフルオロアルキル化反応を適用することで、長鎖のペルフルオロアルキル基を有するジアミンモノマーおよび含フッ素ポリイミドの合成を試みた (Scheme 1)。

初めにモノマー合成を行った。*p*-フェニレンジアミンに対し、ヨウ化ヘプタフルオロプロピルを 3 当量、アスコルビン酸を 4 当量、炭酸セシウムを 3.5 当量、エオシン Y を 10 mol% 添加し、白色 LED による光照射と攪拌を 24 時間行ったところ、目的のジアミンモノマーを 39% の収率で得た。さらに、得られたジアミンモノマーを酸二無水物と重合することで、新規含フッ素ポリイミドを合成した。



1) 中村 珠子, 伊藤 ゆり子, 柴田 桜子, 神原 将, 矢島 知子, 日本化学会第 102 回春季大会, **2022**, C202-2pm-08.

## 主鎖にペルフルオロエーテル基を有する新規含フッ素ポリイミドの合成

(お茶女大理) ○白野 里歩・中村 珠子・神原 将・矢島 知子

Synthesis of new fluorinated polyimides with perfluoroether groups in the main chain  
(Ochanomizu University) ○Riho Shirano, Tamako Nakamura, Tadashi Kanbara, Tomoko Yajima

Fluorinated polyimides have excellent properties such as low dielectric constant, high transparency, and low water absorption. In particular, polyimides having a perfluoroalkylene skeleton in the main chain are expected to have excellent processability and dielectric properties. In this study, we synthesized diamine monomers with perfluoroether groups in the main chain and polymerized them with acid dianhydride to synthesize novel fluorinated polyimides.

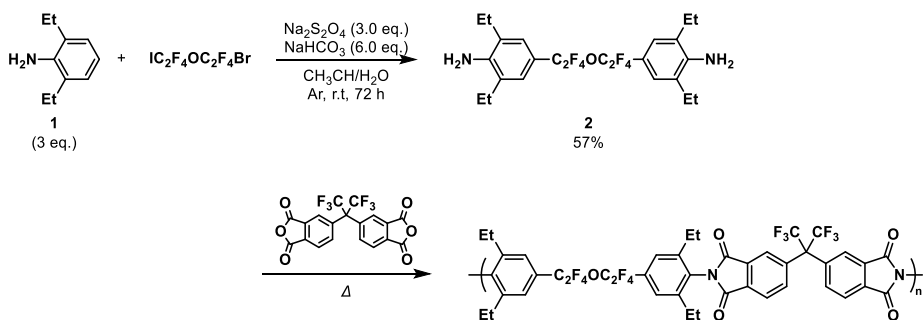
**Keywords :** Fluorinated polyimide; Perfluoroalkylation; Perfluoroether; Radical reaction; Aromatic polymer

含フッ素ポリイミドはフッ素特有の性質より、ポリイミド本来の特徴に加えて低誘電性や無色透明性、低吸水性などの優れた性質を持つ。そのため、エレクトロニクス分野や航空宇宙分野で幅広く用いられている。しかし、現在報告されている含フッ素ポリイミドの構造は側鎖に含フッ素基を導入したものが大半であり、その構造が限られている。よって、新規含フッ素ポリイミドの開発が期待される。

そこで本研究では、主鎖にペルフルオロエーテル鎖を有する新規ジアミンモノマーの合成及びポリイミドの合成を検討した。亜ジチオン酸ナトリウムを還元剤とする、アニリン類と  $\text{IC}_2\text{F}_4\text{OC}_2\text{F}_4\text{Br}$  との反応により、ペルフルオロアルキレン鎖を有するジアミンモノマーを合成した。この手法では遷移金属フリーの穏やかな条件で反応が進行する。さらに、得られたジアミンモノマーと市販の酸二無水物を加熱によって重縮合することで、新規含フッ素ポリイミドの開発に成功した。

発表時には、ポリイミドの熱物性を測定した結果についてもあわせて述べる。

Scheme 1.



# 配列制御炭素鎖ポリマーの合成を志向したマロン酸エステル合成型重合法

(北大理<sup>1</sup>・北大院総化<sup>2</sup>・北大院理<sup>3</sup>) ○目野 泰地<sup>1</sup>・土屋 竣資<sup>2</sup>・松岡 慶太郎<sup>2,3</sup>・佐田 和己<sup>2,3</sup>

Malonate ester synthesis-type polymerization method toward synthesis of sequence-controlled carbon chain polymers (<sup>1</sup>*School of Science, Hokkaido University*, <sup>2</sup>*Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University*, <sup>3</sup>*Faculty of Science, Hokkaido University*) ○Taichi Meno<sup>1</sup>, Shunsuke Tsuchiya<sup>2</sup>, Keitaro Matsuoka<sup>2,3</sup>, Kazuki Sada<sup>2,3</sup>

Carbon chain polymers whose main chains consist of  $sp^3$  carbon-carbon bonds have been synthesized mainly by polymerization of vinyl monomers or ring-opening metathesis polymerization of cyclic olefins with the precise control of the degree of polymerization and end groups. However, sequence control, particularly the distances between the side chain functional groups, remains difficult since the chain length in the unit structure is uniquely regulated by each polymerization method. In this study, we developed a malonic ester synthesis-type polymerization method to synthesize sequence-controlled carbon chain polymers. Polymerization of a monomer containing diethyl malonate structures and a dibromide monomer in DMF at 80°C proceeded to afford sequence-controlled polymers. The distance of side chains could be regulated by changing the length of the methylene unit in the monomer structure.

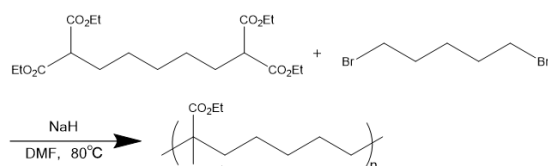
**Keywords:** Carbon-chain polymers;  $sp^3$  carbon-carbon bonds; Sequence control; Malonic ester synthesis; Polymerization

主鎖が  $sp^3$  炭素-炭素結合からなる炭素鎖ポリマーは、主にビニルモノマーの重合や環状オレフィンの開環メタセシス重合によって合成されており、これまでに重合度や末端基の精密制御が達成されてきた。しかし、重合法ごとにユニット構造内の主鎖炭素数や置換基の種類・間隔が限定されるため、ユニット構造の自在な設計は困難といえる<sup>1</sup>。本研究では、1炭素ごとの配列が制御された炭素鎖ポリマーの合成を目指し、マロン酸エステル合成を応用した  $sp^3$  炭素-炭素結合形成を介する重合法を開発した<sup>2</sup>。

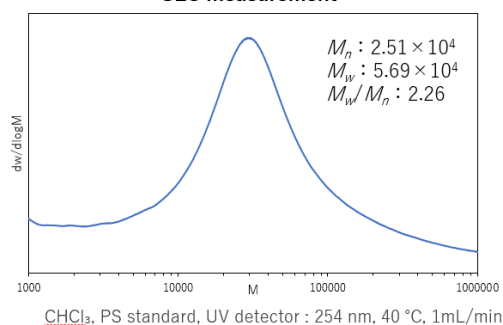
マロン酸ジエチル構造を有する二官能性モノマーとブロモ基を有する二官能性モノマーを DMF 中 80°C で反応させることで、 $M_n=2.51 \times 10^4$  程度の 5 炭素おきにマロン酸ジエチル構造を有するポリマーが得られた。また、マロン酸ジエチル構造の間隔が異なるポリマーや、マロノニトリルなどの電子求引基が異なるポリマーの合成を行い、熱特性などの比較を行った。

1) Nishimori, K.; Ouchi, M. *Chem. Commun.* **2020**, 56, 3473.

2)  $S_N2$  polymerization has been reported. Shen, Y.; Cong, H.; Yu, B.; Gao, L.; Jiao, C. *RSC Adv.* **2019**, 9, 40455



SEC measurement



## 新規ホスフィンスルフィド高分子の合成とその応用

(愛媛大院理工) ○小澤孝太・太田英俊・林 実

Synthesis and Application of New Phosphine Sulfide Polymers (*Graduate School of Science and Engineering, Ehime University*) ○Kota Ozawa, Hidetoshi Ohta, Minoru Hayashi

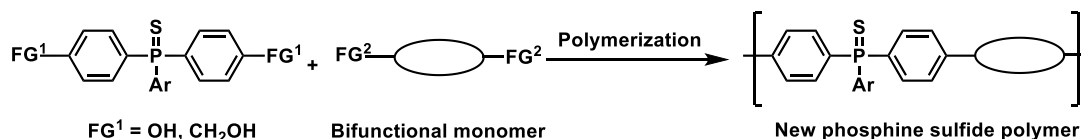
Polymers containing phosphorus atoms are used as functional materials such as flame retardants, polymer immobilizing ligands, and high refractive index materials. In addition, those polymers are expected to exhibit various functions based on the coordination of phosphorus atoms and the molecular structure in the main chain. However, preparable structures around the phosphine units are quite limited due to poor synthetic methods for phosphines. We have already reported Pd-catalyzed P-C cross-coupling reactions and synthesized various bifunctional phosphine sulfide compounds by using these reactions. Herin, we wish to report the polymerization of bifunctional phosphine sulfide monomers with hydroxy groups at both ends and various bifunctional monomers. Application of the obtained new phosphine sulfide polymers will also be reported.

**Keywords :** Cross-coupling reaction; Phosphine Sulfide Polymer

有機リン官能基を含む高分子は、難燃剤、高分子固定化配位子、高屈折率材料など機能性材料として用いられている。これらの主鎖にリン原子を有する高分子は、主鎖中に含まれるリン原子の配位や分子構造に基づく様々な機能の発現が期待されている。しかしながら、有機リン化合物の合成法の制約により合成できる構造の自由度は限られていた。演者らは、Pd 触媒 P-C クロスカップリング反応<sup>1,2)</sup>を既に報告しており、この反応により種々の二官能性ホスフィンスルフィド化合物を合成できることを示している。

今回、この二官能性ホスフィンスルフィドモノマーと各種二官能性モノマーの重合を行い、新規ホスフィンスルフィド含有高分子の合成に成功したので、その応用と併せて報告する。

P-C クロスカップリング反応による2つの *p*-アニシル基の導入に続く脱メチル化反応、または2つの *p*-ヒドロキシメチルフェニル基の導入により、両末端に水酸基を有する様々な二官能性ホスフィンスルフィドモノマーを合成した。続いて、得られたモノマーと各種二官能性モノマーの重合により、それぞれ対応するホスフィンスルフィド含有高分子が収率良く得られることを見出した。発表では、ホスフィンスルフィドモノマーと各種二官能性モノマーの重合検討結果に加え、得られた新規ホスフィンスルフィド含有高分子の応用について述べる。



1) Hayashi, M.; Matsuura, T.; Tanaka, I.; Ohta, H.; Watanabe, Y. *Org. Lett.*, **2013**, *15*, 628.

2) Ohta, H.; Xue, Q.; Hayashi, M. *Eur. J. Org. Chem.*, **2018**, *6*, 735.

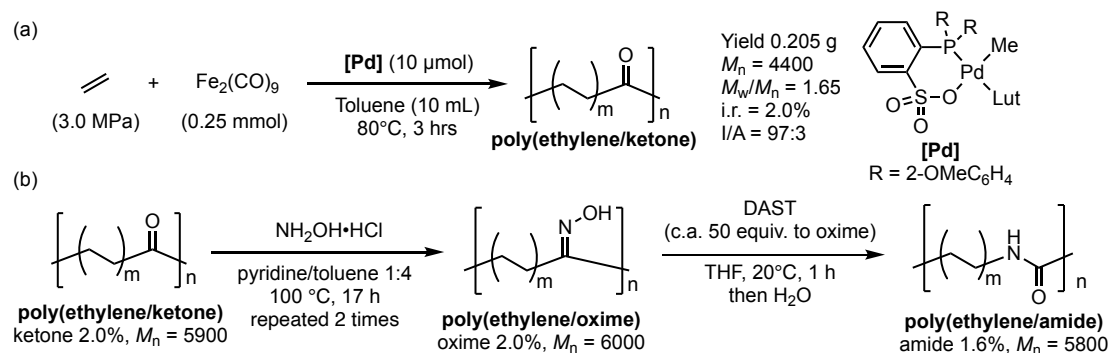
## Polyethylenes Bearing In-chain Amide Groups *via* Beckmann Rearrangement: Synthesis and Their Physical Properties

(<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, <sup>2</sup>Institute of Industrial Science, The University of Tokyo) ○Yipu Lu<sup>1</sup>, Kohei Takahashi<sup>1</sup>, Jian Zhou<sup>2</sup>, Shintaro Nakagawa<sup>2</sup>, Naoko Yoshie<sup>2</sup>, Kyoko Nozaki<sup>1</sup>

**Keywords:** Polyethylene; Beckmann Rearrangement; Polyamide; Main Chain Editing

The post-polymerization modification of polymer is a useful method to improve properties of commodity plastics. Insertion of atoms into polymer main chain is rather attractive, which would allow the significant change of physical properties of polymer. However, relatively less examples are known utilizing Schmidt rearrangement, Baeyer-Villiger oxidation, Claisen rearrangement, etc. Recently, Mecking *et al* and our group reported the polymerization of high density polyethylene (HDPE) bearing isolated in-chain carbonyls from ethylene and CO or Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> as a CO source (**Figure 1a**).<sup>1,2</sup> Furthermore, Mecking *et al* also reported the Baeyer-Villiger oxidation of polyethylene bearing in-chain carbonyls to polyethylene-ester, which demonstrates the potential of polyethylene-ketone as a substrate for main chain editing.<sup>3</sup>

In this work, polyethylenes bearing in-chain amide groups were synthesized by oxime-formation and Beckmann rearrangement of polyethylenes bearing in-chain carbonyl groups (**Figure 1b**). Despite the low solubility of the polymers, the use of DAST as a highly reactive promoter of Beckmann rearrangement allowed high conversion to amide functional group at room temperature with no remarkable decrease of molecular weight.<sup>4</sup> The new polymer showed similar thermal stability and melt property with polyethylene, however, the tensile test of the polymer revealed significantly increased strength compared to an unfunctionalized polyethylene bearing similar molecular weight, probably due to the hydrogen-bonding of amide groups.



**Figure 1.** Post-polymerization modification of polyethylene bearing in-chain carbonyls

**Reference:** 1. S. Tang, F. W. Seidel, K. Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 26506. 2. M. Baur, F. Lin, T. O. Morgen, L. Odenwald, S. Mecking, *Science* **2021**, 374, 604. 3. M. Baur, N. K. Mast, J. P. Brahm, R. Habé, T. O. Morgen, S. Mecking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202310990. 4. Y. Lu, A. Kasahara, T. Hyodo, K. Ohara, K. Yamaguchi, Y. Otani, T. Ohwada, *Org. Lett.* **2023**, 25, 3482.

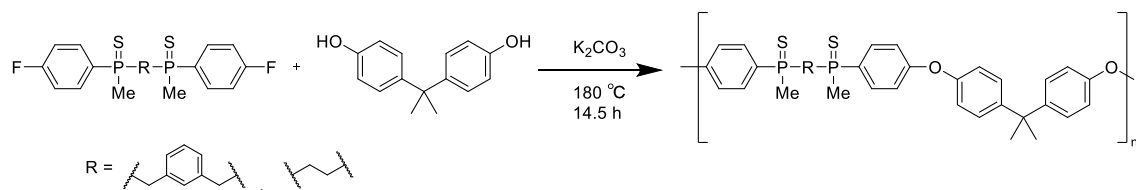
## ホスフィンスルフィド基を高密度に有する芳香族ポリエーテルの合成と物性評価

(東工大物質理工<sup>1)</sup>) ○関 直祥<sup>1</sup>・一二三 遼祐<sup>1</sup>・富田 育義<sup>1</sup>

Synthesis and Properties of Aromatic Poly(ether)s with High Content of Phosphine Sulfide Groups (<sup>1</sup>*Department of Chemical Science and Engineering, School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*) ○Naoyoshi Seki<sup>1</sup>, Ryoyu Hifumi,<sup>1</sup> Ikuyoshi Tomita<sup>1</sup>

Phosphine sulfide has some unique properties, such as high stability to heat, air, and moisture, high molar refractivity, low polarity, and so on. We have previously reported the synthesis and high refractive index properties of aromatic poly(ether)s with triphenylphosphine sulfide groups in the main chain.<sup>1)</sup>In this study, polymers with high content of phosphine sulfide groups were prepared toward high refractive index materials. That is, the polymers were synthesized by the nucleophilic aromatic substitution reaction of bisphenol A with monomers having two (*p*-fluorophenyl)methylphosphine sulfide moieties linked by *m*-xylylene or ethylene groups in the presence of potassium carbonate as a base. Properties of the resulting polymers including thermal stability and refractive indices will also be described.

ホスフィンスルフィド基は高い分子屈折や低極性、高い熱安定性などの特長を有する官能基である。我々はこれまでに、トリフェニルホスフィンスルフィド部位を主鎖に有する芳香族ポリエーテルの合成と高屈折率特性を報告している<sup>1)</sup>。本研究では、さらなる高屈折率化を目的に、繰り返し単位中にホスフィンスルフィド基を高密度に有するポリマーを設計・合成した(Scheme 1)。すなわち、二つの (*p*-フルオロフェニル) メチルホスフィンスルフィド基を *m*-キシレンおよびエチレンリンカーで繋いだモノマーを合成し、ビスフェノール A との芳香族求核置換反応によってそれぞれ数平均分子量  $M_n=4900$ ,  $M_w=28000$  および  $M_n=890$ ,  $M_w=2900$  のポリエーテルを得た。これらのポリマーの熱分解温度・難燃性等の熱特性、および屈折率等の光学特性についても報告する。



Scheme 1. Synthesis of aromatic poly(ether)s with high content of phosphine sulfide groups.

1) Hifumi, R.; Tomita, I. *Polymer* **2020**, *186*, 121855.

## ジチオアセタール骨格を有する高屈折率ポリマー

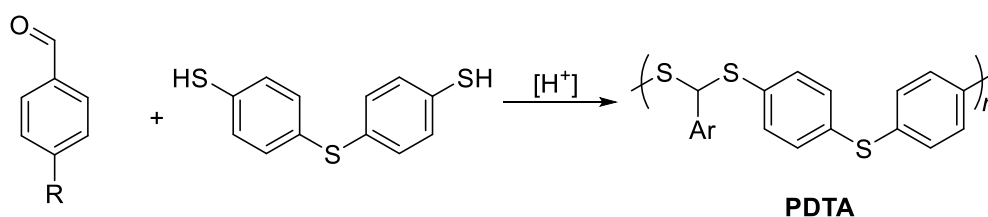
(早大理工) ○ 矢野 智也、安 澤鑫、渡辺 清瑚、小柳津 研一

Dithioacetal-containing High Refractive Index Polymers (*Dept. of Applied Chem., Waseda University*) ○Tomoya Yano, Zexin An, Seigo Watanabe, Kenichi Oyaizu

Poly(dithioacetal)s can be regarded as a sulfur-containing polymer with a methine spacer, which would be a promising candidate for transparent yet high refractive index polymers. Here, we synthesized the dithioacetal-containing polymers (**PDTA**) and elucidated their structure-property relationships. A series of **PDTA** were synthesized via the polycondensation of 4,4'-thiobisbenzenethiol and the benzaldehyde derivatives, yielding high-molecular-weight polymers ( $M_w \sim 10^4$ ) with efficient solubility and amorphous properties. **PDTA** were subsequently fabricated as optical thin films via wet-processing, and based on their high sulfur content, **PDTA** exhibited outstanding optical properties including visible transparency (ca. 95 %T) and high refractive indices ( $n_D \sim 1.76$ ).

**Keywords** : Dithioacetal, Sulfur, High Refractive Index

ポリ(ジチオアセタール)は硫黄含有率が高く<sup>1-2)</sup>、メチンスペーサーを有することから、可視光用途の高屈折率ポリマーの候補として有望である。本報告では、4,4'-チオビスベンゼンチオールとベンズアルデヒド誘導体の重縮合によって、ポリ(フェニレンスルフィド)骨格を有する種々のポリ(ジチオアセタール)(**PDTA**)を合成し、熱・光学特性を明らかにした (**Scheme**)。得られた **PDTA** は高分子量 ( $M_w \sim 10^4$ ) かつ非晶性であり、汎用有機溶媒に可溶であることからガラス基板上に湿式成膜可能であった。得られた薄膜は可視光域において高い透明性 ( $\sim 95\%$ T) を示し、高屈折率 ( $n_D \sim 1.76$ ) を示した。**PDTA** の側鎖置換基を種々拡張し、更に高い屈折率を示す構造も見出したので、当日報告する。



**Scheme**

- 1) S. Watanabe, T. Takayama, K. Oyaizu, *ACS Polym. Au* **2022**, 2, 6, 458-466.
- 2) S. Watanabe, K. Oyaizu, *BCSJ* **2023**, 96, 10, 1108-1128.



## 超強酸を用いた酸化重合によるフッ素含有ポリ(フェニレンスルフィド)の合成

(早大理工) ○吉田 有希・三浦 嵩真・渡辺 清瑚・小柳津 研一

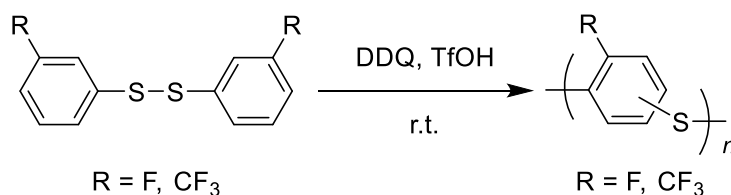
Synthesis of Fluorinated Poly(phenylene sulfide)s Enabled by Superacid-catalyzed Oxidative Polymerization (*Dept. of Applied Chem., Waseda University*)

○Yuki Yoshida, Shuma Miura, Seigo Watanabe, Kenichi Oyaizu

Poly(phenylene sulfide) (PPS) derivatives are functional polymers with excellent thermal and optical properties, originated from their high sulfur and aromatic content. Oxidative polymerization of aromatic disulfides is one synthetic route towards PPS derivatives, despite its substrate scope has been limited only for the electron-donating substituents due to its mechanism regarding the electrophilic substitution reaction. Here, we succeeded in preparing fluorinated PPS *via* the superacid-catalyzed oxidative polymerization. The resulting polymers showed amorphous properties, excellent solubility, and their thin films represented high visible-transparent features. Dielectric properties of the polymers will also be discussed.

**Keywords :** Oxidative Polymerization, Poly(phenylene sulfide), Fluorine, Dielectric Properties

ポリ(フェニレンスルフィド)(PPS) およびその誘導体は、その芳香環・硫黄含量の高さに由来して、優れた耐熱性・光学特性などを示す<sup>1)</sup>。我々はこれまでに、芳香族ジスルフィドの酸化重合による PPS 誘導体の合成を報告してきたが、その重合機構は芳香族求電子置換反応に基づくため、電子求引基を有する PPS 誘導体の合成への適用は従来困難とされてきた。本報では、酸化重合における酸触媒として超強酸のトリフルオロメタンスルホン酸 (TfOH) を用いることで、側鎖にフルオロ系置換基を有する PPS 誘導体の合成に成功した (**Scheme**)。得られたポリマーは非晶性であり、湿式製膜により得られた薄膜は高い可視光透明性 (~96 %T) を示した。当日はポリマーの誘電特性も報告する。



**Scheme**

- 1) S. Watanabe, T. Takayama, K. Oyaizu, *ACS Polym. Au* **2022**, 2, 458-466.

## 硫黄含量の制御によるジメチル置換ポリ(フェニレンスルフィド)-ポリ(フェニレンオキシド)共重合体の低誘電損失化

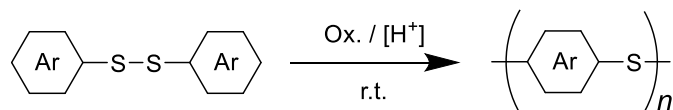
(早大理工) ○中村 勇渡・三浦 嵩真・渡辺 清瑚・小柳津 研一

Synthesis of Dimethyl-Substituted Poly(phenylene sulfide)-Poly(phenylene oxide) Copolymers via Oxidative Polymerization and Their Properties (*Dept. of Applied Chem., Waseda Univ.*) ○ Yuto Nakamura, Shuma Miura, Seigo Watanabe, Kenichi Oyaizu

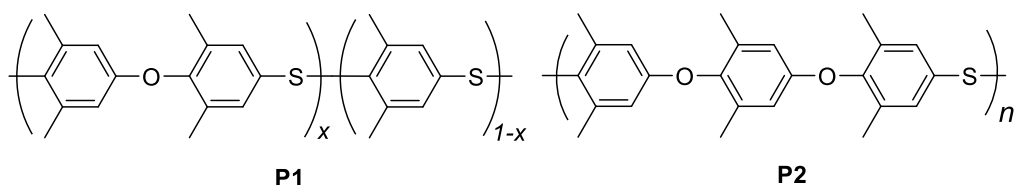
Oxidative polymerization of diaryl disulfide is a facile and promising synthetic route for preparing poly(phenylene sulfide) (PPS) derivatives, exhibiting tunable properties in accordance with the side chain structures. In this study, we prepared the PPS derivatives having poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO) linkages towards minimizing dielectric loss of PPS/PPO-based polymers (**Figure 1**). Two kinds of PPS-PPO copolymers, **P1** and **P2**, were synthesized *via* oxidative polymerization, which resulted in high yield and high molecular weight ( $M_w \sim 1.7 \times 10^4$ ). Notably, the synthesis of **P1** resulted in adjustable copolymerization ratio, leading to their tunable thermal and optical properties. **P1** and **P2** represented suitable properties for optical and dielectric polymers, such as amorphous nature, high solubility, and thermostability ( $T_g > 185^\circ\text{C}$ ). Dielectric properties of the polymers will also be discussed.

**Keywords** : Oxidative Polymerization, Poly(phenylene sulfide), Poly(phenylene oxide), Low Dielectric Properties

ポリ(フェニレンスルフィド) (PPS) は芳香族ジスルフィドの酸化重合により合成され、側鎖に多様な置換基を結合した誘導体にも拡張可能である<sup>1)</sup>。本報では主鎖内にフェニレンオキシド骨格を導入した構造へと拡張し、ジメチル置換 PPS とポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシド) (PPO) の共重合体 **P1** と、フェニレンオキシド骨格を多く含む交互共重合体 **P2** を合成した (**Scheme 1**, **Fig. 1**)。 **P1** は高収率 (～58%) で得られ、導入率に応じてガラス転移温度・光学特性を制御可能であった。 **P1** と **P2** はいずれも高分子量体 ( $M_w \sim 1.7 \times 10^4$ ) で、非晶性・溶媒可溶性・高耐熱性 (ガラス転移温度  $T_g > 185^\circ\text{C}$ ) など、光学・誘電材料に適切な性質を示した。当日は誘電特性についても報告予定である。



**Scheme 1**



**Figure 1** Chemical structures of the PPS derivatives in this study

1) S. Watanabe, T. Takayama, K. Oyaizu, *ACS Polym. Au* **2022**, 2, 458-466.