

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) 15:55 ~ 17:05 🏢 [F]2404(第4学舎 2号館 [4階] 2404)

**[[F]2404-2vn] 18. 高分子**

座長：橘 熊野、小林 裕一郎

## 📌 日本語

15:55 ~ 16:05

[[F]2404-2vn-01]

非等モル下での直接アリール化重縮合法を用いた3,4-二置換チオフエン含有 $\pi$ 共役高分子の合成○余川 健太<sup>1</sup>、東原 知哉<sup>1</sup> (1. 山形大学)

## 📌 日本語

16:05 ~ 16:15

[[F]2404-2vn-02]

ウレタン結合を有する硫黄含有ポリマーの合成

○藤原 凜々子<sup>1</sup>、橋本 駿<sup>2</sup>、岡本 直大<sup>2</sup>、松林 真伸<sup>2</sup>、神岡 龍之介<sup>2</sup>、小林 裕一郎<sup>2,3,4</sup>、山口 浩靖<sup>2,3</sup> (1. 阪大理、2. 阪大院理、3. 阪大ICS-OTRI、4. さきがけ)

## 📌 日本語

16:15 ~ 16:25

[[F]2404-2vn-03]

低誘電損失を示すエチル置換ポリ(フェニレンスルフィド)の合成

○中島 凜太郎<sup>1</sup>、中村 勇渡<sup>1</sup>、渡辺 清瑚<sup>2</sup>、小柳津 研一<sup>1</sup> (1. 早大先進理工、2. 早大理工総研)

## 📌 日本語

16:25 ~ 16:35

[[F]2404-2vn-04]

芳香族ポリ(ジチオアセタール)の側鎖構造制御による高耐熱・高屈折率化

○松永 華奈<sup>1</sup>、矢野 智也<sup>1</sup>、渡辺 清瑚<sup>2</sup>、小柳津 研一<sup>1</sup> (1. 早大先進理工、2. 早大理工総研)

## 📌 日本語

16:35 ~ 16:45

[[F]2404-2vn-05]

ビフラン骨格含有ポリカルボシラン架橋体の構築

○鷹巣 文香<sup>1</sup>、別府 俊亮<sup>1</sup>、橘 熊野<sup>1,2</sup>、粕谷 健一<sup>1,2</sup> (1. 群大院理工、2. 群大食セ)

## 📌 日本語

16:45 ~ 16:55

[[F]2404-2vn-06]

ジフェニルエーテルおよびジフェニルスルホン誘導体の水酸化に基づく重合体の合成

○田中 亮丞<sup>1</sup>、杉本 秀樹<sup>1</sup> (1. 大阪大学)

## 📌 日本語

16:55 ~ 17:05

[[F]2404-2vn-07]

アントラセン-ナフトキノン付加体に基づく可逆架橋ポリマーの分子設計とレオロジー特性

○柴崎 隼<sup>1</sup>、店網 隆之介<sup>1</sup>、小柳津 研一<sup>1</sup>、須賀 健雄<sup>1</sup> (1. 早大先進理工)

## 非等モル下での直接アリール化重縮合法を用いた 3,4-二置換チオフエン含有 $\pi$ 共役高分子の合成

(山大院有機) ○余川 健太・東原 知哉

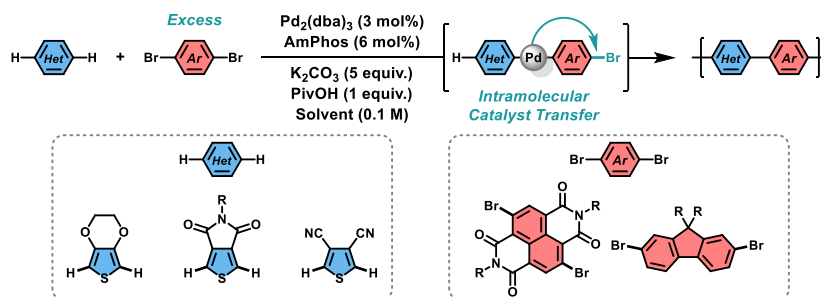
Synthesis of 3,4-Disubstituted Thiophene-based  $\pi$ -Conjugated Polymers via Nonstoichiometric Direct Arylation Polycondensation (*Graduate School of Organic Materials Science, Yamagata University*) ○Kenta Yokawa, Tomoya Higashihara

To obtain high-molecular-weight  $\pi$ -conjugated polymers in conventional AA+BB-type polycondensation in a single-phased solution, stoichiometry control of monomer ratios is essential. On the other hand, the intramolecular catalyst transfer system enables to synthesize high-molecular-weight  $\pi$ -conjugated polymers based on Suzuki–Miyaura or Migita–Kosugi–Stille cross-coupling polycondensations under nonstoichiometric conditions as previously reported. In this study, we found that direct arylation polycondensation (DArP) between naphthalene-diimide (**1**) or fluorene-based dibromo-monomers and 3,4-ethylenedioxythiophene (**2**), 3,4-dicyanothiophene, or 3,4-thiophenedicarboximide monomers efficiently proceeded even under nonstoichiometric conditions. High-molecular-weight  $\pi$ -conjugated polymers with  $M_n > 13,000$  were successfully obtained using up to 3-fold excess **1** toward **2**.

**Keywords** : Direct Arylation Polymerization; Nonstoichiometric Polycondensation; Intramolecular Catalyst Transfer;  $\pi$ -Conjugated Polymer; Environmentally Friendly

半導体材料を志向したドナー・アクセプター型 (D/A)  $\pi$  共役高分子のほとんどは、遷移金属触媒を用いたクロスカップリング反応に基づいた、AA 型モノマーと BB 型モノマーとを用いた均一溶液での重縮合反応によって合成される。Carothers/Flory の理論より、このような逐次重合系において高重合度のポリマーを得るためには、モノマー仕込み比を厳密に等モルにする必要がある。

本研究では、パラジウム (Pd) 触媒の分子内移動機構を利用することにより、非等モル下での直接アリール化重縮合 (DArP) による 3,4-二置換チオフエン含有  $\pi$  共役高分子合成に成功した。実際に、3,4-エチレンジオキシチオフエンモノマーに対して 2 倍過剰のナフタレンジイミド含有ジブロモモノマーを用いた DArP により、理論の数平均分子量 ( $M_n^{\text{theory}} = 1,620$ ) よりもはるかに大きい  $M_n$  値 ( $M_n^{\text{SEC}} = 16,700$ ) を有するポリマーが得られた。



## ウレタン結合を有する硫黄含有ポリマーの合成

(阪大理<sup>1</sup>・阪大院理<sup>2</sup>・阪大 ICS-OTRI<sup>3</sup>・さがけ<sup>4</sup>) ○藤原 凜々子<sup>1</sup>・橋本 駿<sup>2</sup>・岡本 直大<sup>2</sup>・松林 真伸<sup>2</sup>・神岡 龍之介<sup>2</sup>・小林 裕一郎<sup>2,3,4</sup>・山口 浩靖<sup>2,3</sup>

Synthesis of sulfur-containing polymers with urethane bonds (<sup>1</sup>*Faculty of Sci., Osaka Univ, <sup>2</sup>Grad. Sch. of Sci., Osaka Univ, <sup>3</sup>ICS-OTRI, Osaka Univ., <sup>4</sup>JST-PRESTO*),<sup>1</sup> ○ Ririko Fujiwara,<sup>1</sup> Shun Hashimoto,<sup>2</sup> Naohiro Okamoto,<sup>2</sup> Masanobu Matsubayashi,<sup>2</sup> Ryunosuke Kamioka,<sup>2</sup> Yuichiro Kobayashi,<sup>2,3,4</sup> Hiroyasu Yamaguchi<sup>2,3</sup>

Sulfur-containing polymers can be synthesized using sulfur (S<sub>8</sub>), an inexpensive raw material, of which 7 million tons are discarded every year, highlighting its potential for resource recycling. Previously, we have synthesized sulfur-containing polymers through sequential polymerization, where S<sub>8</sub> is ring-opened by a base. However, this method is constrained by the requirement for strong basic conditions and the limited applicability to bifunctional monomers that react with S<sup>•</sup> in the linear sulfur chain, thereby restricting the diversity of polymers that can be synthesized. To overcome this limitation, we developed a novel method involving the reaction of S<sub>8</sub> with bromoethanol to synthesize sulfur-compound **1**. Using the sulfur-compound **1**, we have achieved the synthesis of sulfur-containing polymers with urethane bonds, which were previously unattainable using the conventional sequential polymerization approach. The sulfur-containing polymers with urethane bonds were synthesized via ternary copolymerization of the sulfur-compound **1**, a diol derivative, and a diisocyanate derivative. The successful synthesis of the sulfur-containing polyurethane was confirmed by the presence of characteristic peaks of urethane, S-S and C-S bond in the FT-IR and Raman spectra.

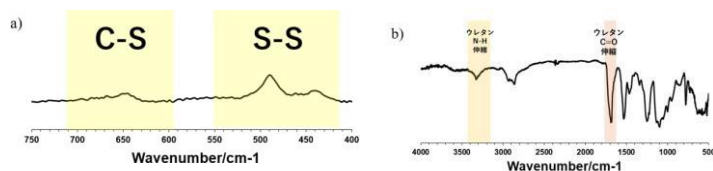
**Keywords** : Sulfur; Sulfur-containing polymer; Polycondensation; Polyurethane

硫黄含有ポリマーは毎年 700 万トン廃棄されている硫黄(S<sub>8</sub>)を安価な原料として用いて合成でき、資源循環に貢献することが期待される。これまで当研究室では S<sub>8</sub> を塩基によって開環する逐次重合によって硫黄含有ポリマーを合成してきた。しかしその方法では強塩基条件、直鎖硫黄中の S<sup>•</sup>と反応する 2 官能性モノマーしか使えないという制限があり、合成できるポリマーが限定されていた。本研究では、S<sub>8</sub> とブromoエタノールを反応させて、硫黄含有化合物 **1** を合成することにより、前述の方法では合成できなかったウレタン結合を有する硫黄含有ポリマーの合成を達成した。

硫黄含有化合物 **1** とジオール誘導体、ジイソシアネート誘導体との三元共重合を行った(Scheme 1)。得られた化合物のラマンスペクトルとFT-IR スペクトルにおいて(Fig. 1)、ウレタン結合、S-S 結合及び C-S 結合のピークが観測されたことから、目的物であるウレタン結合を有する硫黄含有ポリマーを合成出来ていることが分かった。



**Scheme. 1** Synthesis of sulfur-containing polyurethane.



**Figure 1.** (a) Raman and (b) IR spectra of sulfur-containing polyurethane.

1) Owen, G. D. T.; MacKnight, W. J.; Tobolsky, A. V. *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 784-786.

## 低誘電損失を示すエチル置換ポリ(フェニレンスルフィド)の合成

(早大理工) ○中島 凜太郎・中村 勇渡・渡辺 清瑚・小柳津 研一

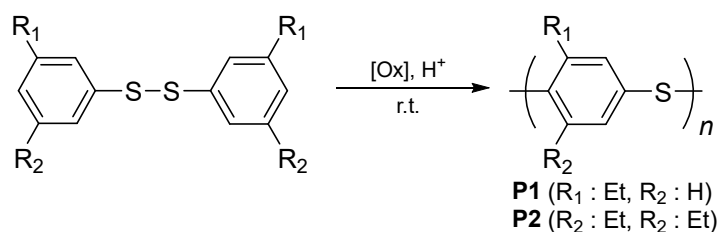
Synthesis of Ethyl-substituted Poly(phenylene sulfide)s with Low Dielectric Loss (*Dept. of Applied Chem., Waseda Univ.*) ○Rintaro Nakajima, Yuto Nakamura, Seigo Watanabe, Kenichi Oyaizu

Poly(phenylene sulfide) (PPS) and its derivatives are synthesized by the oxidative polymerization of aromatic disulfides, and their features (e.g. thermal, crystalline, and optical properties) are precisely tunable depending on their side-chain structures. Here, we report the ethyl-containing PPS, namely monoethyl- (**P1**) and diethyl-substituted PPS (**P2**), enabling low dielectric loss attributed to their lower polarity and larger molecular volume compared with the prior-art PPS derivatives.

**P1** and **P2** were yielded with high molecular weight ( $M_w = 2.9 \times 10^4$  in maximum), high solubility, amorphous properties, and high thermostability ( $T_g > 140^\circ\text{C}$ ). Their dielectric properties, especially the relationship with side-chain structures, will also be reported.

ポリ(フェニレンスルフィド)(PPS) およびその誘導体は、芳香族ジスルフィドの酸化重合により得られる。特に、側鎖に導入する置換基の構造に応じて、耐熱性や結晶性、光学特性などを制御できる<sup>1)</sup>。本報告では、PPS 誘導体の低誘電損失化を目的に、低い極性と大きな分子体積を両立できるエチル置換 PPS に着目した。

モノエチル置換 PPS (**P1**) およびジエチル置換 PPS (**P2**) は、対応する芳香族ジスルフィドの酸化重合により高分子量体 (最高で  $M_w = 2.9 \times 10^4$ ) として得られた。**P1** および **P2** は種々の汎用有機溶媒に可溶で、非晶性かつ高耐熱性 ( $T_g > 140^\circ\text{C}$ ) を示した。当日は **P1**, **P2** の誘電特性も議論する予定である。



Scheme

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

## 芳香族ポリ(ジチオアセタール)の側鎖構造制御による高耐熱・高屈折率化

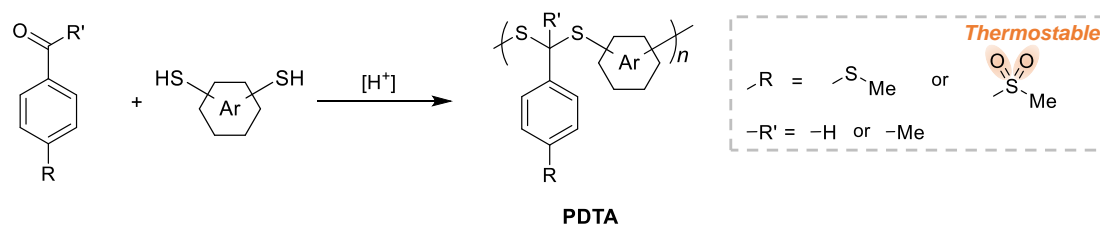
(早大理工) ○松永 華奈・矢野 智也・渡辺 清瑚・小柳津 研一

Side-chain Design of Aromatic Poly(dithioacetal)s Towards Enhanced Thermal Stability and High Refractive Index (*Dept. of Applied Chem., Waseda Univ.*) ○Hana Matsunaga, Tomoya Yano, Seigo Watanabe, Kenichi Oyaizu

Poly(dithioacetal)s (**PDTAs**) show high refractive index attributed to their high sulfur content, while their thermal properties, particularly glass transition temperature, were low ( $T_g < 100\text{ }^\circ\text{C}$ ). Here, we synthesized **PDTAs** having sulfur-containing rigid side chains, particularly sulfone groups, to enhance their thermal and optical properties. The resulting polymers were amorphous and showed high thermostability ( $T_g > 120\text{ }^\circ\text{C}$ ) according to the sulfone content. These **PDTAs** were also solution-processable to prepare homogeneous thin films exhibiting high transparency ( $\%T > 97$ ) and high refractive indices ( $n_D \sim 1.7$ ) in the visible light region.

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

ポリ(ジチオアセタール) (**PDTA**) は分極率の高い硫黄原子を多く含むため高屈折率を示すが、低い耐熱性 ( $T_g \sim 60\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$ ) が課題である<sup>1)</sup>。本研究では **PDTA** の耐熱性と光学特性の向上を目的に、側鎖に剛直なスルホン基を導入した分子設計により、硫黄含量と剛直性を高めた **PDTA** を合成した (**Scheme**)。得られた **PDTA** は非晶性であり、スルホン基の割合を高めるほどガラス転移温度が向上した ( $T_g > 120\text{ }^\circ\text{C}$ )。 **PDTA** は汎用有機溶媒に可溶であることから湿式製膜可能で、得られた薄膜は高い可視光透過性 ( $\%T > 97$ ) と高屈折率 ( $n_D \sim 1.7$ ) を両立した。併せて、カルボニルモノマーの構造をケトンにも拡張し、ジチオアセタール基の剛直性を更に高めることで、耐熱性を制御できることも見出した。詳細は当日報告する。



**Scheme Synthesis of PDTA**

1) S. Watanabe, T. Yano, Z. An, K. Oyaizu, *ChemSusChem* **2025**, 18, e202401609.

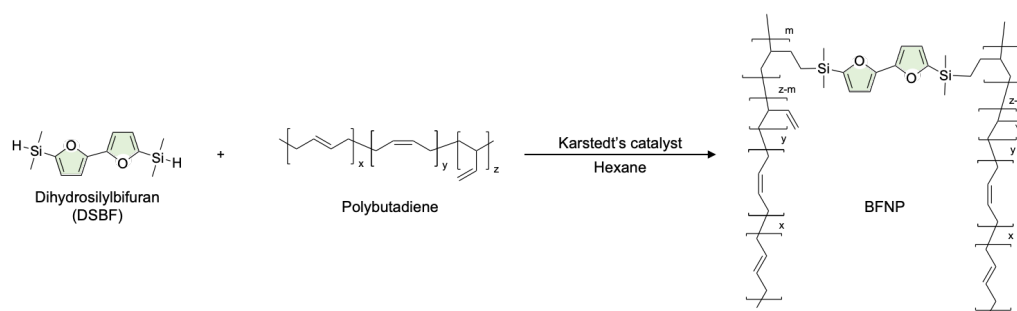
## ビフラン骨格含有ポリカルボシラン架橋体の構築

(群大院理工<sup>1</sup>・群大食セ<sup>2</sup>) ○鷹巣 文香<sup>1</sup>・別府 俊亮<sup>1</sup>・橘 熊野<sup>1,2</sup>・粕谷 健一<sup>1,2</sup>  
 Construction of polycarbosilane network based on bifuran moiety (<sup>1</sup>Gunma University,  
<sup>2</sup>GUCFW) ○Ayaka Takasu,<sup>1</sup> Shunsuke Beppu,<sup>1</sup> Yuya Tachibana,<sup>1,2</sup> Kenichi Kasuya<sup>1,2</sup>

A bifuran moiety, in which the 2-positions of the furan rings are connected directly, can be constructed from inedible biomass. Incorporating bifuran moieties into polymers endows them with unique properties due to the high planarity, high rigidity, and extended  $\pi$ -conjugation. We have reported some polymers containing bifuran moiety and have shown that they have high thermal and mechanical properties. Additionally, we reported that the polyhydrosilylation reaction between dihydrosilylbifuran and butadiene afford polycarbosilane. In this study, we constructed a polycarbosilane network by cross-linking the double bonds of polybutadiene with dihydrosilylbifuran via hydrosilylation. The thermal and mechanical properties and the application to adhesion of the polycarbosilane network are also reported.

**Keywords :** *bifuran; hydrosilylation; biobased polymer; polymer network; adhesion*

二つのフラン環が直接結合したビフラン骨格は高い平面性、剛直性、拡張された $\pi$ 共役を持つことから、高分子へ導入することで優れた機能発現が期待される。我々はビフラン骨格が非食用バイオマス由来のフルフラールから効率的に構築可能であることを明らかにしてきた。そして、ビフラン骨格を含有した各種高分子を合成し、ビフラン骨格の導入により、高分子の熱的・機械的特性を向上することを明らかにしてきた<sup>1</sup>。また、ジヒドロシリルビフランとジエンとのポリヒドロシリル化反応によってポリカルボシランの合成が可能であることを報告した<sup>2</sup>。そこで、この反応を利用して、ポリブタジエンの側鎖二重結合とジヒドロシリルビフランとのヒドロシリル化架橋によってポリカルボシランネットワークの構築を行った。本発表では、構築したポリカルボシランの熱的・機械的特性評価や接着剤としての応用利用について報告する。



1. Y. Tachibana and K. Kasuya, Bio-based polymers synthesized from furan derivatives in Bipolymers Synthesis, Properties, and Emerging Application, Eds., V. Sessini, S. Ghosh, M. E. G. Mosquera, Elsevier, Amsterdam, **2023**
2. S. Beppu, Y. Tachibana, and K. Kasuya, *ACS Macro Lett.* **2023**, 12 (4), 536–542

## ジフェニルエーテルおよびジフェニルスルホン誘導体の水酸化に基づく重合体の合成

(阪大院工<sup>1</sup>) ○田中 亮丞<sup>1</sup>・杉本 秀樹<sup>1</sup>

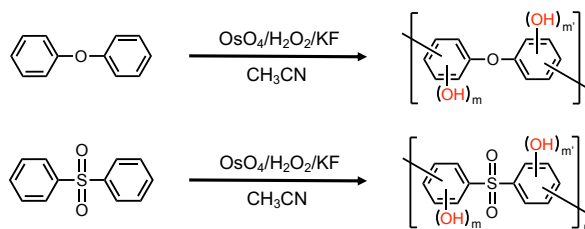
Synthesis of oligomers based on hydroxylation of diphenyl ether and diphenyl sulfone derivatives. (<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, Osaka University,) ○Ryosuke Tanaka<sup>1</sup>, Hideki Sugimoto<sup>1</sup>

Phenol-containing polymers are used in a wide variety of fields such as adhesives, electronic materials, and resins. Although phenol and its derivatives are the main starting materials for the synthesis of these polymers, there have been limited studies on the hydroxylation and polymerization of monomers without phenolic skeletons into phenol-containing polymers. We have found that phenolic polymers can be obtained from benzene in a single step using osmium tetroxide ( $\text{OsO}_4$ ) as a catalyst and hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) as an oxidant. In this study, phenyl ether and diphenyl sulfone were used as substrates and their hydroxylation-based oligomers were synthesized. (Scheme 1) The structures of the obtained oligomers were analyzed by FT-IR, NMR spectroscopies, and GPC, and the results show that the former is an oligomer with  $M_n = 6700$  and  $M_w = 10500$ , and the latter is an oligomer with  $M_n = 7000$  and  $M_w = 11000$ . It is suggested that they are phenolic polymers in which both of aromatic hydroxylation and C-C coupling between aromatic rings proceeded. This is the first report of simultaneous aromatic hydroxylation and polymerization in a reaction using cross-linked aromatic compounds as substrates.

**Keywords :** Hydroxylation, Oxidation, Oligomer modification

フェノール含有ポリマーは、接着剤や電子材料、樹脂など多岐にわたる分野で用いられている。これらの合成には主にフェノールやその誘導体が起点となるが、フェノール骨格を持たないモノマーを水酸化してフェノール含有ポリマーへと改質した研究は限られている。我々は、四酸化オスmium ( $\text{OsO}_4$ )を触媒、過酸化水素 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )を酸化剤として用いて、ベンゼンから一段階でフェノール重合体が得られることを見出した。本研究では、フェニルエーテルおよびジフェニルスルホンを基質とし、それらの水酸化に基づく重合体を合成した。(Scheme1) 得られた重合体の構造を FT-IR, NMR 分光法および GPC により分析した結果、前者は  $M_n = 6700$ ,  $M_w = 10500$  程度、後者は  $M_n = 7000$ ,  $M_w = 11000$  程度の重合体であり、芳香族の水酸化および芳香環同士の C-C カップリングが同時に進行したフェノール重合体であることが示唆された。

これは、架橋芳香族化合物を基質とした反応において、芳香族の水酸化と重合を同時に起こした初めての報告例である。



**Scheme1**



## アントラセン-ナフトキノン付加体に基づく可逆架橋ポリマーの分子設計とレオロジー特性

(早大理工) ○柴崎 隼・店網 隆之介・小柳津 研一・須賀 健雄

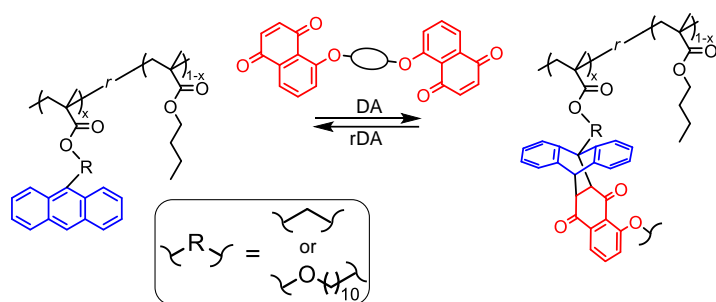
Molecular Design and Rheological Properties of Reversible Crosslinking Polymers based on Anthracene-Naphthoquinone Adducts (*Dept. of Applied Chem., Waseda Univ.*) ○Hayato Shibazaki, Ryunosuke Tanaami, Kenichi Oyaizu, Takeo Suga

Anthracene-naphthoquinone Diels-Alder adduct is utilized as a reversible crosslinker of acrylate polymers. The molecular weights of the polymer, ratio of crosslinker, spacer lengths, and substituent effects related to the adduct were correlated with their rheological behavior. The repeated cyclic behavior of reversible crosslinking was also evaluated.

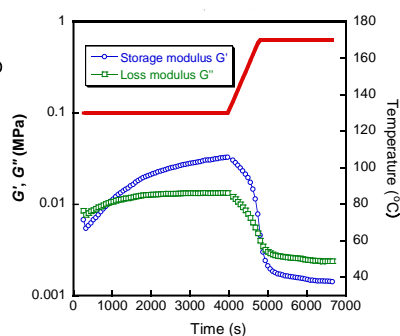
**Keywords :** Diels-Alder reaction; crosslinking; de-crosslinking; remolding

熱可逆的に解離/再結合する Diels-Alder(DA)付加体を連結・架橋点に組み込んだポリマーは、リサイクル性や自己修復性を示す。特にアントラセン-ナフトキノン DA 付加体を架橋部位に導入したポリマーは、(代表的なフラン-マレイミド DA 付加体と比べて)高温域(約 170°C)で解架橋反応が進行する為、架橋高分子のマテリアルリサイクル性の付与が期待される。

本研究では、マテリアルリサイクルに向けたバルク状ポリマーの熱可逆架橋の最適化を目的とし、アントラセン含有量および架橋剤当量が異なるアントラセン置換ポリマーと BNQ 架橋剤の混合溶液をキャスト成膜した。各条件が再成型性に与える影響について、レオロジー測定から議論する。また、アントラセン側鎖のスペーサーを伸ばし、BNQ 架橋剤との反応性および架橋密度の変化(可逆架橋挙動の変化)についてもあわせて報告する。



**Scheme**



**Figure** Rheological behaviors of mixed film of anthracene substituted polymer and BNQ.