

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

📅 Wed. Mar 26, 2025 9:00 AM - 11:40 AM JST | Wed. Mar 26, 2025 12:00 AM - 2:40 AM UTC 🏛️
[F]2404(2404, Bldg. 2, Area 4 [4F])

[[F]2404-1am] 18. Polymer

Chair: Hiroaki Imoto, Tomoko Yajima

🇯🇵 Japanese

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

[[F]2404-1am-01]

Synthesis and Properties of Polyimides with Fluorine Substituents on the Aromatic Ring and the Main Chain

○Riho Shirano¹, Tamako Nakamura¹, Yuriko Ito¹, Tadashi Kanbara¹, Shinji Ando², Tomoko Yajima¹ (1. Ocha. Univ, 2. Science Tokyo)

🇯🇵 Japanese

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

[[F]2404-1am-02]

Perfluoroalkylation of Bisphenols and their Utilization to Polymers

○Yuka Katsuno¹, Chikako Sato¹, Tadashi Kanbara¹, Tomoko Yajima¹ (1. Ochanomizu university)

🇯🇵 Japanese

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

[[F]2404-1am-03]

Synthesis and Conformational Evaluation of Helically Chiral Poly[1,4]diazocines Bearing Main Chain with Linked Chiral 8-Membered Rings

○Yukako Yoshinaga¹, Ryo Nishimaru¹, Michinori Suginome¹ (1. Graduate School of Engineering, Kyoto University)

🇯🇵 Japanese

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

[[F]2404-1am-04]

Eight-Membered-Ring Forming Cyclopolymerization of 2,2'-Diisocyano-1,1'-biphenyl Derivatives for the Synthesis of Chiral Macromolecules

○Hayato Konishi¹, Ryo Nishimaru¹, Yukako Yoshinaga¹, Michinori Suginome¹ (1. Kyoto University)

🇯🇵 Japanese

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

[[F]2404-1am-05]

Synthesis and polymerization of an AB₂-type monomer by dimerization of cage silsesquioxane○Naoki Yamaguchi¹, Cashew Nagashima¹, Hiroaki Imoto¹, Kensuke Naka¹ (1. Grad. Sch. Sci. Tech., Kyoto Inst. Tech.)

🇯🇵 Japanese

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

[[F]2404-1am-06]

Surface segregation behavior of octaalkoxy-substituted POSSs

○Nanami Okamura¹, Jinshiro Takeuchi¹, Hiroaki Imoto¹, Kensuke Naka¹ (1. Grad. Sch. Sci. Tech., Kyoto Inst. Tech.)

◆ Japanese

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

[[F]2404-1am-07]

Synthesis of supramolecular helical polymers with preferred handedness

○Ayako Ema¹, Takehiro Hirao², Takeharu Haino^{3,2} (1. Sch. of Sci., Hiroshima Univ., 2. Grad. Sch. of Adv. Sci. and Eng., Hiroshima Univ., 3. WPI-SKCM², Hiroshima Univ.)

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

Break

◆ Japanese

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

[[F]2404-1am-08]

Isolation of heterotelechelic PEGs and their application to rotaxane cross-linked polymers

○Yuki Sueyoshi¹, Toyokazu Tsutsuba², Tatsuo Taniguchi², Daisuke Aoki² (1. Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Faculty of Engineering, Chiba University, 2. Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Graduate School of Engineering, Chiba University)

◆ Japanese

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

[[F]2404-1am-09]

Synthesis and characterization of polymer networks cross-linked by macromolecular [2]rotaxanes

○SEOKJU HONG¹, Toyokazu Tsutsuba², Tatsuo Taniguchi², Daisuke Aoki² (1. Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Faculty of Engineering, Chiba University, 2. Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Graduate School of Engineering, Chiba University)

◆ Japanese

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

[[F]2404-1am-10]

Mobility effect of macromolecular [2]rotaxanes on the crystallization behaviors of axle polymers

○Nakamura Juri¹, Toyokazu Tsutsuba¹, Tatsuo Taniguchi¹, Daisuke Aoki¹ (1. Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Graduate School of Engineering, Chiba University)

◆ Japanese

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

[[F]2404-1am-11]

Design of Degradable Polymers Using Photocatalytic Ester C-O bond Cleavage

○Yasuyuki Nitta¹, Takashi Koike², Tsuyoshi Taniguchi³, Takashi Nishikata¹ (1. Yamaguchi University, 2. Nippon Institute of Technology, 3. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

◆ Japanese

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

[[F]2404-1am-12]

Development of degradable PEEK incorporating light-driven cleavable C-O bonds.

○Keisuke Yasuda¹, Yasuyuki Nitta¹, Takashi Nishikata¹ (1. Yamaguchi University)

◆ Japanese

11:10 AM - 11:20 AM JST | 2:10 AM - 2:20 AM UTC

[[F]2404-1am-13]

Development of Degradable Polymers Using Photocatalytic C-O Bond Cleavage Induced by Visible Light

○Shuji Watanabe¹, Yasuyuki Nitta¹, Takashi Nishikata¹ (1. Yamaguchi University)

◆ Japanese

11:20 AM - 11:30 AM JST | 2:20 AM - 2:30 AM UTC

[[F]2404-1am-14]

Synthesis and ammonolysis of the polymer composites composed of aliphatic polycarbonate and β -cyclodextrin

○Shuto Uchiumi¹, Toyokazu Tsutsuba², Tatsuo Taniguchi², Daisuke Aoki² (1. Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Faculty of Engineering, Chiba University, 2. Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Graduate School of Engineering, Chiba University)

◆ Japanese

11:30 AM - 11:40 AM JST | 2:30 AM - 2:40 AM UTC

[[F]2404-1am-15]

Effect of the chemical structure around the urethane linkage on the ammonolysis in aqueous solution

○Keitaro Ito¹, Kazuaki Rikiyama², Tatsuo Taniguchi², Daisuke Aoki² (1. Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Faculty of Engineering, Chiba University, 2. Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Graduate School of Engineering, Chiba University)

芳香環上及び主鎖にフッ素置換基を有するポリイミドの合成と物性

(お茶女大院理¹・東京科学大物質²) ○白野 里歩¹・中村 珠子¹・伊藤 ゆり子¹・神原 将¹・安藤 慎治²・矢島 知子¹

Synthesis and Properties of Polyimides with Fluorine Substituents on the Aromatic Ring and the Main Chain (¹Department of Chemistry, Ochanomizu University ²Science Tokyo) ○Riho Shirano,¹ Tamako Nakamura,¹ Yuriko Ito,¹ Tadashi Kanbara,¹ Shinji Ando,² Tomoko Yajima¹

In addition to the inherent properties of polyimides, fluorinated polyimides have excellent properties such as low dielectric constant and high transparency. In particular, polyimides having a flexible perfluoroalkylene skeleton in the main chain are expected to have excellent processability and dielectric properties. In this study, we attempted to synthesize diamines with high fluorine contents by introducing a perfluoroalkylene skeleton into fluorinated anilines. The resulting diamine was used for the synthesis of polyimides, and their physical properties were investigated.

Keywords : Fluorinated polyimide; Perfluoroalkylation; Radical reaction; Aromatic polymer; Refractive index

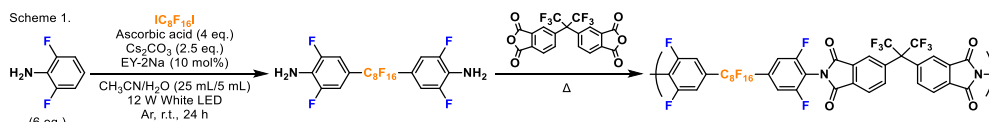
含フッ素ポリイミドは、ポリイミドが本来有する高い機械的強度、熱・化学的安定性に加え、フッ素原子に由来する低誘電性や透明性を有し幅広い分野で用いられている。しかし、現在報告されている含フッ素ポリイミドの構造は側鎖にフルオロ基やトリフルオロメチル基を導入したものが大半であり、その構造は限定されている。

一方、当研究室ではジヨードペルフルオロアルカンにフッ素源として用いた、アニリン類に対するペルフルオロアルキル化反応を報告している。さらに、得られた含フッ素ジアミンと酸二無水物の重合を行い、主鎖骨格中にペルフルオロアルキレン鎖を有する新規含フッ素ポリイミドを合成した¹⁾。

そこで本研究では、アニリン類として2,6-ジフルオロアニリンを用いて含フッ素ジアミンを合成し、続く重合を行うことで、芳香環上にフッ素原子を有する含フッ素ポリイミドの合成を行った。

初めにモノマー合成を行った。ヘキサデカフルオロ-1,8-ジヨードオクタンに対し、2,6-ジフルオロアニリンを6当量、アスコルビン酸を4当量、炭酸セシウムを2.5当量、エオシンYを10mol%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25%の収率で得た。さらに、得られたジアミンモノマーを含フッ素酸二無水物と重合することで、含フッ素ポリイミドを合成した。

発表時には、種々の物性測定の結果についてもあわせて述べる。



1) 中村珠子・伊藤ゆり子・神原将・石毛亮平・安藤慎治・矢島知子, 高分子学会予稿集, **71**(2), 3D14 (2022).

ビスフェノール類に対するペルフルオロアルキル化反応の開発とその展開

(お茶女大院理) ○勝野 有香、佐藤 千花子、神原 将、矢島 知子

Perfluoroalkylation of Bisphenols and their Utilization to Polymers

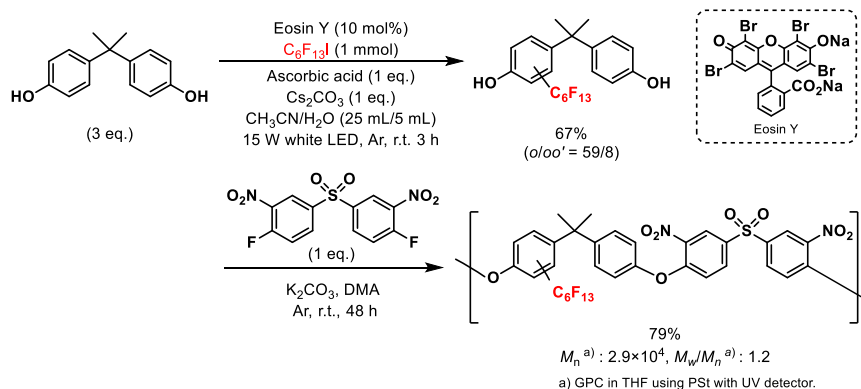
(Department of Chemistry, Ochanomizu University) ○Yuka Katsuno, Chikako Sato, Tadashi Kanbara, Tomoko Yajima

Since fluorinated polymers exhibit unique properties derived from the fluorine atom, they are used in various fields. On the other hand, bisphenols are used as monomers in various polymer compounds. And so, perfluoroalkylation of bisphenols is expected to lead to the synthesis of new fluorinated polymers. Here, we report visible-light-induced perfluoroalkylation of bisphenols by using organic dyes as a catalyst. Also, we report the synthesis of new fluorinated polymers using the synthesised monomers. **Keywords** : Perfluoroalkylation, Radical reaction, Bisphenols, Organocatalyst, Fluorinated polymers

含フッ素ポリマーは、フッ素原子に由来する優れた撥水・撥油性や高い耐熱性、低い屈折率などの性質を示すことから、様々な分野で用いられている。含フッ素ポリマーの合成法の一つとして、炭化水素系モノマーへのフッ素の導入、及びその重合がある。他方で、ビスフェノール類はさまざまな高分子材料および機能性材料の原料モノマーとして用いられている。そこで、ビスフェノール類に含フッ素骨格を導入することができれば、新たな含フッ素ポリマーの合成が期待できる。

当研究室では、入手容易なハロゲン化ペルフルオロアルキルと有機触媒を用いた、光ラジカル反応によるペルフルオロアルキル基の導入法の開発を行ってきた¹⁾。今回、これらの知見を基に、ビスフェノール類に対するペルフルオロアルキル化反応を試みたところ、フッ素源に対して基質を過剰に添加することにより、反応が進行することを見出した。

また、合成したモノマーを用いた重合反応により、新規含フッ素ポリマーの合成を行った。発表時には、構造の異なるモノマーを用いて重合を試みた結果についても併せて報告する。



- 1) (a) T. Yajima, *et al.*, *Eur. J. Org. Chem.*, **2017**, 15, 2126-2129. (b) T. Yajima, *et al.*, *Org. Lett.*, **2019**, 21, 138-141. (c) T. Yajima, *et al.*, *J. Org. Chem.*, **2022**, 87, 14923-14929.

主鎖に光学活性 8 員環連結構造を有するキラルらせんポリ[1,4]ジアゾシンの合成とその配座評価

(京大院工¹) ○良永 裕佳子¹・西丸 遼¹・杉野目 道紀¹

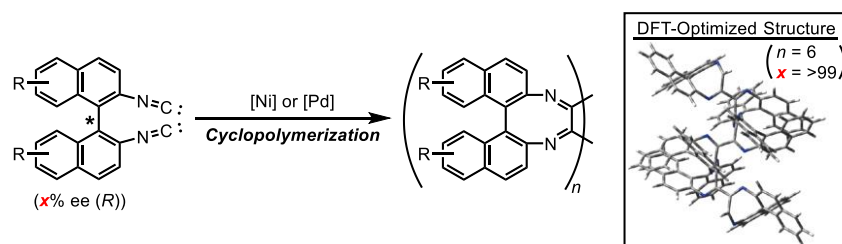
Synthesis and Conformational Evaluation of Helically Chiral Poly[1,4]diazocines Bearing Main Chain with Linked Chiral 8-Membered Rings (¹*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Yukako Yoshinaga,¹ Ryo Nishimaru,¹ Michinori Suginome¹

Precision synthesis of helical polymer is essential for understanding chiral molecular functions. Polyisocyanides, synthesized from isocyanide monomers, often adopt helical conformation. Notably, the cyclopolymerization of diisocyanides allows for the formation of rigid helical polymer. However, diisocyanide cyclopolymerization is limited to the single example, in which planar quinoxaline rings are formed with aromatization.¹⁾ Recently, we reported axially chiral 2,2'-diisocyano-1,1'-binaphthalenes cyclopolymerized via formation of saddle-shaped chiral 8-membered rings.²⁾ The resulting polymer exhibits circular dichroism, suggesting a chiral conformation of polymers. We herein report investigation of its helically chiral structure by calculation along with the influence of optical purity of monomers on it.³⁾

Keywords : Helical Polymer; Axial Chirality; Cyclopolymerization; Polyisocyanide; Isonitrile

らせん高分子の精密合成法の開拓は、キラル分子の機能を理解する上で重要である。ポリイソシアニドはその多くがらせん構造をとり、特にジイソシアニドの環化重合によれば主鎖に剛直な環構造が連結したらせん高分子を形成できる。しかしその環化は芳香族化を伴う平面 6 員環の形成反応の 1 例に限られており、芳香族化を伴わないより大きな環の形成による環化重合は困難であると考えられてきた。¹⁾

我々は最近、2,2'-位にジイソシアノ基を有する 1,1'-ビナフタレン類が、ニッケルやパラジウム触媒存在下、イソシアノ基の連続挿入によってキラル 8 員環形成を伴う重合反応を進行させることを見出した。²⁾ モノマーの軸不斉によりキラル高分子構造を形成することが円二色性スペクトルから示唆されていた。本研究では得られた高分子のキラルらせん構造を計算によって評価し、またモノマーの光学純度が高分子のキラル構造に与える影響について実験的に考察したので報告する。³⁾



- 1) a) Y. Ito, E. Ihara, M. Hirai, H. Ohsaki, A. Ohnishi, M. Murakami, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 403. b) Y. Ito, T. Ohara, R. Shima, M. Suginome, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9188.
- 2) R. Nishimaru, Y. Yoshinaga, M. Suginome, *The 104th CSJ Annual Meeting 2024*, D341-1am-13.
- 3) Y. Yoshinaga, R. Nishimaru, M. Suginome, *Chem. Lett.* **2025**, *Just Accepted*. DOI: 10.1093/chemle/upaf002.

2,2'-ジイソシアノ-1,1'-ビフェニル誘導体の 8 員環形成を伴う環化重合におけるキラリティー誘起

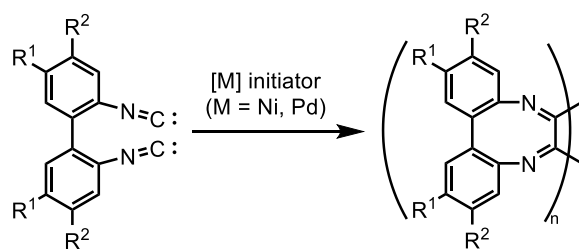
(京都大学) ○小西 捷斗・西丸 遼・良永 裕佳子・杉野目 道紀

Eight-Membered-Ring Forming Cyclopolymerization of 2,2'-Diisocyno-1,1'-biphenyl Derivatives for the Synthesis of Chiral Macromolecules (*Kyoto University*) ○Hayato Konishi, Ryo Nishimaru, Yukako Yoshinaga, Michinori Suginome

Helical polymers such as polyisocyanides¹⁾ and poly(quinoxaline-2,3-diyl)s²⁾ were synthesized by successive insertion of isocyno groups into carbon–metal bonds. Recently, we reported the synthesis of helical poly ([1,4]diazocine-2,3 diyl)s through the cyclopolymerization of axially chiral 2,2'-diisocyno-1,1'-binaphthalene derivatives with the use of organometal complexes as initiators.³⁾ In this study, we examined the polymerization of 2,2'-diisocyno-1,1'-biphenyl derivatives with no axial chirality for development of enantioselective cyclopolymerization. The polymerization was found to proceed smoothly, and the resulting polymer with a chiral side chain or chain end exhibited circular dichroism, which suggested the chiral conformation of the polymer.

Keywords : Polyisocyanide, Biphenyl, Circular Dichroism, Cyclopolymerization, Coordination Polymerization

イソシアノ基の炭素–金属結合への多重連続挿入反応に基づいた重合および環化重合により、ポリイソシアニド¹⁾やポリ(キノキサリン-2,3-ジイル)²⁾等のらせん高分子が合成されてきた。最近我々は、1,1'-ビナフチル骨格の 2,2'-位にイソシアノ基を導入したモノマーの環化重合により、らせん高分子ポリ([1,4]ジアゾシン-2,3-ジイル)が得られることを報告している。³⁾今回我々は、新しい不斉環化重合の開発を目指して、軸不斉を持たない 2,2'-ジイソシアノ-1,1'-ビフェニル誘導体の重合を検討した。重合反応は円滑に進み、高分子末端や側鎖にキラリ置換基を有する場合には高分子のキラリ構造由来と考えられる円偏光二色性が観測された。



1) a) Y. Yamamoto, N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1966**, 39, 1084. b) E. Schwartz, M. Koepf, H. J. Kitto, R. J. M. Nolte, A. E. Rowan, *Polym. Chem.* **2011**, 2, 33.

2) a) Y. Ito, E. Ihara, M. Hirai, H. Ohsaki, A. Ohnishi, M. Murakami, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 403. b) M. Suginome, T. Yamamoto, Y. Nagata, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **2015**, 73, 1141.

3) Y. Yoshinaga, R. Nishimaru, M. Suginome, *Chem. Lett.*, **2025**, Just Accepted. DOI:10.1093/chemle/upaf002.

かご型シルセスキオキサンの二量化による AB₂ 型モノマーの合成と高分子化

(京工織大院工学) ○山口 直輝・長嶋 夏秋・井本 裕顕・中 建介

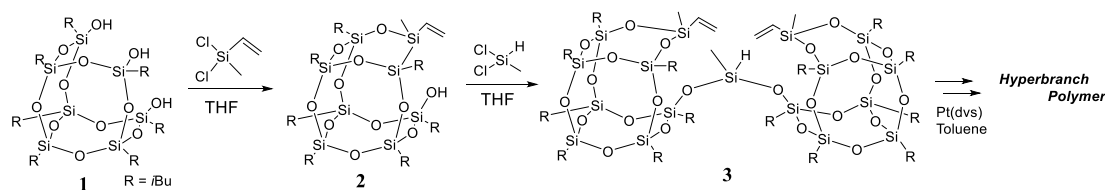
Synthesis and polymerization of an AB₂-type monomer by dimerization of cage silsesquioxane (Grad. Sch. Sci. Tech., Kyoto Inst. Tech) ○Naoki Yamaguchi, Cashew Nagashima, Hiroaki Imoto, Kensuke Naka

Cage silsesquioxane, denoted as polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS), is an organic-inorganic hybrid molecule having properties that cannot be achieved with commodity polymers. In this study, a hyperbranched polymer was synthesized by hydrosilylation polymerization from AB₂ dimer with controlled structures, capping two reaction points with dichlorosilane and linking the remaining one intermolecularly. Then, hyperbranched polymer and cyclic compound were obtained from AB₂-type dimer with multiple isomers, and the hyperbranched polymer showed higher thermal stability than the cyclic compound.

Keywords : Cage silsesquioxane; Organic-inorganic hybrid; Hyperbranch polymer

かご型シルセスキオキサン(POSS)は有機・無機ハイブリッド分子であり、これを主鎖に持つポリマーは汎用ポリマーでは実現できない物性を達成することができる。中でも頂点の1つが欠けた不完全 POSS は反応点を3つ持っているため、官能基修飾が容易であり、短工程でのハイパーブランチポリマーの合成が可能となる。当研究室では3つの反応点にヒドロシル基を導入して反応パートナーを1分子内に組み込んだ AB₃ 型モノマーを合成し、優れた熱特性を示すハイパーブランチポリマーが得られることが分かっている¹⁾。また、不完全 POSS の3つのシラノール基のうち2つをジクロロシランでキャッピングし、残りをヒドロシル基に変換することによって、AB 型モノマーが得られ、ヒドロシル化重合により構造が明確に定義されたホモポリマーが得られている²⁾。

そこで本研究では、ヘプタイズブチル POSS トリシラノール(**1**)の2つのシラノール基をジクロロシランでキャッピングした(**2**)を得た後、残りの1つを分子間で架橋することで構造制御された新規 AB₂ 型ダイマー(**3**)を合成し、ヒドロシル化重合によってハイパーブランチポリマーを得た(**Scheme 1**)。モノマー合成時に、**3**において複数の異性体が見られることが分かった。また、重合時にはハイパーブランチポリマーと環状化合物が得られ、ハイパーブランチポリマーは環状化合物よりも優れた熱特性を示すことが明らかとなった。



Scheme 1. Synthesis and polymerization of an AB₂-type monomer.

- 1) S.Yuasa, H. Imoto, K. Naka, *Polym. J.* **2018**, 50, 879.
- 2) T. Nakano, H. Imoto, K. Naka, *Inorg. Chem. Front.* **2024**, 11, 1781.

オクタアルコキシ置換 POSS の表面偏析挙動

(京工繊大院工芸) ○岡村 菜々美・武内 仁志朗・井本 裕顕・中 建介

Surface segregation behavior of octaalkoxy-substituted POSSs (*Grad. Sch. Sci. Tech., Kyoto Inst. Tech.*) ○Nanami Okamura, Jinshiro Takeuchi, Hiroaki Imoto, Kensuke Naka

Surface modification of polymers using surface segregation is a low-energy process compared to other modification methods. Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) are promising candidates for achieving enhanced surface segregation due to their spherically rigid nature and entropy advantage. Previously, we reported the hydrophobization as well as hydrophilization of polymer film surfaces using hydrophobic and hydrophilic-substituted POSS derivatives. Octaalkoxy-substituted POSS derivatives are of interest because they have reactive groups consisting of alkoxy groups at their 8 vertices. However, their properties and the structure and physical properties of the sol-gel products have not been well investigated. In this study, we investigated the surface segregation behavior of octaethoxy-substituted POSS (**1a**) and octaisopropoxy-substituted POSS (**1b**) by a casting method. Composite films were prepared by adding 3 wt% of **1a** and **1b** to poly(methylmethacrylate) (PMMA). The water contact angle measurement showed that the contact angle of the composite film of **1b** was higher than that of **1a**. Effective surface segregation of **1b** than **1a** was supported by XPS analysis.

Keywords: Cage-type silsesquioxane; Organic-inorganic hybrid; Surface segregation

表面偏析を利用した高分子の表面改質は、他の改質法と比較して低エネルギープロセスであることから注目されている。かご型シルセスキオキサン(POSS)はコンフォメーションの自由度が少なく、自由表面において周囲の高分子鎖よりもエントロピーロスが著しく小さいと考えられ、効果的な表面偏析剤として期待されている。これまで当研究室では疎水性 POSS 誘導体だけでなく親水性置換基を有する POSS 誘導体を高分子に少量添加することで、自己組織的に表面偏析させることを報告した¹⁾。オクタアルコキシ置換 POSS はその 8 頂点にアルコキシシリル基からなる反応性基を有しており興味を持たれているが、その特性や加水分解・縮合反応による縮合体の構造や物性については研究例が少ない²⁾。そこで本研究では、オクタエトキシ置換 POSS (**1a**) およびオクタイソプロポキシ置換 POSS (**1b**) を用いたキャスト法による表面偏析挙動について調査した(**Figure 1**)。 **1a** および **1b** を 3 wt% 含むポリ(メチルメタクリレート) (PMMA) クロロホルム溶液を調製し、キャスト法でコンポジット膜を作製した。得られた膜の水接触角測定を行なったところ、**1b** を含む膜の接触角は **1a** を含む膜よりも大きく、XPS 測定から前者は後者よりもより POSS 誘導体が表面偏析したことが明らかになった。

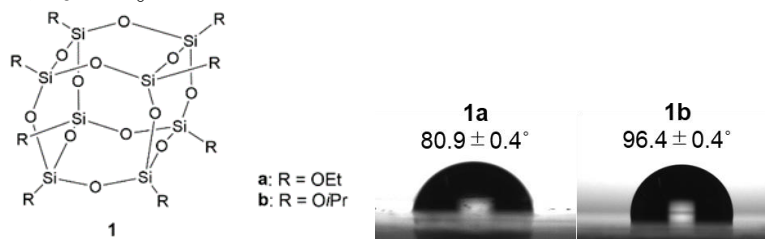


Figure 1. Structures of **1** and static water contact angles of PMMA composite films containing **1a** and **1b**

- 1) I. Tokuami, R. Suzuki, M. Nagao, A. Okada, H. Imoto, K. Naka, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2022**, 4, 5413–5421
- 2) N. Watanabe, H. Imoto, K. Naka, *Dalton Trans.*, **2024**, 53, 14986-14994

ビスキャビタンドの自己集合により生じる巻き方向の制御された超分子らせんポリマーの合成

(広島大理¹・広島大院先進理工²・広島大 WPI-SKCM^{2,3})

○依馬綾子¹・東睦良²・中村悠真^{2,3}・平尾岳大²・灰野岳晴^{2,3}

Synthesis of supramolecular helical polymers with preferred handedness (¹*School of Science, Hiroshima University*, ²*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*, ³*WPI-SKCM², Hiroshima University*)

○Ayako Ema,¹ Chikara Azuma², Yuma Nakamura^{2,3}, Takehiro Hirao,² Takeharu Haino^{2,3}

Our group succeeded in synthesizing the biscavitand-based supramolecular capsule polymers by the judicious use of dative bonds. The polymer chains were found to be chirally twisted to form the helical supramolecular polymers poly-**1**. The supramolecular polymers can capture guest molecules within the cavities defined by the capsule moieties. To direct the preferred handedness in the helix equilibria, we studied the chiral guest complexation of the capsule polymers. The addition of the chiral guest molecules (*R* or *S*)-**2** to the solution of poly-**1** resulted in the guest encapsulated capsule polymers, resulting in the one-handed helical supramolecular polymers.

Keywords : supramolecular polymer, resorinarene, molecular capsule, host-guest complexes

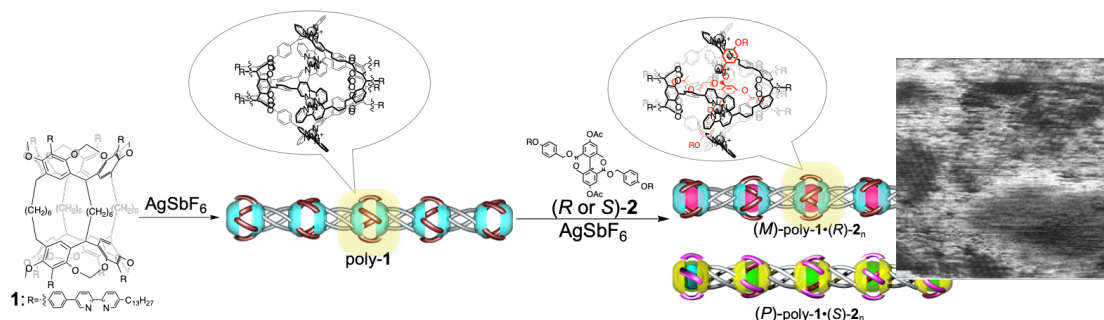


Figure1. Molecular structures of biscavitand **1**, poly-**1**, *S*-, *R*-**2**, and poly-**1**·**2** and their cartoon representation. Inset denotes the AFM image of poly-**1**·(*S*-**2**).

当研究室では、ビピリジン部位を有するビスキャビタンド分子 **1** に銀イオンを添加することで、配位結合による超分子ポリマーpoly-**1** の構築を試みている (図 1)。poly-**1** のキャビタンド部分は、銀イオンに配位することで右巻きもしくは左巻きにねじれた大きな空孔を有する分子カプセルを形成し、超分子らせんポリマーを形成する。本研究では、poly-**1** のカプセル部位にキラルなゲスト分子(*R* or *S*)-**2** を包接させることで、ゲスト分子のキラリティに対応した片巻きの超分子らせんポリマーを合成することを目的とした。

1 と(*R* or *S*)-**2** のクロロホルム溶液に銀イオンを添加することでゲスト分子を包接したポリマーpoly-**1**·(*R* or *S*)-**2**_n を合成した。調製した poly-**1**·(*R* or *S*)-**2**_n の溶液を HOPG 基板にキャストし、AFM 測定を行ったところ、基板上に規則的に配列したファイバー状の組織が観察されたことから超分子ポリマーの形成が示唆された。観察されたファイバーを拡大すると、poly-**1**·(*R*)-**2**_n の溶液から調整した AFM 像は左巻きのファイバー、poly-**1**·(*S*)-**2**_n の溶液から調整した AFM 像は右巻きのファイバーが可視化されたことから、ゲスト分子のキラリティに対応した片巻きの超分子らせんポリマーの生成を確認した。

ヘテロテレケリック PEG の分離とロタキサン架橋高分子への応用

(千葉大工¹・千葉大院工²) ○末吉 佑妃¹・筒場 豊和²・谷口 竜王²・青木 大輔²
 Isolation of heterotelechelic PEGs and their application to rotaxane cross-linked polymers
 (¹Faculty of Engineering, Chiba University, ²Graduate School of Engineering, Chiba University) ○Yuki Sueyoshi,¹ Toyokazu Tsutsuba,² Tatsuo Taniguchi,² Daisuke Aoki²

Heterotelechelic poly (ethylene glycol) (heterotelechelic PEGs) with different reactive functional groups are applicable to prepare the various functional materials, exploiting different reactivity of each end. As ethylene oxide, which is the monomer used to generate PEG, is a highly toxic gas, synthetic routes to hetero-telechelic PEGs remain limited, especially nowadays. Therefore, approaches toward heterotelechelic PEGs via post-polymerization modifications of commercially available PEGs would be attractive.

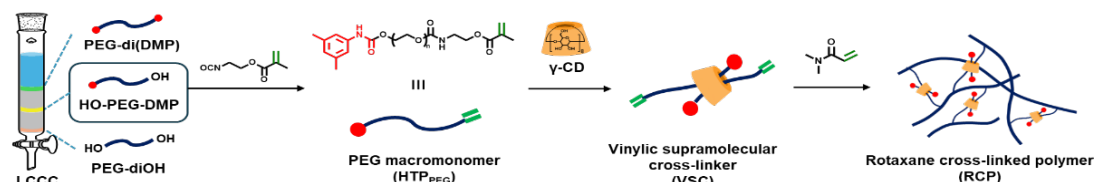
We have reported the precise separation of heterotelechelic PEGs with number average molecular weight over 1000 g/mol by using liquid chromatography at critical conditions (LCCC).^{1,2)}

In this study, we aimed to clarify the effect of molecular weight of supramolecular cross-linkers (VSCs)³⁾, consisting of heterotelechelic PEGs with the methacrylate group and γ -CD, on the mechanical properties of rotaxane cross-linked polymers (RCPs). RCPs were prepared by the radical polymerization of vinyl monomers in the presence of VSCs and characterized.

Keywords : Liquid chromatography at critical conditions; Heterotelechelic polymers; PEG; Supramolecular cross-linkers; Rotaxane cross-linked polymers

両末端に異なる官能基を有するヘテロテレケリックポリマー (HTP) は、その末端の反応性の違いを利用した多様なアプリケーションを可能にする。筆者らは、「高分子修飾」と、臨界条件液体クロマトグラフィー (LCCC) による「高分子の精密分離」を組み合わせることで、生体適合性を有し汎用性高分子として広く用いられているポリエチレングリコール (PEG) の HTP (HTP_{PEG}) を単離することに成功している。^{1,2)}

本研究では、HTP_{PEG} のアプリケーションとして、ラジカル重合活性基を有する HTP_{PEG} と γ -CD の貫通錯体からなる超分子架橋剤 (VSC)³⁾ の構造がロタキサン架橋高分子 (RCP) の物性に与える影響を明らかにすることを目的とした。具体的には、分子量の異なる種々の HTP_{PEG} から γ -CD と水中で混合することで VSC を調製し、ラジカル重合系に添加することで RCP を合成し、それぞれの物性を評価した。



1) R. Takashima, M. Ohira, H. Yokochi, D. Aoki, X. Li, H. Otsuka, *Soft Matter*, **2020**, *16*, 10869–10875. 2) T. Sato, R. Takashima, D. Aoki, H. Otsuka, *Polym. J.* **2022**, *54*, 1321–1329. 3) K. Jang, K. Iijima, Y. Koyama, S. Uchida, S. Asai, T. Takata, *Polymer*, **2017**, *128*, 379–385.

高分子[2] ロタキサンを架橋点に有する架橋高分子の合成とその特性評価

(千葉大工¹・千葉大院工²) ○HONG SEOKJU¹・筒場 豊和²・谷口 竜王²・青木 大輔²
 Synthesis and characterization of polymer networks cross-linked by macromolecular [2]rotaxanes (¹Faculty of Engineering, Chiba University, ²Graduate School of Engineering, Chiba University) ○SEOKJU HONG¹, Toyokazu Tsutsuba², Tatsuo Taniguchi², Daisuke Aoki²

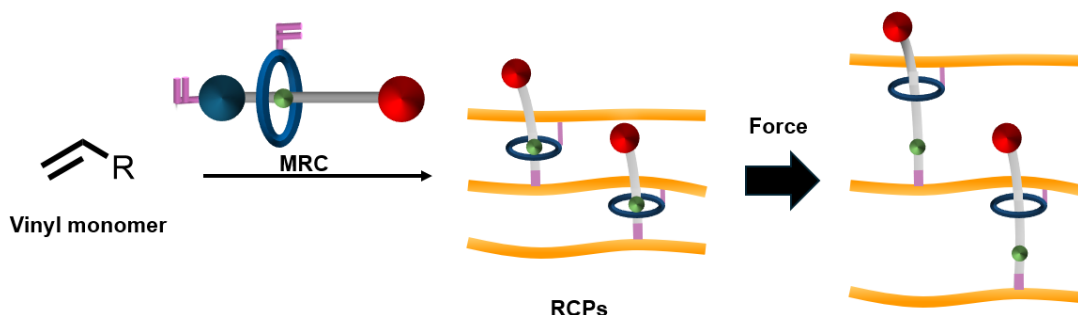
Rotaxane cross-linked polymers (RCPs) are characterized by the high mobility of the polymer chains at the cross-link points, which have attracted great interest from both scientific and practical viewpoints. However, RCPs generally have a complex cross-linked structure due to the presence of multiple wheel molecules within the polymer chain, and it is not clear how the components and their mobility affect their macroscopic properties.

In this study, to reveal true nature of RCP, we focus on a macromolecular [2]rotaxane cross-linker (MRC)¹ that comprises one wheel and one polymer axle, as a structure definite rotaxane crosslinker, and "initial position" of the wheel molecule in MRC. Namely, we synthesized RCP with MRC where initial position of each component was fixed by the electrostatic interaction. The effect of the cross-linked structure on the physical properties of RCP was evaluated.

Keywords : Rotaxane cross-linked polymers; initial position of the wheel molecule; polymers [2] rotaxanes

空間的な結合様式を特徴とするロタキサン架橋高分子は、高い膨潤性や延伸性さらには応力緩和特性といった従来の架橋高分子にはない特異な機能・物性を示す。しかしながら、一般的にロタキサン架橋高分子（RCP）は、高分子鎖内に複数の環成分を持っているため、複雑な架橋構造を有しており、その構成成分とその運動性がマクロな物性に及ぼす影響については明確ではない。

本研究では、RCPの架橋構造と物性との相関を明らかにするために、軸成分に対して1つの輪成分が貫通した構造明確なロタキサン架橋剤である高分子[2]ロタキサン（MRC）を用いて¹、その架橋構造が架橋高分子の物性に与える影響について評価した。特に、クラウンエーテルと2級アンモニウム塩との静電的相互作用を利用することで、架橋構造におけるそれぞれのコンポーネントの初期位置を固定した架橋高分子を対象とし、大変形時に起こる分子レベルのイベントがマクロな物性に与える影響についてその詳細を調査した。



1) J. Sawada, D. Aoki, S. Uchida, H. Otsuka and T. Takata, *ACS Macro Lett.* **2015**, 4, 598–601.

構成成分の運動性が高分子[2]ロタキサンの軸ポリマーの結晶化挙動に与える影響

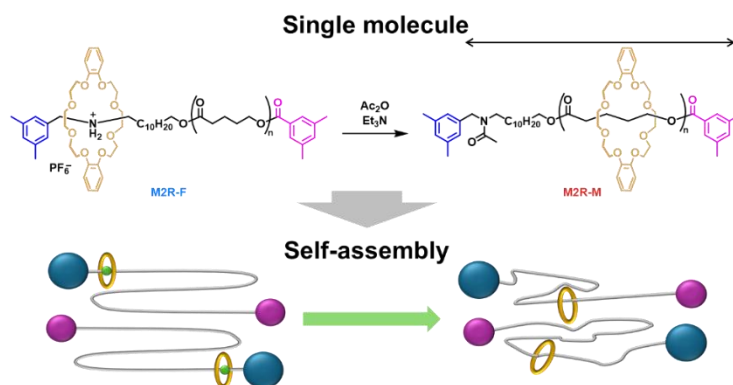
(千葉大院工¹) ○中村 朱里¹・筒場 豊和¹・谷口 竜王¹・青木 大輔¹

Mobility effect of macromolecular [2]rotaxanes on the crystallization behaviors of axle polymers (¹*Graduate School of Engineering, Chiba University*) ○Juri Nakamura,¹ Toyokazu Tsutsuba,¹ Tatsuo Taniguchi,¹ Daisuke Aoki¹

In polyrotaxanes where multiple wheel components are threaded onto a polymer chain, wheel components in the main chain inhibit the packing and mobility of the axle polymer, significantly affecting its thermal and physical properties. However, typical polyrotaxanes contain many wheel components along the main chain and the mobility of them is not clarified. Therefore, it was difficult to evaluate of their unique dynamic properties. The purpose of this study is to reveal the effect of the mobility of the wheel components on the properties of axle polymers, and to clarify the mechanism of unique properties of polyrotaxanes and to control its function. Specifically, we evaluated the effect of wheel components with different mobility on the properties of the axle component by using the crystallization behaviors of axle chains in macromolecular [2]rotaxanes.^{1,2)}

Keywords : Macromolecular [2]rotaxane; Rotaxane; Poly(δ -valerolactone); Crystallinity; Phase transition

1 本の高分子鎖中に多数の輪成分を貫通したポリロタキサンでは、貫通した輪成分の運動性が軸ポリマーのパッキングや運動性を阻害し、軸ポリマーの物性に大きく影響を与える。しかしながら、一般的なポリロタキサンは多くの輪成分を有し、また輪成分の運動性も不明確であるため、その特異な動的特性に関する詳細な解析は困難であった。本研究では、輪成分の移動度が軸ポリマーの特性に与える影響を明らかにし、ポリロタキサンの特異な物性発現メカニズムの解明とその機能制御を目指す。具体的には、輪成分を一つのみ有する構造明確な高分子[2]ロタキサン^{1,2)}における軸ポリマーの結晶化挙動をプローブとし、運動性の異なる輪成分が軸成分の特性に与える影響を評価した。



1) D. Aoki, S. Uchida, K. Nakazono, Y. Koyama, T. Takata, *ACS. Macro. Lett.*, **2013**, 2, 461. 2) Z. Chen, D. Aoki, S. Uchida, H. Marubayashi, S. Nojima, T. Takata, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, 2778.

光触媒によるエステル C-O 結合開裂を利用した分解性高分子の設計

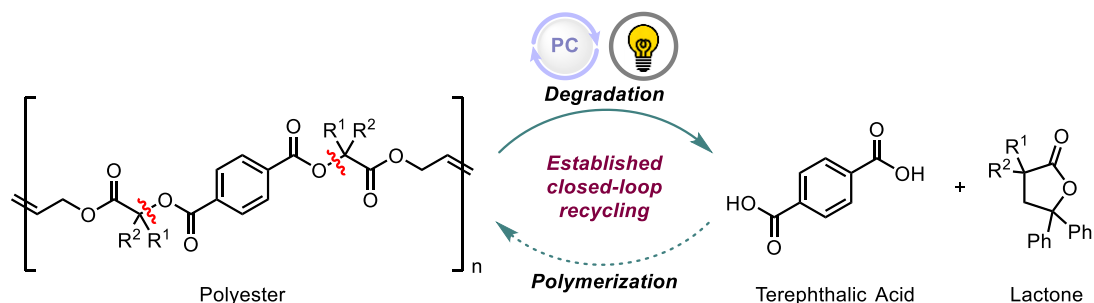
(山口大院創成¹・日本工大²・産総研³) ○新田 恭之¹・小池 隆司²・谷口 剛史³・西形 孝司¹

Design of Degradable Polymers Using Photocatalytic Ester C-O bond Cleavage (¹Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University, ²Nippon Institute of Technology, ³National Institute of Advanced Industrial Science and Technology) ○Yasuyuki Nitta,¹ Takashi Koike,² Tsuyoshi Taniguchi,³ Takashi Nishikata¹

While many chemical recycling methods are being studied, research on the development of new plastic structures with degradation triggers is attracting attention. In this context, we have developed polymers with C(sp³)-O bonds that can be cleaved by photocatalysis. As a result, we confirmed that a polymer with a molecular weight of about 30,000 can be broken down to about 1,000.

Keywords : Photocatalyst, Tertiary alkyl radical, C(sp³)-O bond cleavage, Chemical recycling, Degradable polymer

現在の高分子材料は、機能性を重視してきたため、その廃棄による生態や自然環境への影響が深刻な問題となっている。この解決に向けて、実用的なケミカルリサイクルの開発が喫緊であるが、報告されているケミカルリサイクル法は商業的にも環境的にも見合わないため、未だにケミカルリサイクル率は4%前後と非常に低い。加えて、ポリマーの種類は年々増加しており、その1つ1つに対して分解条件を探索することは膨大な時間を要することが懸念されている。そのため、再資源化過程やポリマー構造をリサイクルを前提したものへと根本から見直すような技術的な解決が求められている¹⁾。我々は、当研究室で開発してきた光触媒により開裂可能なC(sp³)-O結合を分解ユニットとしてポリマーに組み込むことで、ケミカルリサイクル可能な分解性高分子が開発できると考えた。有機光触媒およびジフェニルエチレンの存在下、分解ユニットを導入したポリエステルを反応させたところ、分子量3万程のポリマーを1000程にまで分解できることを確認した。本発表では、詳細な反応条件およびポリマーの物性について議論する。



1) Korley, L. T. J.; Epps, T. H.; Helms, B. A.; Ryan, A. J. *Science*, **2021**, 373, 66-69.

光駆動で開裂する炭素—酸素結合を組み込んだ分解性 PEEK の開発

(山口大工¹⁾ ○安田 圭佑¹・新田 恭之¹・西形 孝司¹

Development of degradable PEEK incorporating light-driven cleavable C-O bonds.
(¹Yamaguchi University) ○Keisuke Yasuda,¹ Yasuyuki Nitta,¹ Takashi Nisshikata¹

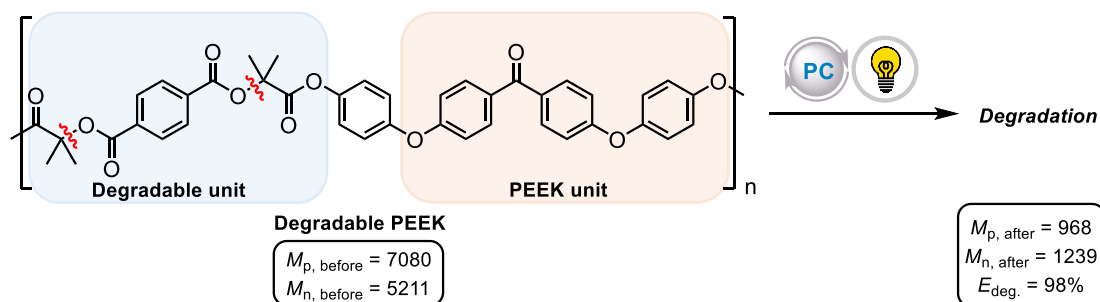
PEEK, a super engineering plastic, has the difficulty in chemical recycling due to its robust structure which prevents depolymerization. Therefore, we designed a degradable PEEK with a photocatalytically cleavable C(sp³)-O bond that can be degraded under irradiation. When the designed PEEK reacted with an olefin in the presence of an organocatalyst under irradiation, we confirmed that the polymer with a molecular weight of approximately 7000 were degraded to approximately 1000.

Keywords : photocatalyst; tertiary alkyl radical; C(sp³)-O bond cleavage; chemical recycling; degradable PEEK

スーパーエンジニアリングプラスチックである PEEK は、高い熱安定性と機械的強度、耐薬品性などの優れた特性をもつ半結晶性熱可塑性樹脂である。しかし、堅牢な構造のために分解が困難である。そのため、PEEK 分解の報告は硫黄求核剤¹⁾や金属水酸化物²⁾、アルコール³⁾を用いた例に限られている。

ところで、当研究室では α -ヒドロキシカルボニル化合物から誘導されるエステルが有機光触媒条件下で、ベンゾエートの炭素—酸素結合が切断されラクトンが生成される反応を見出した。そこで我々は、この光触媒により開裂可能な炭素—酸素結合を難分解性高分子構造に導入することで、光照射により分解制御可能な分解性高分子を開発した。

光照射により開裂可能な炭素—酸素結合をもつ構造を導入した分解性 PEEK を合成し、有機光触媒およびラジカル捕捉剤の存在下、365 nm の光を照射して分解反応を行ったところ分子量 7000 程のポリマーが 1000 程に分解した。



1) Minami, Y.; Matsuyama, N.; Takeichi, Y.; Watanabe, R.; Mathew, S.; Nakajima, Y. *Commun. Chem.*, **2023**, 6, 14.

2) Minami, Y.; Inagaki, T.; Tsuyuki, T.; Sato, K.; Nakajima, Y. *JACS Au.*, **2023**, 3, 2323-2332.

3) Minami, Y., Honobe, R., Inagaki, Y. et al. *Polym J.*, **2024**, 56, 369-377.

可視光による光触媒 C-O 結合開裂を利用した分解性高分子の開発

(山口大工¹・山口大院創成²) ○渡邊秀士¹・新田恭之²・西形孝司²

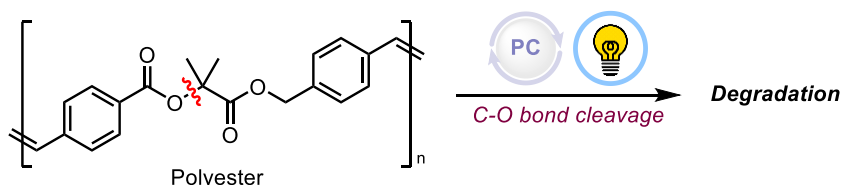
Development of Degradable Polymers Using Photocatalytic C-O Bond Cleavage Induced by Visible Light (¹*Faculty of Engineering, Yamaguchi University*, ²*Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University*) ○ Shuji Watanabe,¹ Yasuyuki Nitta,² Takashi Nishikata²

Plastics have caused serious environmental problems, and chemical recycling is increasing in importance. Although various chemical recycling methods have been developed to date, the robust structure of plastics often requires high temperatures, high pressure, and large amounts of acid and base for decomposition, and technical solutions are needed to reduce the environmental burden. We hypothesized that by incorporating a photocatalytically cleavable carbon-oxygen bond into polymers as a degradable unit, we could develop degradable polymers that can be degraded under mild conditions. In a subsequent reaction of degradable polyesters in the presence of organic photocatalysts and diphenylethylene, it was confirmed that a polymer with a molecular weight of about 30,000 could be degraded to about 1,000.

Keywords : *photocatalyst, Tertiary alkyl radical, C(sp³)-O bond cleavage, Chemical recycle, degradable polymer*

プラスチックは私たちの生活に欠かせない素材であるが、深刻な環境問題も引き起こしている。こうした課題に対応するため、ケミカルリサイクルが重要視されており、現在までに様々なケミカルリサイクル法が開発されてきた¹⁾。しかし、プラスチックの堅牢な構造によって、分解には高温高压・多量の酸塩基が必要な場合が多く、環境負荷を抑えた技術的な解決が求められている²⁾。

当研究室では、第三級アルキル基を有するエステルが有機光触媒条件下で、炭素-酸素結合開裂を介してラクトンが生成できることを見出した。そこで、この光触媒により開裂可能な炭素-酸素結合を分解ユニットとしてポリマーに組み込むことで、温和な条件で分解可能な分解性高分子が開発できるのではないかと考えた。有機光触媒およびジフェニルエチレンの存在下、分解ユニットを導入したポリエステルを反応させたところ、分子量3万ほどのポリマーを1000程にまで分解できることを確認した。本発表では、詳細な反応条件および反応機構について議論する。



- 1) Jehanno, C.; Perez-Madrigal, M. M.; Demartean, J.; Sardon, H.; Dove, A. P. *Polym. Chem.*, **2019**, *10*, 172-186.
- 2) Korley, L. T. J.; Epps, T. H.; Helms, B. A.; Ryan, A. J. *Science* **2021**, *373*, 66-69.

脂肪族ポリカーボネートと β -シクロデキストリンからなる高分子複合体の合成とアンモニア分解

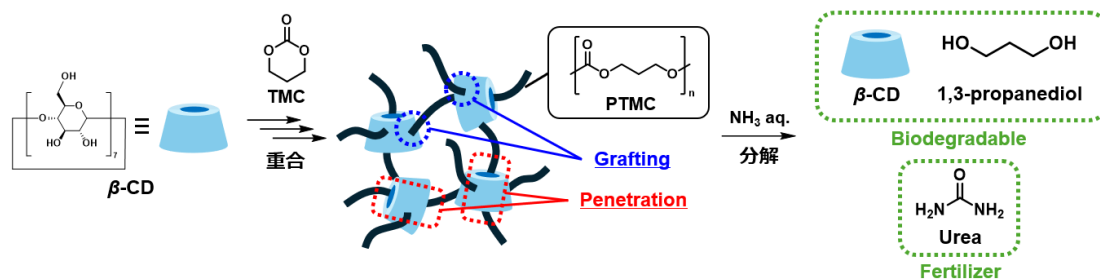
(千葉大工¹・千葉大院工²) ○内海 秀斗¹・筒場 豊和²・谷口 竜王²・青木 大輔²
 Synthesis and ammonolysis of the polymer composites composed of aliphatic polycarbonate and β -cyclodextrin (¹*Faculty of Engineering, Chiba University*, ²*Graduate School of Engineering, Chiba University*) ○Shuto Uchiumi,¹ Toyokazu Tsutsuba,² Tatsuo Taniguchi,² Daisuke Aoki²

To realize a sustainable society, the development of the novel recycling system that not only improves the degradability but also provides new value to the current recycling system is required. We have demonstrated a polymer recycling system where polycarbonate is degraded into corresponding diols and urea by ammonia water, which can be directly used as the fertilizer after use.¹⁻³⁾ To expand the scope of this recycling system, we synthesized the polymer composite consisting of β -cyclodextrin (β -CD) and poly(trimethylene carbonate) (PTMC). Mechanical properties and degradation behavior in ammonolysis of the resulting polymers were evaluated. The polymer composite was successfully degraded into β -CD, diol, and urea via treatment with ammonia.

Keywords : Polycarbonate; Cyclodextrin; Ammonolysis; Urea; Recycle

循環型社会の構築に向けて、分解の効率の向上と、従来のリサイクルプロセスにさらなる付加価値を持たせた新しいリサイクルシステムの開発が求められている。当研究室では、ポリカーボネートをアンモニア水で処理することで、モノマーであるジオールと、使用後に肥料として利用可能な尿素に分解できるリサイクルシステムについて検討してきた¹⁻³⁾。

このリサイクルシステムの適用範囲をさらに拡張するために、本研究では環状オリゴ糖の一種である β -シクロデキストリン (β -CD) とポリトリメチレンカーボネート (PTMC) からなる高分子複合体の合成とその物性評価を行った。結果、 β -CD の内孔を経由した空間的な連結や β -CD 間の化学的な架橋が寄与すると考えられる架橋体の合成に成功した。また、得られた高分子複合体をアンモニアで処理することで β -CD、ジオール、尿素へと分解できることもわかった。



1) T. Abe, R. Takashima, T. Kamiya, C. P. Foong, K. Numata, D. Aoki, H. Otsuka, *Green Chem.* **2021**, 23, 9030. 2) T. Abe, T. Kamiya, H. Otsuka, D. Aoki, *Polym. Chem.* **2023**, 14, 2469. 3) K. Rikiyama, A. Matsunami, T. Yoshida, T. Taniguchi, T. Karatsu, S. Nishitsuji, D. Aoki, *Polym. J.* **2024**, 56, 443.

ウレタン結合周りの化学構造が水溶液中におけるアンモニア分解に与える影響

(千葉大工¹・千葉大院工²) ○伊藤 桂太郎¹・力山 和晃²・谷口 竜王²・青木 大輔²
 Effect of the chemical structure around the urethane linkage on the ammonolysis in aqueous solution (¹Faculty of Engineering, Chiba University, ²Graduate School of Engineering, Chiba University) ○Keitaro Ito,¹ Kazuaki Rikiyama,² Tatsuo Taniguchi,² Daisuke Aoki²

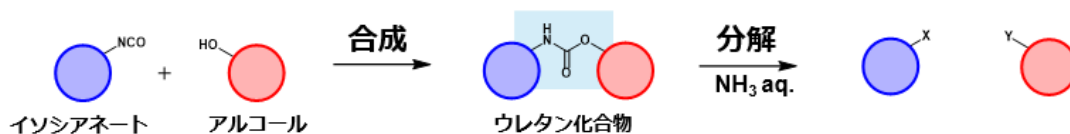
In recent years, recycling the disposal of polymeric materials has attracted attention. We have demonstrated a polymer recycling system where polycarbonate is degraded into corresponding diols and urea by ammonia water, which can be directly used as the fertilizer after use.¹⁾ Because urethane linkage has a similar structure to carbonate bond, it is expected that polyurethane with appropriate molecular design, could be degraded by ammonia in aqueous media.

In this study, we prepared model compounds with urethane linkage to create a guideline for designing decomposable polyurethane via ammonolysis. We synthesized the urethane compounds which have various chemical structures and substituents around the urethane linkage and characterized the degradation behavior of these model compounds in aqueous ammonia.

Keywords : polyurethane, ammonia, urea, ammonolysis, degradability

近年、高分子材料の廃棄に関する問題は国際的にも注目を集めている。ポリウレタンもその一つであり、環境負荷の低減のために、より効率よくリサイクルする方法が求められている。当研究室では、ポリカーボネートをアンモニアで分解することにより、モノマーと尿素に変換できることに注目し、これを用いたケミカルリサイクルについて検討してきた。ウレタン結合はカーボネート結合と似た構造をもつため、アンモニア分解による同様のリサイクルが可能であると期待される。

そこで本研究では、アンモニア分解が可能なポリウレタンの分子設計指針を得ることを目的とし、ウレタン結合を有するモデル化合物を用いたアンモニア分解について検討した。具体的には、ウレタン結合近傍の化学構造が異なる種々のウレタン化合物を合成し、そのアンモニア分解挙動について解析した。



1) T. Abe, R. Takashima, T. Kamiya, C. P. Foong, K. Numata, D. Aoki and H. Otsuka, *Green Chem.*, **2021**, 23, 9030.