

アカデミックプログラム [A講演] | 18. 高分子：口頭A講演

📅 2025年3月26日(水) 15:55 ~ 17:05 🏢 [F]2404(第4学舎 2号館 [4階] 2404)

[[F]2404-1vn] 18. 高分子

座長：安達 洋平、神林 直哉

◆ 日本語

15:55 ~ 16:05

[[F]2404-1vn-01]

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

○望月 美緒¹、木原 伸浩¹ (1. 神奈川大学)

◆ 日本語

16:05 ~ 16:15

[[F]2404-1vn-02]

酸化分解により自己崩壊するポリウレタンの開発

○渋谷 土筆¹、木原 伸浩¹ (1. 神奈川大学)

◆ 日本語

16:15 ~ 16:25

[[F]2404-1vn-03]

ポリ[(キノリン *N*-オキシド)-2,3-ジイルメチレン]の合成と主鎖メチレン鎖のアシル化○川崎 航太¹、神林 直哉²、岡村 高明²、鬼塚 清孝² (1. 大阪大学、2. 阪大院理)

◆ 英語

16:25 ~ 16:35

[[F]2404-1vn-04]

オルトニトロベンジル (oNB) 基の光分解適用範囲と限界の解明

○呉 家徳¹、登阪 雅聡¹、山子 茂¹ (1. 京大化研)

◆ 日本語

16:35 ~ 16:45

[[F]2404-1vn-05]

ジスルフィド結合含有高分子の合成と環境分解性評価

○小口 愛理¹、筒場 豊和¹、澤中 祐太¹、清水 萌衣¹、鳥居 純子¹、鈴木 美和²、橘 熊野^{1,2}、粕谷 健一^{1,2} (1. 群大院理工、2. 群大食セ)

◆ 日本語

16:45 ~ 16:55

[[F]2404-1vn-06]

炭素-ニトリル結合の開裂を足がかりとするポリマー分解反応の開発

○渡邊 伊吹¹、小松 稜¹、川本 拓治² (1. 山口大院創成科学、2. 准教授)

◆ 日本語

16:55 ~ 17:05

[[F]2404-1vn-07]

ビスマスを利用した新たな高屈折率ポリマーの創出

○寺尾 彰太¹、安達 洋平¹、大下 浄治¹ (1. 広大)

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

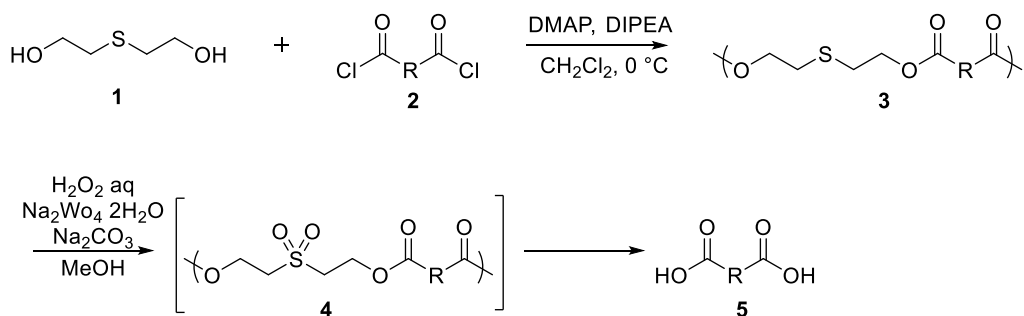
(神奈川大理¹⁾) ○望月 美緒¹・木原 伸浩¹

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

2-Thioethyl ester can be used as an oxidatively degradable functional group because of its rapid β -elimination even under mild basic conditions after oxidation to sulfone.¹ In this study, the synthesis and oxidative degradation of various polyesters **3** prepared from 2,2'-thiodiethanol **1** as a diol component were investigated. Polycondensation of **1** and **2** yielded high molecular weight of polyester **3** in high yield. Sulfide polymer **3** was oxidized with mCPBA in chloroform to obtain **4** with sulfone structure. Polyester **4** underwent rapid degradation by the treatment with sodium carbonate solution via β -elimination. Further, treatment of **3** with hydrogen peroxide as an oxidant, sodium tungstate as a catalyst, and sodium carbonate as a base in methanol resulted in direct oxidative degradation, and **3** dissolved in methanol in 3 hours. Thermogravimetric analysis of **3** and **4** showed that they are thermally stable, and that **3** is not oxidized to **4** simply by heating in air.

Keywords : oxidative degradation, 2-thioethyl ester, sulfone, sulfide, sodium carborate

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 β 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¹⁾。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様々なポリエステル **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、高分子量のポリエステル **3** を高収率で得た。**3** を CHCl_3 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たポリエステル **4** を得た。**4** は炭酸ナトリウム水溶液によっても β -脱離が速やかに進行して分解した。さらに **3** を酸化剤として過酸化水素、触媒としてタングステン酸ナトリウム、塩基として炭酸ナトリウムの存在下メタノール中で処理するとメタノール可溶物まで酸化分解された。**3** と **4** の熱重量分析を行ったところ、いずれも耐熱性が高く、**3** を空气中で加熱しただけでは **4** に酸化されないことがわかった。



- 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.

酸化分解により自己崩壊するポリウレタンの開発

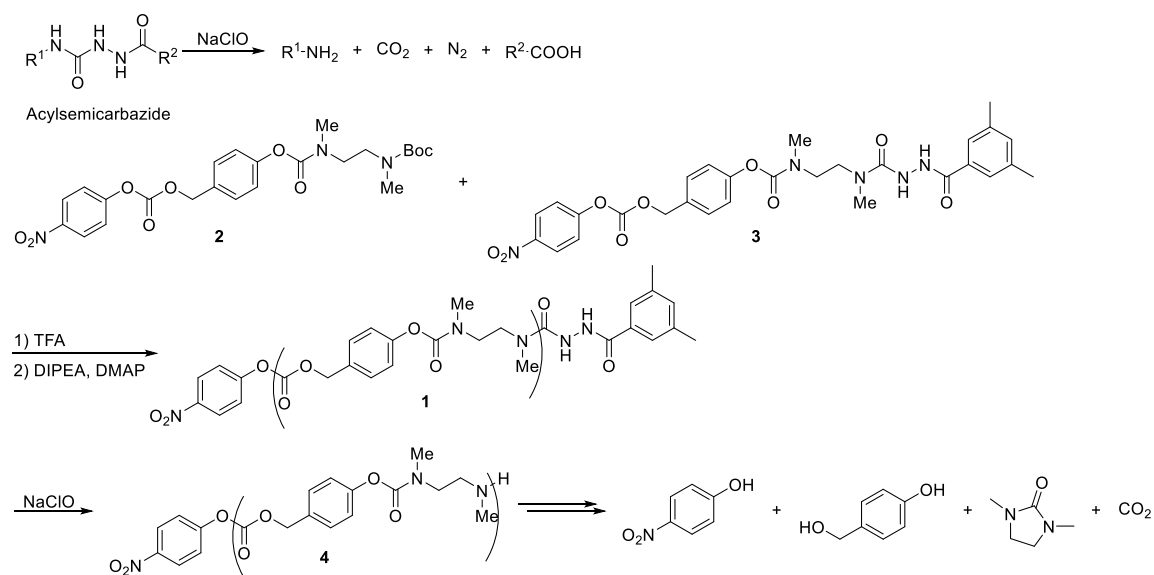
(神奈川大院理) ○渋谷 土筆・木原 伸浩

Oxidation-Triggered Self-Degradation of Polyurethane (Graduate School of Science, Kanagawa University) ○Tsukushi Shibuya, Nobuhiro, Kihara

Since acylsemicarbazide is rapidly decomposed by the oxidation with sodium hypochlorite solution into amine, it can be used as an oxidatively removable protective group for amine. Polyurethane **1** where terminal amine is protected by an acylsemicarbazide is expected to undergo zipper-like degradation triggered by the oxidation of terminal acylsemicarbazide moiety. Thus, monomer precursor **2** and oxidatively degradable terminus **3** were synthesized. Deprotection of the Boc group of **2** followed by the self-polycondensation in the presence of **3** gave polyurethane **1**. Oxidative degradation of the acylsemicarbazide moiety of **1** gave **4**, which underwent self-degradation.

Keywords : oxidative degradation; acylsemicarbazide; self-degradable polyurethane; protection of amine

アシルセミカルバジドは次亜塩素酸ナトリウム水溶液で酸化すると容易に分解してアミンを生じる。このことからアシルセミカルバジドは酸化分解で脱保護されるアミンの保護基として利用できる。末端アミンがアシルセミカルバジドで保護されているポリウレタン **1** は、アシルセミカルバジド部位の酸化分解をトリガーとして全体がジッパー式に崩壊すると期待できる。モノマー前駆体 **2** と、アシルセミカルバジド末端 **3** を合成した。**2** の Boc 基を脱保護してから、**3** の存在下で重合し、ポリウレタン **1** を合成した。**1** のアシルセミカルバジド部位を酸化分解したところ、**4** が生成して自己崩壊した。



ポリ[(キノリン *N*-オキシド)-2,3-ジイルメチレン]の合成と主鎖メチレン鎖のアシル化

(阪大院理¹⁾) ○川崎 航太¹・神林 直哉¹・岡村高明¹・鬼塚 清孝¹

Synthesis of Poly[(quinoline *N*-oxide)-2,3-diylmethylene] and Acylation of Methylene Groups in the Main Chain (¹*Graduate School of Science, Osaka University*) ○Kota Kawasaki,¹ Naoya Kanbayashi,¹ Taka-aki Okamura,¹ Kiyotaka Onitsuka¹

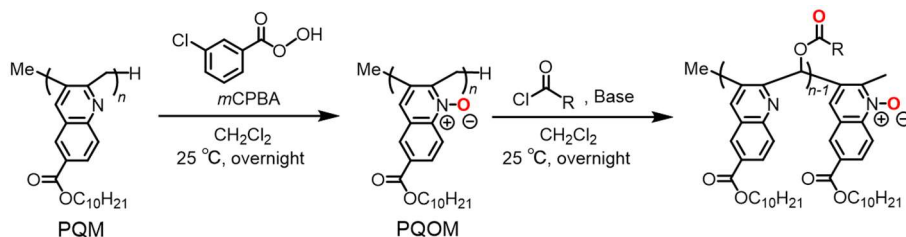
Polymer backbone significantly influences the properties of the material, and there is a great demand for the creation of polymer materials with new backbones. In particular, post polymerization by backbone transformation of polymers is attracting considerable attention as it enables the synthesis of polymer backbones that cannot be achieved by conventional methods. Previously, we developed a living cyclopolymerization to synthesize poly(quinoline-2,3-diylmethylene) (PQM), incorporating quinoline units in the main chain. In this study, we oxidized the quinoline rings in PQM to produce poly[(quinoline *N*-oxide)-2,3-diylmethylene] (PQOM), as a precursor for backbone transformations. PQOM then reacted with acid chlorides (RCOCl) in the presence of a base, and ¹H NMR spectrum confirmed the successful introduction of acyl groups into the methylene units in the main chain.

Keywords : Backbone Transformation; Quinoline *N*-oxide; Living Polymerization

高分子骨格はその特性に大きな影響を与えるため、新奇骨格をもつ高分子材料の創成が求められている。特に、重合後の高分子骨格の変換は、既存の方法では実現できない新しい構造を持つ高分子を設計・合成する手法として注目されている。

我々は以前に、*o*-アレニルフェニルイソシアニドのリビング環化共重合反応を開発し、主鎖にキノリン骨格を有するポリ(キノリン-2,3-ジイルメチレン)(PQM)の合成に成功している¹。本研究では、PQMの主鎖キノリン環を酸化し、反応性の高いキノリン *N*-オキシドを主鎖に持つポリ[(キノリン *N*-オキシド)-2,3-ジイルメチレン] (PQOM)を骨格変換の前駆体として合成した。さらに主鎖メチレン鎖のアシル化に取り組み、新たな高分子骨格の構築を目指した。

PQM をジクロロメタン中、25 °Cで *m*CPBA と反応させたところ、キノリン骨格の窒素原子が酸化され PQOM が定量的に生成した。次に、この PQOM を酸クロライド(RCOCl)とジクロロメタン中、塩基存在下で反応させた。反応後の ¹H NMR スペクトルから、主鎖メチレン鎖へのアシル基の導入が確認された。



1) N. Kanbayashi, T. Okamura, K. Onitsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 15307-15317.

オルトニトロベンジル (oNB) 基の光分解適用範囲と限界の解明

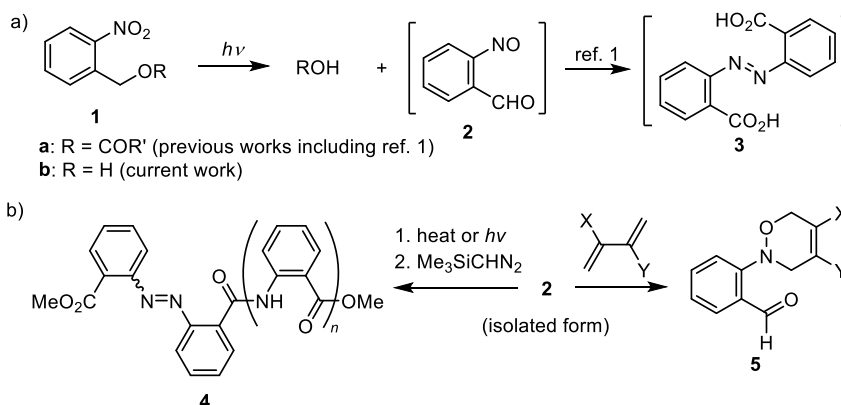
(京大化研¹) ○呉 家徳¹・登阪 雅聡¹・山子 茂¹

Elucidation of the Scope and Limitation of Ortho-Nitrobenzyl (oNB) Group as a Photodegradable Unit (¹Institute for Chemical Research, Kyoto University) ○JIADE WU¹, Masatoshi Tosaka¹, Shigeru Yamago¹

The *ortho*-nitrobenzyl (oNB) ester **1a** is one of the most popular photodegradable units in degradable polymers under UV irradiation. Despite the widespread use of this group, the degradation efficiency and the fate of the degraded oNB group have not been fully clarified. The previous study mentioned that the limited efficiency of **1** was due to the inhibition of light penetration by azobenzene **3**, which derived from the primary degradation adduct, *ortho*-nitroso aldehyde **2**.¹ In addition, rigorous characterization and quantification of **3** were not carried out. In this study, we explored the scope and limitation of the oNB group as a photodegradable unit by quantitatively analyzing the stability and reactivity of isolated **2** formed from **1b**. We found that the decomposition of **2** follows first-order kinetics under both thermal and photo-irradiation conditions and gave oligomer **4** as the major product instead of **3**. Furthermore, dienes are an excellent trapping agent for **2** and afford adduct **5** in high yields.

Keywords : Photodegradable polymer; Ortho-nitrobenzyl group; Nitroso aldehyde; Diels-Alder reaction

オルトニトロベンジル (oNB) エステル **1a** は光分解性ポリマーにおける開裂ユニットとして、最もよく用いられている官能基の一つである。しかし、ポリマーにおける分解効率は完全には解明されていない。先行研究では、分解効率が限定的である原因として、一次分解生成物である *o*-ニトロソアルデヒド **2** からアゾベンゼン **3** が生成し、これが光の透過を妨げると述べられている¹。しかし、**3** の同定と定量化は行われていない。本研究では、**2** を初めて単離することで、**2** の安定性・反応性を定量的に解明した。その結果、**2** は熱および光条件下で一次反応に従って分解することを明らかにした。さらに、分解生成物として、**3** の生成は極めて限られており、三量体以上のオリゴマー**4** の生成が主であることを明らかにした。さらに、ジエンが**2** の優れた補足材であり、**2** の分解を防いで**5** が高収率で生成することも明らかにした。



Scheme 1. Reactivity of oNB derivative **1** and *o*-nitrosobenzaldehyde **2**

[1] Schofield, P. *et. al. Chem. Commun.* **1966**, 822.

ジスルフィド結合含有高分子の合成と環境分解性評価

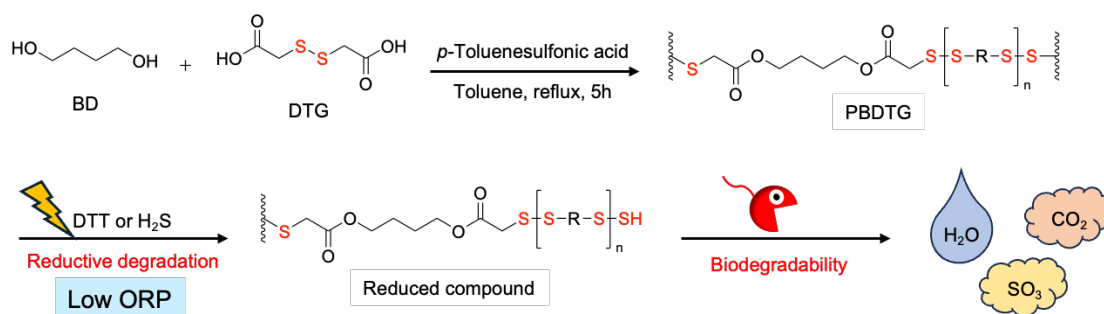
(群大院理工¹・群大食セ²) ○小口 愛理¹・筒場 豊和¹・澤中 祐太¹・清水 萌衣¹・鳥居 純子¹・鈴木 美和²・橘 熊野^{1,2}・粕谷 健一^{1,2}

Synthesis of disulfide-bond-containing polymers and evaluation of their environmental degradability. (¹Gunma University, ²GUCFW) ○Airi Koguchi,¹ Toyokazu Tsutsuba,¹ Yuta Sawanaka,¹ Moe Shimizu,¹ Junko Torii,¹ Miwa Suzuki,² Yuya Tachibana,^{1,2} Ken-ichi Kasuya^{1,2}

Biodegradable polymer in marine have attracted much attention since marine plastic pollution is a serious problem in our society. We previously developed the oxidation-reduction-potential (ORP) responsive biodegradable polymer, disulfide bond incorporated polyester, for environmental-stimuli responsive biodegradation switching. The biodegradation of polyester connected with disulfide bonds is initiated by the reductive cleavage of these bonds in a low ORP environment. In this study, we synthesized polyester connected with disulfide bonds and measured their physical properties. We evaluated the reductive cleavage of polyester using dithiothreitol and hydrogen sulfide. PBDTG was synthesized by the polycondensation from 1,4-butanediol and DTG monomer. PBDTG dissociated in the presence of the reduction reagent, suggesting that PBDTG could be degraded in low-ORP condition. Furthermore, the reductives were biodegraded in seawater investigated by the biochemical oxygen demand (BOD) biodegradation testing.

Keywords : Biodegradation polymer; Reductive cleavage; Disulfide bonds; Polyester

海洋流出プラスチックによる汚染対策として、環境流出時の外部刺激をトリガーとするスイッチング機構を用いた海洋分解性高分子の開発を進めている。これまで、ジスルフィド結合を持つポリエステルの生分解は、還元環境においてジスルフィド結合が還元的に開裂することで開始されることを報告してきた^{1,2}。本研究では、ジスルフィド結合を組み込んだ還元応答性ポリエステルの合成と物性測定を行い、還元応答性の詳細を報告する²。1,4-ブタンジオール (BD) とジチオジグリコール酸 (DTG) の脱水重縮合によって PBDTG を合成した。還元剤としてジチオトレイトール (DTT) と硫化水素を用いることにより PBDTG の還元分解応答性を確認した。また、還元分解物が海洋中の微生物によって代謝分解されることを証明した。このことから、環境流出後に生分解が進行すると期待できる。



1. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2023**, 5, 2964. 2. *Polym. Degrad. Stab.*, **2017**, 137, 67.

炭素-ニトリル結合の開裂を足がかりとする ポリマー分解反応の開発

(山口大院創成科学) ○渡邊 伊吹・小松 稜・川本 拓治

Development of polymer degradation reactions via cleavage of carbon-nitrile bonds

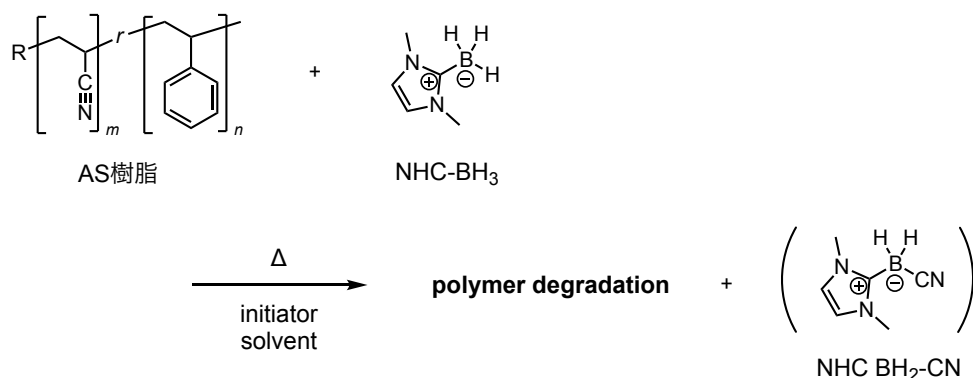
(Yamaguchi University) ○Ibuki Watanabe, Ryo Komatsu, Takuji Kawamoto

We have previously reported a carbon-carbon bond cleavage reaction. This reaction proceeds via the addition of an NHC boryl radical to a nitrile, followed by carbon-carbon bond cleavage. In this work, we investigated the degradation of polymers containing nitrile groups to generate carbon radicals through C-CN bond cleavage. For example, we found that the degradation of acrylonitrile-styrene (AS) resin occurred when a radical initiator and NHC-borane were applied.

Keywords : radical reaction, NHC borane, Acrylonitrile Styrene (AS) resin

循環型社会を実現するためには、穏和な条件におけるケミカルリサイクル法やアップサイクル法の開発が不可欠である。近年、ポリマー分解法が開発が活発に実施されている。しかし、これらの多くは分解性の高い官能基を起点とした手法が中心である。例えば、レドックス活性エステルが置換したポリアクリレートなどの分解が報告されている¹。これらの手法では、レドックス活性エステルが一電子還元を受けると、カルボキシルラジカルが生成される。その後、二酸化炭素が脱離し、ポリマー主鎖にラジカルが形成される。このラジカルを起点として、穏和な条件でポリマー分解反応が進行する。しかし、これらは特殊ポリマーであり、実際に産業で使用されているポリマーの分解には応用できない。

当研究グループは、ホウ素ラジカルのニトリルへの付加に続く C-C 結合開裂を鍵とする変換反応を精力的に研究してきた²。本研究では、ニトリル含有ポリマーからの C-CN 結合開裂による高分子主鎖上へのラジカルを鍵とするポリマー分解反応を検討した。



参考文献

- (1) Garrison, J. B.; Hughes, R. W.; Sumerlin, B. S. *ACS Macro Lett.* **2022**, *11*, 441–446.
- (2) Kawamoto, T.; Oritani, K.; Kawabata, A.; Morioka, T.; Matsubara, H.; Kamimura, A. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 6137–6142.

ビスマスを利用した新たな高屈折率ポリマーの創出

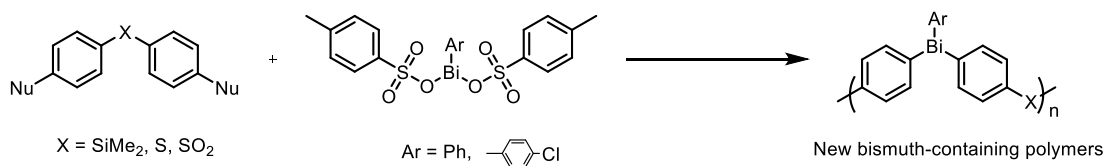
(広大院先進理工¹⁾) ○寺尾彰太¹・安達洋平¹・大下浄治¹

Synthesis of new bismuth-containing polymers with high refractive index (¹*Graduate School of Engineering, Hiroshima University,*) ○Shota Terao,¹ Yohei Adachi,¹ Joji Ohshita¹

Bismuth-containing polymers are expected to have applications as high refractive index polymers (HRIPs) due to the high polarizability of bismuth. Additionally, organobismuth compounds are generally inexpensive and low toxic, and exhibit good solubility in organic solvents. These features make organobismuth compounds attractive materials for HRIPs. To the best of our knowledge, a n_D value of 1.72 has been reported for a polymer based on styryl bismuth compounds. However, that polymer contained unreacted vinyl groups, resulting in the yellow coloration. In this study, new polymers incorporating bismuth into the main chain were newly synthesized using nucleophilic substitution reactions. These polymers were soluble in THF and halogenated solvents, and exhibited high visible light transmittance. In addition, high refractive index ($n_D = 1.75$) was observed.

Keywords : *high refractive index polymer; bismuth*

ビスマスを含むポリマーは、ビスマス原子の高い分極率により、高屈折率ポリマー (HRIPs) への応用が期待されている。また、ビスマス化合物は一般的に安価で毒性が低く、有機溶媒への溶解性も良好であるため、HRIPs の材料として非常に魅力的である。現在報告されているビスマス含有ポリマーの中では、スチリルビスマスをベースとするポリマーが最も高い屈折率として $n_D = 1.72$ が報告されている。⁽¹⁾しかし、これらのポリマーは未反応のビニル基が残存するため、ポリマーが黄色に着色する問題がある。そこで本研究では、芳香族求核置換反応を用いてビスマスを主鎖に含む数種類のポリマーを新たに合成した。これらのポリマーは THF およびハロゲン系溶媒に可溶であり、高い可視光透明性を持つとともに、屈折率が $n_D = 1.75$ に達することを確認した。本発表では、これらのポリマーの合成検討、熱的特性、および光学特性について報告する。



(1) Y. Matsumura, H. Horikoshi, K. Furukawa, M. Miyamoto, Y. Nishimura, B. Ochiai, *ACS Macro Letters*, **2022**, *11*, 723-726.