

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27日(木) 9:00 ~ 11:40 🏢 [F]2404(第4学舎 2号館 [4階] 2404)

[[F]2404-2am] 18. 高分子

座長：リ ホウ、須賀 健雄

◆ 日本語

9:00 ~ 9:10

[[F]2404-2am-01]

主鎖へのジアシルヒドラジンの導入による酸化分解性ポリアクリル酸ブチルの合成と性質

○梶原 光平¹、木原 伸浩¹ (1. 神奈川大学)

◆ 日本語

9:10 ~ 9:20

[[F]2404-2am-02]

一次元ナノ細孔に充填されたジビニルモノマーの多重環化重合

○原 洋一¹、亀谷 優樹¹、植村 卓史¹ (1. 東京大学)

◆ 日本語

9:20 ~ 9:30

[[F]2404-2am-03]

異種高分子鎖を平行に結合させた束状共重合体の創製

○川崎 悠太¹、亀谷 優樹¹、植村 卓史¹ (1. 東京大学)

◆ 日本語

9:30 ~ 9:40

[[F]2404-2am-04]

ベンゾイルラジカルが光誘起RAFT重合反応過程へ与える影響の可能性の探求

○三宅 祐輔¹、田鍋 果歩¹、岩見 崇大¹、金折 賢二¹ (1. 京都工芸繊維大学)

◆ 日本語

9:40 ~ 9:50

[[F]2404-2am-05]

ボロン酸含有高分子ドーマントを用いた精密UV硬化膜の作成と機械特性

○内田 直希¹、阿部 修平¹、小柳津 研一¹、須賀 健雄¹ (1. 早大先進理工)

◆ 日本語

9:50 ~ 10:00

[[F]2404-2am-06]

光解離性C-Br末端を持つメタクリル酸含有高分子ドーマントの合成と精密UV硬化

○菊地 啓太¹、鈴木 七菜¹、小柳津 研一¹、須賀 健雄¹ (1. 早大先進理工)

◆ 日本語

10:00 ~ 10:10

[[F]2404-2am-07]

RAFT重合により合成されたポリ(イソプロペニルボロン酸エステル)の解重合

○赤羽 理史¹、金澤 共晃¹、西川 剛¹、大内 誠¹ (1. 京都大学)

◆ 日本語

10:10 ~ 10:20

[[F]2404-2am-08]

ラジカル重合を用いる多分岐高分子の制御合成における分岐モノマーの実用的合成

○鈴木 仁¹、登阪 雅聡¹、山子 茂¹ (1. 京都大学化学研究所)

10:20 ~ 10:30

休憩

◆ 日本語

10:30 ~ 10:40

[[F]2404-2am-09]

セルロース分解物由来アセタールと1,3-ジオキソランのカチオン開環共重合：合成と物性評価

○リ ホウ¹、筧 祐人²、永井 孝幸³、田島 健次¹、山本 拓矢¹、磯野 拓也¹、佐藤 敏文^{1,4} (1. 北海道大学・工学研究院、2. 北海道大学・総合化学院、3. 北海道大学・工学部、4. 北海道大学・ICReDD List-PF)

◆ 日本語

10:40 ~ 10:50

[[F]2404-2am-10]

熱電変換材料を志向した新規ポリ[3-(アルキルセラニル)チオフェン]誘導体の精密合成

○藤田 龍馬¹、東原 知哉¹、Chen-Liang Liu³、Ming-Chou Chen³、稲垣 伸² (1. 山形大学、2. 理化学研究所 環境資源科学研究センター、3. National Taiwan University)

◆ 日本語

10:50 ~ 11:00

[[F]2404-2am-11]

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¹、木原 伸浩¹ (1. 神奈川大学)

◆ 日本語

11:00 ~ 11:10

[[F]2404-2am-12]

ポリルアセチレンの配位重合：ホウ素上保護基が重合性に与える影響とホウ素側鎖の変換

○植山 壮太¹、西川 剛¹、大内 誠¹ (1. 京大院工)

◆ 日本語

11:10 ~ 11:20

[[F]2404-2am-13]

二官能性 Al ポルフィリン触媒を用いたエポキシド、オキセタン、CO₂ の三元共重合前田 千尋¹、○仁木 海斗¹、高石 和人¹、依馬 正¹ (1. 岡山大院自然)

◆ 日本語

11:20 ~ 11:30

[[F]2404-2am-14]

1,2-ビス（イソシアノメチル）ベンゼン類の環化重合による鞍型アザヘテロ八員環を主鎖に有する高分子の合成

○立野 和生¹、良永 裕佳子¹、杉野目 道紀¹ (1. 京大院工)

◆ 日本語

11:30 ~ 11:40

[[F]2404-2am-15]

電子供与性基の付与に基づく耐アルカリ特性に優れたテトラアリアルホスホニウム塩の開発とアニオン交換膜への応用

○橋本 哲明¹、外山 美春¹、一二三 遼祐¹、富田 育義¹ (1. 東京科学大学)

主鎖へのジアシルヒドラジンの導入による酸化分解性ポリアクリル酸ブチルの合成と性質

(神奈川大理) ○梶原光平・木原伸浩

Properties of Oxidatively Degradable Poly(butyl acrylate) Prepared by the Introduction of Diacylhydrazine into the Main Chain (*Graduate School of Science, Kanagawa University*)

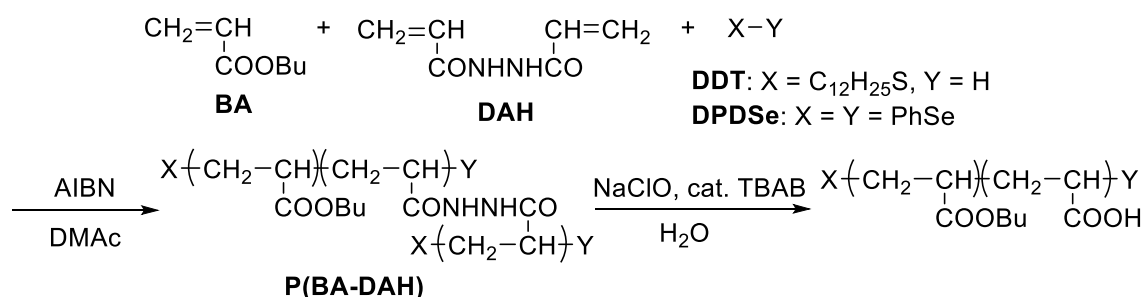
○Kouhei Kajiwara, Nobuhiro Kihara

In order to synthesize oxidatively degradable poly(butyl acrylate), copolymerization of butyl acrylate **BA** and **DAH**, a bifunctional monomer with diacylhydrazine structure, an oxidatively degradable functional group, was investigated in the presence of chain transfer agents. When **DDT** or **DPDSe** was used as chain transfer agent, soluble poly(butyl acrylate) **P(BA-DAH)** was obtained. **P(BA-DAH)** exhibited adhesive property, and its adhesive strength was superior to that of poly(butyl acrylate). Molecular weight of **P(BA-DAH)** decreased when treated with sodium hypochlorite solution in the presence of TBAB, and the adhesive strength decreased accordingly.

Keywords: vinyl polymer; chain transfer; oxidative degradation; diacylhydrazine; adhesive

連鎖移動剤存在下、官能基を持つ二官能性モノマーをビニルモノマーと共重合すると官能基をビニルポリマーの主鎖に導入できる。ビニルモノマーとしてアクリル酸ブチル **BA** と酸化分解性官能基であるジアシルヒドラジン構造を持つ二官能性モノマーである **DAH** の共重合を行い、主鎖にジアシルヒドラジン構造を持つ酸化分解性ポリアクリル酸ブチルの合成を検討した。連鎖移動剤として **DDT** および **DPDSe** を用いて **DAH** と **BA** のラジカル共重合を行ったところ、可溶性のポリアクリル酸ブチル **P(BA-DAH)** が得られた。**P(BA-DAH)** を相間移動触媒を添加した次亜塩素酸ナトリウム水溶液で処理したところ、低分子量化した。**P(BA-DAH)** はポリアクリル酸ブチル以上の粘着力を示したが、酸化分解することで粘着力が大きく低下した。

Scheme 1. Synthesis of Oxidatively Degradable vinyl polymer and Oxidative Degradation



一次元ナノ細孔に充填されたジビニルモノマーの多重環化重合

(東京大学¹) ○原 洋一¹・亀谷 優樹¹・植村 卓史¹

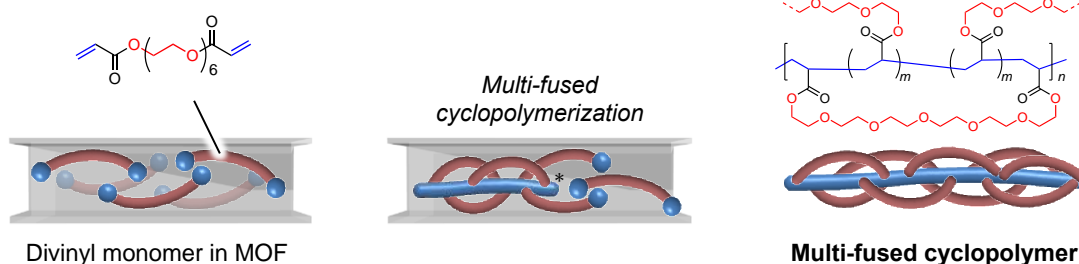
Multi-fused cyclopolymerization of divinyl monomers in one-dimensional nanochannel

(¹The Univ. of Tokyo) ○Yoichi Hara,¹ Yuki Kametani,¹ Takashi Uemura¹

In this work, we propose a new polymer structure termed "multi-fused cyclopolymer". This polymer consists of multiple cyclic side chains overlapping to form a single main chain, as illustrated in the following figure. This topology is expected to impart intriguing properties because the side chains surround the main chain and restrict its rotation. To construct this structure, multi-fused cyclopolymerization is required to form a ring of side chains, while incorporating other monomers into the ring. In other words, this process needs to satisfy two conditions: intramolecular cyclization and intermolecular multiplexing. However, achieving this using conventional polymerization techniques is difficult. To address this, we focused on the one-dimensional pores of a metal-organic framework (MOF) as a confined reaction field. A divinyl monomer, hexaethylene glycol diacrylate, was polymerized within a nanochannel of a MOF. The resulting polymer was soluble in common solvents, and unreacted acrylate was not detected. Considering the size of the pore and the monomer, the targeted multi-fused cyclopolymer was possibly formed.

Keywords : radical polymerization; metal-organic frameworks; crosslink; divinyl monomer; topology

本研究では図のように、環状側鎖が重なり合いながら1本の鎖を形成する「多重環化高分子」を考案し、その合成を目指した。環状側鎖が主鎖を取り囲み、その回転運動を制限するなどの特徴から、構造に基づいた興味深い物性が期待される。この構造を形成するためには、環を形成しながら、環の中に別のモノマーが複数取り込まれた入れ子となるように1本の主鎖を形成する多重環化重合が求められる。つまり、環化のための分子内反応と、多重化のための分子間反応の両立が必要であるが、これは従来の高分子の合成法では困難である。そこで我々は、多孔性金属錯体（Metal-Organic Framework, MOF）の一次元細孔にジビニルモノマーであるヘキサエチレングリコールジアクリレートを充填して重合を行い、空間的制限による多重環化重合の制御に取り組んだ。得られた高分子は溶媒に可溶であり、未反応のアクリレートはほとんど検出されなかった。細孔径とモノマーのサイズを考慮すると、狙いとする多重環化高分子の形成が示唆された。



異種高分子鎖を平行に結合させた束状共重合体の創製

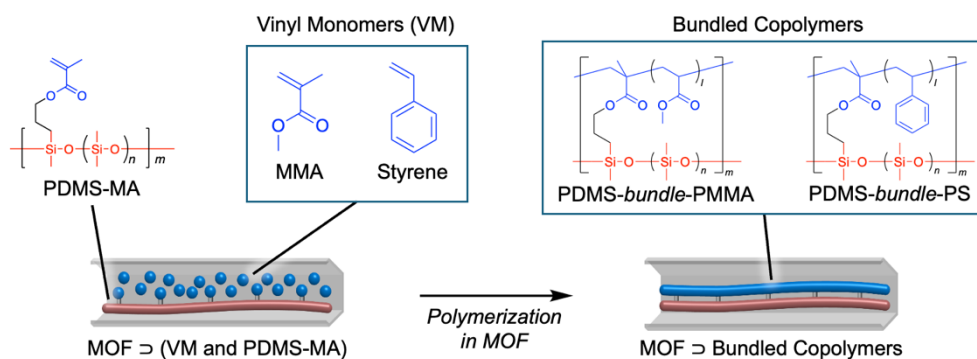
(東京大学¹) ○川崎 悠太¹・亀谷 優樹¹・植村 卓史¹

Synthesis of bundled copolymers with parallelly tied chains (¹*The Univ. of Tokyo*) ○Yuta Kawasaki,¹ Yuki Kametani,¹ Takashi Uemura¹

The classification of copolymers synthesized from two or more monomers is limited to only four types: random, sequence-controlled, block, and graft copolymers. In this study, we successfully synthesized bundled copolymers as a new class of copolymer consisting of different polymer chains connected in parallel. This entirely distinct structure from conventional ones was achieved by using the one-dimensional pores of a metal-organic framework (MOF) as a polymerization field. As shown in the figure, polydimethylsiloxane (PDMS) with methacrylate pendants was introduced into the one-dimensional pore of the MOF, followed by radical polymerization. The polymerization yielded a bundled copolymer via the formation of a vinyl polymer alongside the extended PDMS chain within the pore axis. Methyl methacrylate and styrene were used as vinyl monomers. In NMR measurements of both products, negative NOE was observed between the protons of PDMS and vinyl polymers, indicating that the two polymer chains are in close spatial proximity.

Keywords : Radical Polymerization, Metal-organic Framework, Vinyl Polymer, Polydimethylsiloxane, Crosslink

2種類以上のモノマーから合成される共重合体の分類は、ランダム、配列制御、ブロック、グラフトの4種類に限られている。本研究では、従来の共重合体とは全く異なる構造である、異種高分子鎖が平行に結合された束状共重合体を合成した。図のように、側鎖の一部にメタクリレート基を有するポリジメチルシロキサン(PDMS)をビニルモノマーとともに金属有機構造体(MOF)の一次元細孔に導入し、ラジカル重合を行った。細孔に沿って引き伸ばされたPDMS鎖の隣にビニルポリマー鎖が生成することで、束状共重合体が得られた。ビニルモノマーとしてはメチルメタクリレートやスチレンを用いることができる。生成物のNMR測定ではいずれの場合もPDMS鎖の水素とビニルポリマー鎖の水素の間に負のNOE効果が観測された。この結果は両鎖が空間的に近接していることを示している。



ベンゾイルラジカルが光誘起 RAFT 重合反応過程へ与える影響の可能性の探求

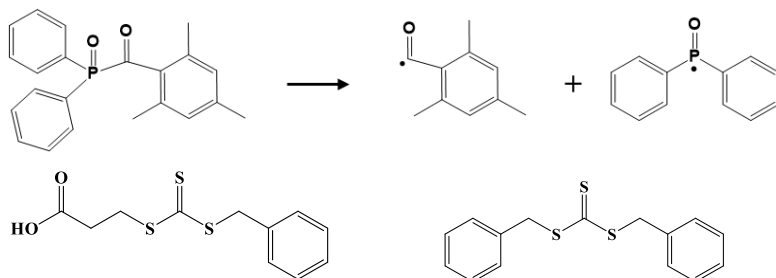
(京都工繊大分化) ○三宅 祐輔・田鍋 果歩・岩見 崇大・金折 賢二

Study on possibility of effect for benzoyl radical on reaction process of photo-RAFT polymerization (*Faculty of Molecular chemistry and Engineering, Kyoto Institute of Technology*) ○Yusuke Miyake, Kaho Tanabe, Takahiro Iwami, Kenji Kanaori

Thermal initiators are used in many radical polymerization reactions, but the use of photo-initiators is recommended for reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization from the viewpoints of realizing short-term polymerization and expanding polymer design through temperature controllability.¹⁾ In this study, we focused on benzyl radicals, which are generated as a pair of highly reactive radical species in many typically used photo-initiators. Using electron spin resonance (ESR) spectroscopy, we attempted to determine structure and evaluate the reactivity of radical species generated by benzoyl radicals and RAFT agents, and discussed their possible effects on RAFT polymerization. The possibility that RAFT agents have an effect on RAFT polymerization was suggested because RAFT agents exhibit higher elimination properties than monomers for benzoyl radicals.

Keywords : Photo-initiator; Benzoyl radical; RAFT agent; ESR spectroscopy; Radical reaction mechanism

多くのラジカル重合反応において熱開始剤が用いられるが、光開始剤の利用は、短時間の重合の実現、温度制御性によるポリマーデザイン性の拡張などの観点から可逆的付加開裂連鎖移動 (RAFT) リビングラジカル重合への適用に関する研究が進められる。¹⁾ 本研究では典型的に用いられる多くの光開始剤において、反応性の高いラジカル種の対として生じるベンジルラジカルに着目した。電子スピン共鳴 (ESR) 分光法を用いて、ベンゾイルラジカルと RAFT 剤により生じるラジカル種の構造決定、反応性の評価を試み、RAFT 重合へ及ぼし得る影響の検証を行った。RAFT 剤がベンゾイルラジカルに対し、モノマーを上回る高い消失性を示すことから RAFT 重合へ及ぼす影響の可能性を提示した。



1) J. Tan, J. He, X. Li, Q. Xu, C. Huang, D. Liu, L. Zhang, *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 6853.

ボロン酸含有高分子ドーマントを用いた精密 UV 硬化膜の作成と機械特性

(早大先進理工) ○内田直希・阿部修平・小柳津 研一・須賀 健雄

Controlled UV-cured Coatings Based on Boronic Acid-Containing Photo-active Polymeric Dormant and their Mechanical Properties (*Dept of Applied Chem., Waseda Univ.*)

○Naoki Uchida, Shuhei Abe, Kenichi Oyaizu, Takeo Suga

RAFT polymerization was employed to obtain boronic acid-containing photo-active polymeric dormant, which were utilized in a controlled UV curing process. The obtained coating shows microphase-separated structures of several tens of nm scale. The mechanical properties are evaluated by controlling the boronic acid ratio and the domain size.

Keywords : RAFT Polymerization; Photo Curing; Polymeric Dormant; Microphase-separation; Adhesion

光精密ラジカル重合は、リビングラジカル重合性を有し、光照射の有無により重合の進行/停止を制御できる重合法として注目を集めている。我々は光解離性の RAFT 末端をもつ高分子ドーマントを開始点とした精密重合機構を UV 硬化プロセスに適用(精密 UV 硬化)することで、硬化膜内部に共連続なマイクロ相分離構造の形成を明らかにしている。本研究では、側鎖にボロン酸を有する高分子ドーマントを合成し、それらを開始点とした UV 接着による、相分離構造をもつ強固な接着層の形成を目的とする。

RAFT 重合によりボロン酸含有高分子ドーマント **P1** を合成した。高分子ドーマントを架橋剤に溶解し、各基材(PET など)に塗布、張り合わせ、UV 接着した。接着層の断面 TEM 観察より、透明接着層内部に共連続なマイクロ相分離構造を示した(**Figure**)。180°剥離強度試験により剥離強度を測定し、ドーマントの化学構造や相分離構造が接着特性に与える影響を考察する。

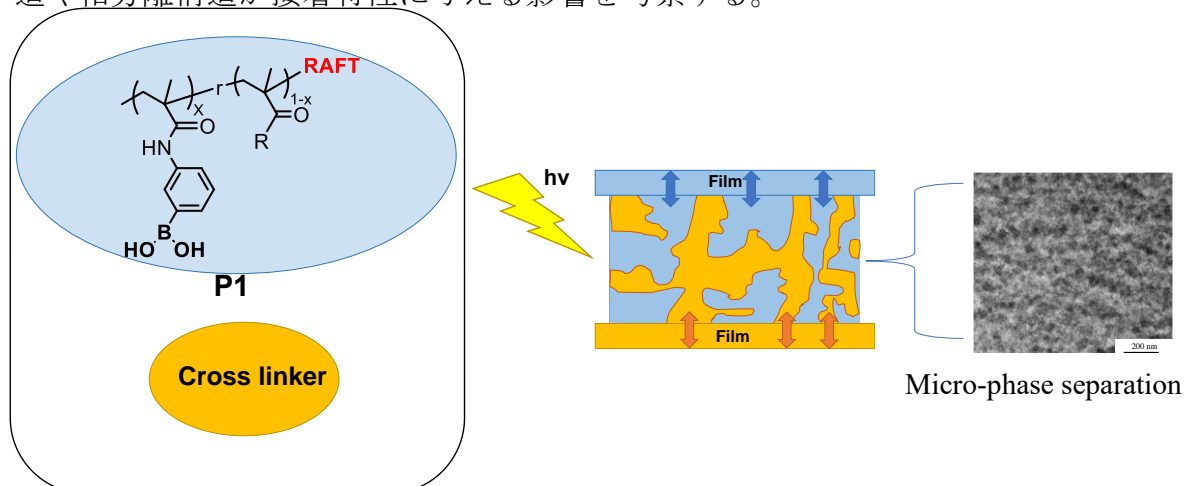


Figure Controlled Photo-Cured coatings with co-continuous micro-phase separation.

光解離性 C-Br 末端を持つメタクリル酸含有高分子ドーマントの合成と精密 UV 硬化

(早大理工) ○菊地 啓太・鈴木 七菜・小柳津 研一・須賀 健雄

Photo-active Poly(methacrylic acid) Dormant with C-Br endgroup: Synthesis and Utilization to precision UV curing (*Dept of Applied Chem., Waseda Univ.*)

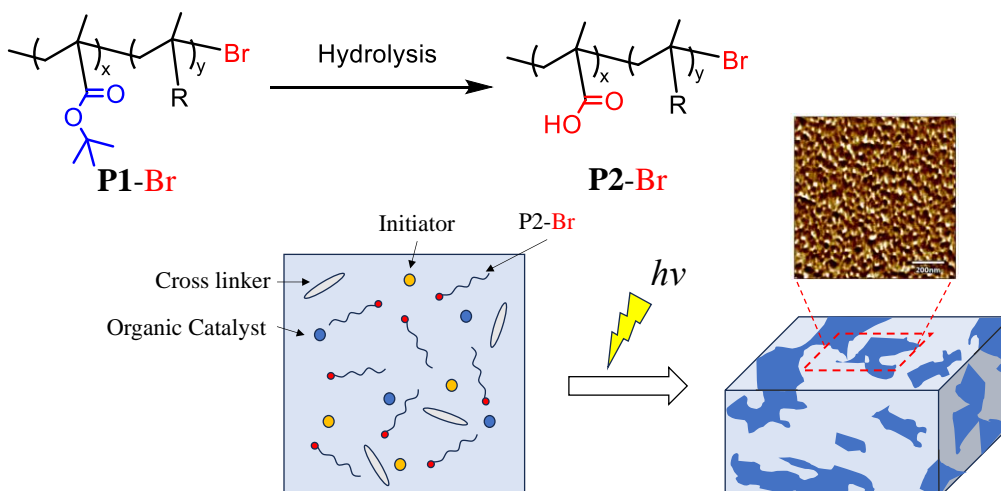
○Keita Kikuchi, Nana Suzuki, Kenichi Oyaizu, Takeo Suga

Poly(methacrylic acid)-based dormant with C-Br endgroup was synthesized via ATRP, followed by hydrolyzing pendant ester. The obtained polymer was applied to precision UV curing to yield a nanostructured coating with bicontinuous morphology.

Keywords : *Controlled Radical Polymerization; UV-curing; Atom-Transfer Controlled Radical Polymerization; Microphase Separation*

光照射によって重合の進行/停止を自在に制御可能な光精密ラジカル重合が注目を集めている。我々は C-I 末端や RAFT 末端を持つ光解離性高分子ドーマントを開始点として、UV 硬化プロセスに精密重合機構を組み込む(精密 UV 硬化)ことにより、硬化膜内部に共連続ミクロ相分離構造の形成を見出している。C-I 末端を用いるヨウ素媒介精密ラジカル重合では重合が困難とされるメタクリル酸含有ポリマーへと拡張するため、本研究では C-Br 末端を選択し、高分子反応を組み合わせ、光解離性の C-Br 末端を持つメタクリル酸含有高分子ドーマントを合成し、精密 UV 硬化に適用した。

ATRP により重合したポリマー(P1-Br)を加水分解することにより C-Br 末端を持つメタクリル酸含有高分子ドーマントを合成した(P2-Br, $M_n = 1.0 \times 10^4$)。得られた高分子ドーマント(P2-Br)を架橋剤に溶解し、精密 UV 硬化させた。得られた硬化膜の表面 AFM 像は数十 nm 寸法の共連続ミクロ相分離構造を示した。UV 硬化条件とミクロ相分離挙動、機械特性について議論する。



RAFT 重合により合成されたポリ(イソプロペニルボロン酸エステル)の解重合

(京大¹・京大院工²) ○赤羽 理史¹・金澤 共晃²・西川 剛²・大内 誠²

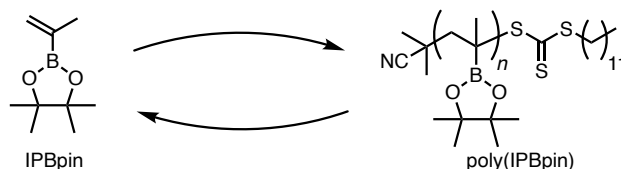
Depolymerization of Poly(isopropenylboronic acid ester) Prepared by RAFT Polymerization
(¹Kyoto University, ²Graduate School of Engineering, Kyoto University) ○Satoshi Akabane,¹
Tomoaki Kanazawa,² Tsuyoshi Nishikawa,² Makoto Ouchi²

Monomer regeneration via depolymerization of polymer is receiving much attention for the sustainability of polymer materials, and in particular, vinylidene-type monomers such as methacrylates show relatively high depolymerization ability. A recent notable study is unzipping depolymerization of polymethacrylates triggered by terminal activation based on the controlled radical polymerization.¹⁾ Our group has revealed radical polymerization ability of isopropenylboronic acid pinacol ester (IPBpin), which has α -methyl group and boron pendant attaching to the carbon-carbon double bond.²⁾ In this work, we investigated the depolymerization of poly(IPBpin) synthesized via RAFT radical polymerization and compared the depolymerization behaviors with poly(methyl methacrylate). The depolymerization efficiency was higher than that of methacrylate monomer, which is likely due to the steric effect of the bulky boronate pendant.

(153 word)

Keywords : Boron; Depolymerization; Radical polymerization; RAFT polymerization; Monomer recycling

近年、ポリマー材料の循環利用の観点から、ポリマーの解重合によるモノマー再生のプロセスが注目されている。例えば α -位にメチル基を有するビニリデン型モノマーの重合体は解重合性が比較的高いことが古くから知られており、制御重合により末端基が制御されたメタクリレートポリマーの末端活性化による解重合が近年精力的に研究されている¹⁾。一方で我々は最近、 α -位にメチル基を持ち、かつホウ素がビニル基に直結したイソプロペニルボロン酸ピナコールエステル (IPBpin) のラジカル重合性、及び可逆的付加-開裂連鎖移動 (RAFT) による重合制御を最近報告した²⁾。本研究では、RAFT 重合によって末端基が制御された Poly(IPBpin) に対して、末端活性化による解重合を検討し、その挙動をポリメタクリル酸メチルと比較した。同条件下でのポリメチルメタクリレートと比較してその解重合効率は明らかに高く、嵩高いボロン酸エステル側鎖の立体効果の影響が示唆された。(362 字)



1) G. R. Jones, H. S. Wang, K. Parkatzidis, R. Whitfield, N. P. Truong, A. Anastasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, *145*, 9898–9915.

2) T. Nishikawa, M. Ouchi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2019**, *58*, 12435.

ラジカル重合を用いる多分岐高分子の制御合成における分岐モノマーの実用的合成

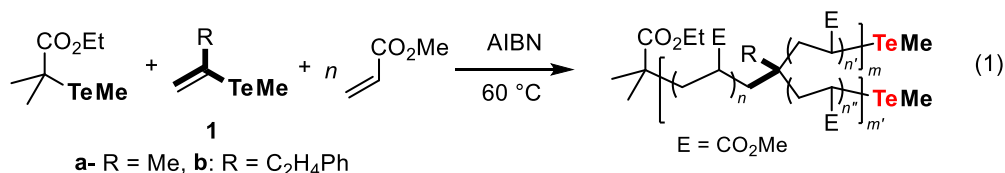
(京大化研¹) ○鈴木 仁¹・登阪 雅聡¹・山子 茂¹

Practical Synthesis of Branch-inducing Monomers for the Radical-mediated Synthesis of Structurally Controlled Hyperbranched Polymers (¹*Institute for Chemical Research, Kyoto University*) ○Jin Suzuki,¹ Masatoshi Tosaka,¹ Shigeru Yamago,¹

We have already succeeded in the synthesis of hyperbranched polymers (HBPs) with controlled structure, not only for molecular weight and dispersity but also branch numbers and branch density, by the copolymerization of vinyl telluride **1** under organotellurium-mediated radical polymerization (TERP) (Eq. 1). However, there are still challenges with the synthesis and the optimization of the physical properties of **1**. For example, **1a** (R = Me), which was reported for our first paper, was obtained only in low yield due to a low boiling point. Furthermore, it could not be used in emulsion polymerization in water. In addition, it is difficult to experimentally confirm its introduction into the polymer chain. On the other hand, **1b** (R = C₂H₄Ph) is advantageous to confirm its introduction into the polymer chain using the characteristic features of the Ph group, but the synthetic yield of **2b** was also low due to its high boiling point. In this study, we synthesized **1** with various R groups to increase its synthetic efficiency and also investigated the effect of R group in the HBP synthesis.

Keywords: Hyperbranched polymer, Organotellurium-mediated radical polymerization, Vinyl telluride, Controlled polymerization, Tellurium

我々は既に有機テルル化合物を用いたラジカル重合 (TERP)¹において、ビニルテルリド **1** との共重合により、分子量と分散度と共に、分岐数や分岐密度といった分岐構造を制御して多分岐ポリマー(Hyper branched polymer, HBP)を合成することに成功している (式 1)²。しかし、**1** の合成や物性については必ずしも満足するものではない。すなわち、最初に報告した **1a** (R = Me) は沸点が低いために合成収率が低いと共に^{2a}、エマルジョン重合においては水と相分離してしまう^{2b}。また、**1** の高分子鎖への導入を直接確認することも難しい。一方、**1b** (R = C₂H₄Ph) は Ph 基の特長を利用して高分子鎖への導入を確認できる^{2b}。しかし、沸点が高いために合成収率は低かった。本研究では、これらの問題の解決のため、種々の R 基を持つ **1** を合成し、その合成効率と、HBP 合成における効果について検討を行ったので報告する。



1) Yamago, S. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 5051. 2) a) Yamago, S. *Polymer J.*, **2021**, 53, 847. [review] b) Lu, Y. *et. al. Nat. Commun.* **2017**, 8, 1863. c) Lu, Y. *et. al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 3952. d) Kojima, H. *et. al. Macromolecules* **2022**, 55, 7932. e) Tosaka, M. *et. al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202305127. f) Jiang, Y. *et. al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202306916.

セルロース分解物由来アセタールと 1,3-ジオキソランのカチオン開環共重合：合成と物性評価

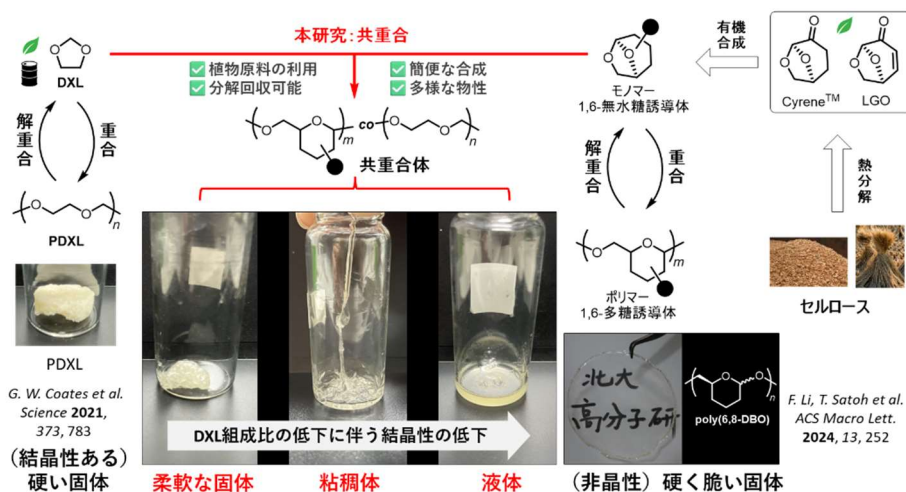
(北大院工¹・北大院総化²・北大工³・北大 ICR/DD List-PF⁴) ○リ ホウ¹・寛 祐人²・永井孝幸³・田島健次¹・山本拓矢¹・磯野拓也¹・佐藤敏文^{1,4}

Cationic Ring-Opening Copolymerization of Cellulose-Derived Acetals and 1,3-Dioxolane: Synthesis and Material Properties (¹Faculty of Engineering, ²Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, ³School of Engineering, ⁴ICReDD List-PF, Hokkaido University) ○Feng Li¹, Yuto Kakehi², Takayuki Nagai³, Kenji Tajima¹, Takuya Yamamoto¹, Takuya Isono¹, Toshifumi Satoh^{1,4}

Using cellulose-derived levoglucosenone (LGO) and dihydrolevoglucosenone (CyreneTM), various bicyclic acetal monomers were synthesized through straightforward organic reactions. Subsequently, cationic ring-opening copolymerization of the resulting bicyclic acetal monomers with the monocyclic acetal 1,3-dioxolane was carried out. By adjusting the comonomer ratio, the resulting copolymers exhibited significantly different material properties. Under acidic conditions, these copolymers could be depolymerized back to their original monomers, demonstrating their potential as versatile and chemically recyclable polymer materials.

Keywords : cellulose-derived compounds, acetals, copolymerization, material properties, recycle

セルロース分解物であるレボグルコセノン (LGO) およびジヒドロレボグルコセノン (CyreneTM) から誘導されたアセタールを用い¹⁾、1,3-ジオキソランとのカチオン開環共重合を確立した。下の図に示すように、得られた共重合体は、モノマーの組成比によって異なる物性を示した。また、酸性条件下で解重合を行った結果、共重合体は元の二つモノマーに再生されることが確認された。ケミカルリサイクル可能な多様なポリマー材料としての応用が期待される。



1) Y. Mizukami, Y. Kakehi, F. Li, T. Yamamoto, K. Tajima, T. Isono, T. Satoh, *ACS Macro Lett.* **2024**, 13, 252-259.

熱電変換材料を志向した新規ポリ[3-(アルキルセラニル)チオフェン]誘導体の精密合成

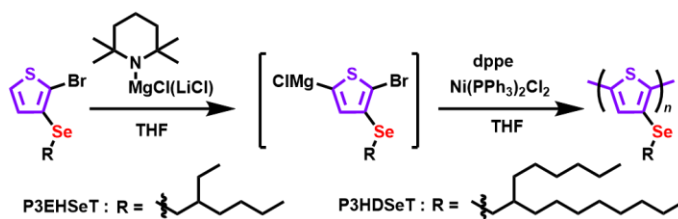
(山形大院有機¹・理研²・台湾大材料³) ○藤田 龍馬¹・稲垣 伸²・Ming-Chou Chen³・Chen-Liang Liu³・東原知哉¹

Precise Synthesis of Novel Regioregular Poly[3-(alkylselanyl)thiophene] Derivatives Suited for Thermoelectric Conversion Materials (¹Graduate School of Organic Materials Science, Yamagata University, ²RIKEN Center for Sustainable Resource Science, ³Department of Materials Science and Engineering, National Taiwan University) ○Tatsuma Fujita,¹ Shin Inagaki,² Ming-Chou Chen,³ Chen-Liang Liu,³ Tomoya Higashihara²

Organic thermoelectric (TE) conversion devices have paid much attention due to not only their environmental friendliness that directly converts thermal energy into electrical energy but also suitability for printed electronics. We have previously reported the synthesis of regioregular poly(3-(2-hexyldecylthio)thiophene) (P3HDTT) for dispersing single-walled carbon nanotubes (SWCNTs)¹⁾. The resulting composites are solution-processed for use as *p*-type thin film thermoelectric devices, yielding the highest power factor (PF) of 307.7 $\mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$. We report herein the precise synthesis of novel regioregular poly(3-(alkylselanyl)thiophene) derivatives for the first time as suitable CPs, expecting the improved TE characteristics by hybridizing with CNTs through π - π and Se- π interactions which would be stronger than π - π and S- π interactions of P3HDTT.

Keywords : thermoelectric conversion; precise synthesis; π -conjugated polymer; side chain engineering; flexible electronics

有機熱電変換素子は、熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換するため、環境に優しいだけでなく、フレキシブル基板に印刷製造可能であることから、注目されている。本研究では、有機熱電変換素子の特性向上を期待し、初めて新規レジオレギュラー型ポリ(3-(アルキルセラニル)チオフェン) (P3ASeT)及び関連ポリマーの精密合成を行った。目的のポリマーは、既報²⁾を参考に Knochel-Hauser 塩基を用いた熊田触媒移動型縮合重合法により合成された。SEC 測定より、得られた P3ASeT の M_n 値及び M_w/M_n 値は 13,000-17,000 及び 1.31-1.74 とそれぞれ求まった。さらに ¹H NMR 測定より、P3ASeT が 93%以上の高い *R.R.* 値を有することを確認した。



Scheme 1. Synthesis of Poly[3-(alkylselanyl)thiophene]s.

- 1) Lin, P.-S.; Inagaki, S.; Liu, J.-H.; Chen, M.-C.; Higashihara, T.; Liu, C.-L. *Chem. Eng. J.* **2023**, 458, 141366.
- 2) Tamba, S.; Tanaka, S.; Okubo, Y.; Meguro, H.; Okamoto, S.; Mori, A. *Chem. Lett.* **2011**, 40, 398.

メタセシス反応による炭素主鎖ポリマーへの酸化分解性の導入

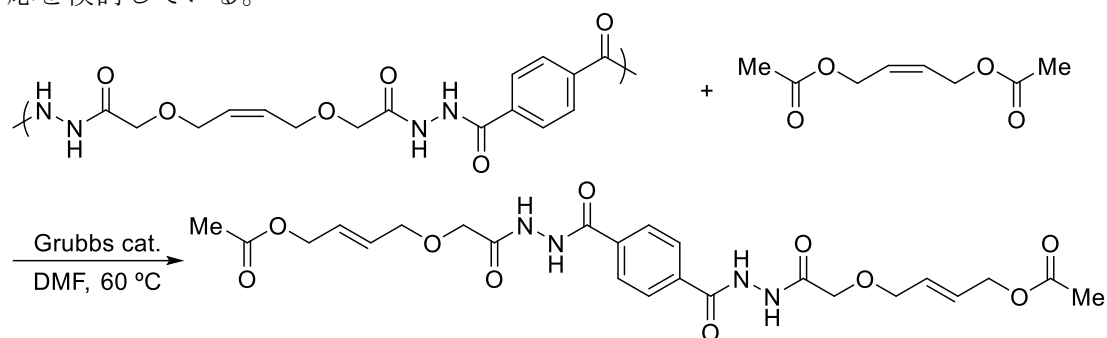
(神奈川大理) ○齋藤 穂高・木原 伸浩

Introduction of Oxidative Degradability to the Polymer Beaning Carbon Main Chain by Olefin Metathesis Reaction (*Graduate School of Science, Kanagawa University*) ○Hodaka Saito, Nobuhiro Kihara

Diacylhydrazine is inert to acid and alkali, although it rapidly degrades to carboxylic acid and nitrogen gas by an oxidant such as sodium hypochlorite. Therefore, polycondensation or polyaddition polymers beaning diacylhydrazine in the main chain exhibit oxidative degradability. On the other hand, since the most of currently used polymers, *e.g.*, vinyl polymer, has only C-C bond in the main chain, it is impossible to incorporate diacylhydrazine moiety directly into the main chain of these polymers to make them oxidatively degradable. In this study, we investigated the introduction of diacylhydrazine into polymers with C=C double bonds in the main chain using olefin metathesis reaction to make them oxidatively degradable. High molecular weight poly(diacylhydrazine) with C=C double bonds in the main chain was synthesized. Olefin metathesis reaction with low molecular weight internal olefins occurred when Grubbs 2nd-generation catalyst was used at 60 °C. We are currently investigating olefin metathesis reactions with polymers obtained by ROMP of norbornene derivatives.

Keywords : oxidative degradation; diacylhydrazine; olefin metathesis reaction; vinyl polymer; polyolefin

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、重縮合や重付加によって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。一方、ビニルポリマーなど現在使用されているポリマーの大部分は主鎖が炭素だけからなることから、主鎖にジアシルヒドラジンを直接組み込み酸化分解性を付与することはできない。そこで本研究では、オレフィンメタセシス反応を利用し、主鎖に炭素＝炭素二重結合をもつポリマーにジアシルヒドラジンを導入し、酸化分解性とすることを検討した。主鎖に炭素＝炭素二重結合を持つ高分子量のポリ（ジアシルヒドラジン）を得た。低分子内部オレフィンとのオレフィンメタセシス反応を行ったところ、第2世代 Grubbs 触媒を用いて 60℃に加熱したときにメタセシス反応が起こった。現在、ノルボルネン類の ROMP で得られたポリマーとのオレフィンメタセシス反応を検討している。



ボリルアセチレンの配位重合とホウ素側鎖変換：ホウ素上保護基設計が重合性に与える影響

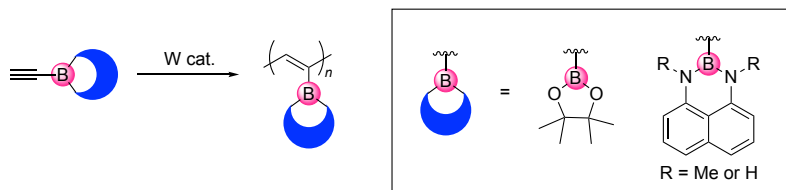
(京大院工¹) ○植山 壮太¹・西川 剛¹・大内 誠¹

Coordination Polymerization of Borylacetylene: Effect of Boron-Protective Groups on the Polymerization Ability and Transformation of Boron Pendants (¹*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Sota Ueyama,¹ Tsuyoshi Nishikawa,¹ Makoto Ouchi¹

Polyacetylenes show intriguing properties such as electric conductivity, selective gas permeability, and chiral recognition by helix induction due to the conjugated backbone and the rigid C(sp²)-C(sp²) backbone. An introduction of various elements on polyacetylene main chain would lead to diverse functional materials. We have recently achieved radical polymerization of alkenyl boronates and post-polymerization replacement of the boron pendant into functional groups to synthesize polymers inaccessible via conventional polymerizations. In this work, we performed coordination polymerization of boryl acetylene, and post-polymerization replacement to study polyacetylene properties based on boron pendant. When pinacol was used as a protecting group for boryl acetylene, cyclotrimerization took place polymer was little obtained. On the other hand, the use of bulky diamidonaphthalene enabled inhibition of the side reaction leading to efficient polymerization. Modification of nitrogens in diamidonaphthalene with methyl group resulted in slower polymerization, suggesting the importance of steric effect. Post-polymerization transformation of boron-containing polyacetylene with phenylacetylene will be also reported.

Keywords : Boron; Polyacetylene; Coordination polymerization; Monomer design; Suzuki-Miyaura Coupling

ポリアセチレン類は主鎖が共役構造で、比較的剛直な C(sp²)-C(sp²) 結合を有するために、電気伝導性・選択的気体透過性・らせん形成によるキラル認識など興味深い特性を持つ。一方我々は最近、アルケニルボロン酸誘導体のラジカル重合を見出し、得られるポリマーの主鎖に直結したホウ素の重合後変換によって従来法では合成困難であった様々なビニルポリマーの合成に成功した¹⁾。本研究では C(sp²)-ホウ素結合の変換多様性やホウ素自身の分子認識能に着目し、エチニル基上にホウ素を有するボリルアセチレンの配位重合により、主鎖にホウ素が直結したポリアセチレンの合成を検討した。ピナコールを保護基として用いた場合は副反応である環化三量化によりポリマーを生じなかったが、より嵩高いジアミノナフタレンを用いると重合が進行した。一方、ジアミノナフタレンの窒素上にメチル基を導入すると重合速度が低下したことから、立体効果の重要性が示された。当日の発表ではフェニルアセチレンとの共重合により得られた共重合体の側鎖変換についても報告する。



1) T. Nishikawa, M. Ouchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 12435.

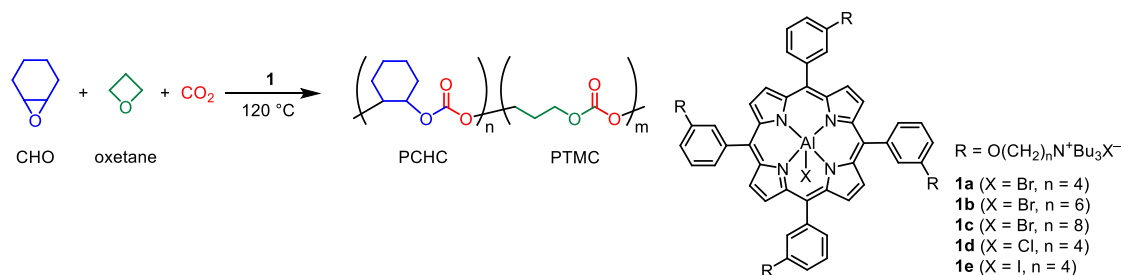
二官能性 Al ポルフィリン触媒を用いたエポキシド、オキセタン、CO₂ の三元共重合

(岡山大院自然) 前田 千尋・○仁木 海斗・高石 和人・依馬 正
 Bifunctional Al Porphyrin Catalyzed Terpolymerization of Epoxide, Oxetane, and CO₂
 (Graduate School of Environmental, Life, Natural Science and Technology, Okayama University) Chihiro Maeda, ○Kaito Niki, Kazuto Takaishi, Tadashi Ema

Recently, a variety of terpolymers have been synthesized from CO₂, epoxides, and other monomers to control the physical properties of polycarbonates. In this study, we synthesized terpolymers consisting of poly(cyclohexene carbonate) (PCHC) and poly(trimethylene carbonate) (PTMC) *via* the terpolymerization of CO₂, cyclohexene oxide (CHO), and oxetane using bifunctional Al porphyrin catalysts and investigated their properties. Terpolymers showed high CO₂ contents of 31–42% (w/w), and DSC measurements revealed that the glass-transition temperatures could be controlled between 126 °C (for PCHC) and –21 °C (for PTMC). Degradation of the terpolymers was also investigated, and the selective degradation of the PTMC units was achieved by using an appropriate enzyme.

Keywords : Bifunctional Al porphyrin catalyst, Carbon dioxide, Terpolymerization, Polycarbonate

近年、エポキシドと CO₂ の共重合に第 3 のモノマーを添加することによる三元共重合体の合成とその物性が注目されている。当研究室では、二官能性 Al ポルフィリン触媒を用いて、種々の CO₂ ベースポリマーを合成してきた。¹⁻³ 今回我々は、シクロヘキセンオキシド (CHO)、オキセタン、CO₂ の三元共重合を行い、ポリ(シクロヘキセンカーボネート) (PCHC) とポリ(トリメチレンカーボネート) (PTMC) からなる三元共重合体を合成し、その性質を調査した。得られた三元共重合体は高い CO₂ 含有率 (31–42% (w/w)) を示し、ガラス転移温度は PCHC の 126 °C と PTMC の –21 °C の間で幅広く制御可能であった。また、分解についても調査を行い、適切な酵素を用いることで PTMC ユニットのみに選択的に分解できた。



- (1) Deng, J.; Ratanasak, M.; Sako, Y.; Tokuda, H.; Maeda, C.; Hasegawa, J.; Nozaki, K.; Ema, T. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 5669.
- (2) Maeda, C.; Inoue, H.; Ichiki, A.; Okihara, T.; Ema, T. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 13042.
- (3) Maeda, C.; Kawabata, K.; Niki, K.; Sako, Y.; Okihara, T.; Ema, T. *Polym. Chem.* **2023**, *14*, 4338.

1,2-ビス(イソシアノメチル)ベンゼン類の環化重合による鞍型アザヘテロ八員環を主鎖に有する高分子の合成

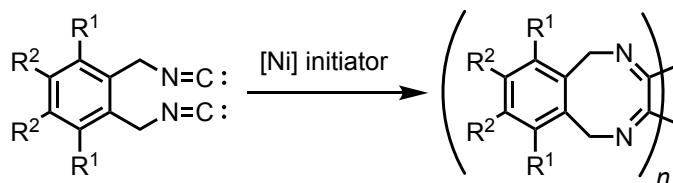
(京大院工) ○立野 和生・良永 裕佳子・杉野目 道紀

Synthesis of Polymers Bearing Saddle-Shaped Eight-Membered Azaheterocycles in the Main Chain via Cyclopolymerization of 1,2-Bis(isocyanomethyl)benzenes (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Kazuki Tachino, Yukako Yoshinaga, Michinori Suginome

Successive insertion of isocyano groups into carbon–metal bonds has been utilized for polymerization to give polyisocyanide. The reaction has been extended to cyclopolymerization of diisocyanides even though the synthesis of poly(quinoxaline-2,3-diyl)s from *o*-diisocyanobenzenes has been known as a sole example for diisocyanide cyclopolymerization, in which formation of the aromatic ring has been believed to be the critical driving force. Recently we found 2,2'-diisocyano-substituted 1,1'-binaphthalenes polymerize via successive eight-membered ring formation, which allows for more versatile design of cyclopolymerization without relying on aromatization. In this presentation, we report the intermolecular eight-membered ring formation of 1,2-bis(isocyanomethyl)benzenes which is considered difficult to cyclize due to its flexibility. In addition, the resulting eight-membered rings potentially exhibit dynamic chirality, as evidenced by the analysis of the monomeric model compounds.

Keywords : Cyclopolymerization, Heterocycle, Eight-Membered Ring, Polyisocyanide, Nickel Catalyst

イソシアノ基は炭素–金属結合に多重連続挿入し、ポリイソシアニドを与えることが知られている。この反応性を利用したジイソシアニド化合物の環化重合も知られているが、その例は *o*-ジイソシアノベンゼンの重合によるポリ(キノキサリン-2,3-ジイル)の一例に限られており¹⁾、芳香族化を駆動力とする 6 員環形成が鍵であると考えられてきた。最近我々は 2,2'-ジイソシアノ-1,1'-ビナフタレン類をモノマーとする重合により、芳香族化を経ない 8 員環形成によって高分子が得られることを見出し²⁾、環化重合の設計により自由度があることを明らかにしている。本発表ではより柔軟で環化が困難と考えられる 1,2-ビス(イソシアノメチル)ベンゼン類が、分子内 8 員環形成によって環化重合体を与えることを報告する。また単量体モデル化合物の解析から、得られた 8 員環構造が動的なキラリティを持ちうることも合わせて述べる。



1) 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.

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

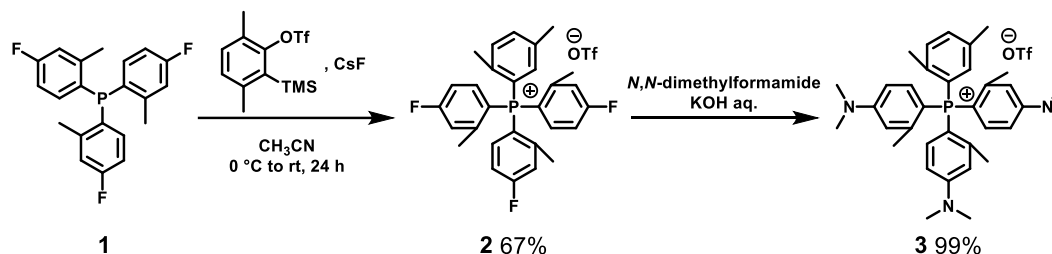
電子供与性基の付与に基づく耐アルカリ特性に優れたテトラアリールホスホニウム塩の開発とアニオン交換膜への応用

(東京科学大学物質理工¹⁾) ○橋本 哲明¹・外山 美春¹・一二三 遼祐¹・富田 育義¹
 Development of surprisingly alkaline-tolerant tetra-arylphosphonium (TAP) salts containing electron-donating groups and their applications to anion exchange membrane materials (¹ School of Materials and Chemical Technology, Institute of Science Tokyo) ○Tetsuaki Hashimoto,¹ Yoshikazu Toyama,¹ Ryoyu Hifumi,¹ Ikuyoshi Tomita¹

To develop highly robust anion exchange membranes (AEMs), we have recently reported the synthesis of tetra-arylphosphoniums (TAPs) with sterically demanding substituents as the cationic functional groups and their excellent alkaline resistance properties. In this study, we describe the results of the synthesis and surprisingly high alkaline-tolerance of TAPs having electron-donating dimethylamino groups. The synthesis and applications of polymers having the corresponding units will also be described.

Keywords : tetra-arylphosphonium salts; arynes; electron-donating substituents; alkaline resistance; anion-exchange membrane materials

これまでに我々は、高ロバスト性アニオン交換膜(AEM)の構築を目的に、耐アルカリ特性に優れたカチオン性官能基として立体的に嵩高い置換基を付与したテトラアリールホスホニウム(TAP)の合成を行ってきた¹⁾。今回、新たに TAP の芳香環上の置換基に電子供与性のジメチルアミノ基を付与した TAP の合成を行ったところ、飛躍的に耐アルカリ特性が向上することが明らかになった。



Scheme 1.

まず、フッ素置換トリアリールホスフィン **1** を用い、アラインとの反応により 67% の収率で TAP**2** を得た (式 1)。次にこれを N,N-ジメチルホルムアミド/KOH と反応させ、ジメチルアミノ基を付与した TAP**3** を 99% の収率で得た。得られた TAP**3** の耐アルカリ性評価を 4 M KOH/CD₃OH 中、80 °C で 30 日間検討したところ、分解はほとんど認められなかった。なお、ジメチルアミノ基をもたない TAP が同条件において 10 日程度でほぼ定量的に分解したと比較すると、ジメチルアミノ基の付与により耐アルカリ特性が飛躍的に向上していることが支持された。本発表では、アミノ置換 TAP 骨格をもつポリマーの合成並びに基本特性の評価を行った結果についても併せて報告する。

¹⁾ R. Hifumi, Y. Toyama, K. Ikeda, T. Hashimoto, T. Imai, S. Inagi, and I. Tomita, *ChemSusChem* **2024**, e202402366.