

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 ~ 16:55 🏢 [F]2501(第4学舎 2号館 [5階] 2501)

[[F]2501-2vn] 18. 高分子

座長：奥野 陽太、正井 宏

◆ 日本語

15:55 ~ 16:05

[[F]2501-2vn-01]

半導体光触媒と水が促すポリエチレングリコールの炭素-水素結合の活性化により合成されたゲルのパラジウム固定化触媒活性と物理特性

○酒井 裕司¹、森 彰吾²、内山 峰人³、上垣外 正己³、斎藤 進^{1,2} (1. 名大院理、2. 名大IRCCS、3. 名大院工)

◆ 日本語

16:05 ~ 16:15

[[F]2501-2vn-02]

光励起ホウ素アート錯体を基盤とする機能性高分子の合成および応用

○神場 奈美¹、石井 良誠¹、佐藤 宏亮¹、大宮 寛久²、稲木 信介¹ (1. 東京科学大学、2. 京都大学)

◆ 日本語

16:15 ~ 16:25

[[F]2501-2vn-03]

LCST/UCST型ユニットからなるアミノ酸系ランダムコポリマーの水中における特異な温度応答挙動

○東谷 紀志¹、古賀 智之¹、西村 慎之介¹、奥山 大介 (1. 同志社大学大学院)

◆ 日本語

16:25 ~ 16:35

[[F]2501-2vn-04]

リン酸エステル結合に基づく動的共有ネットワークの構築と分解

○前田 和穂¹、奥野 陽太^{2,3}、岩崎 泰彦^{2,3} (1. 関西大院理工、2. 関西大化学生命工、3. 関西大ORDIST)

◆ 日本語

16:35 ~ 16:45

[[F]2501-2vn-05]

カルボキシベタインを側鎖に持つポリマーのイオン認識特性の評価

○今井 彩月¹、大須賀 秀次¹、坂本 英文¹ (1. 和歌山大学)

◆ 日本語

16:45 ~ 16:55

[[F]2501-2vn-06]

配位子構造を持つ架橋部位の錯体形成/解離により強靱性と加工性を切り替え可能な高分子ネットワーク材料

○野口 俊一郎¹、遠田 雄大¹、正井 宏^{1,2}、寺尾 潤¹ (1. 東大院総合、2. JSTさきがけ)

半導体光触媒と水が促すポリエチレングリコールの炭素-水素結合の活性化により合成されたゲルのパラジウム固定化触媒活性と物理特性

(名大院理¹・名大 IRCCS²・名大院工³) ○酒井 裕司¹・森 彰吾²・内山 峰人³・上垣外 正己³・斎藤 進^{1,2}

Catalytic performance and physical properties of Pd-immobilized gels prepared via C(sp³)-H bond activation of polyethylene glycol promoted by semiconductor photocatalyst and water (¹Grad. Sch. Sci., Nagoya Univ., ²IRCCS, Nagoya Univ., ³Grad. Sch. Eng., Nagoya Univ.)

○Yuji Sakai,¹ Shogo Mori,² Mineto Uchiyama,³ Masami Kamigaito,³ Susumu Saito,^{1,2}

Post-polymerization modification of commodity polymers will contribute to the exploration of new functional materials. However, in previous gel synthesis methods, the cross-linking structures are limited, and the cross-linking density is sometimes difficult to control.¹ In this work, gels composed of hydrophilic polyethylene glycol (PEG) and hydrophobic poly- or oligostyrene moieties were synthesized via C(sp³)-H bond activation of PEG using a Pt/TiO₂ and water. The gel synthesis methods deployed in this system attempts to broaden the scopes of cross-linking structures and to control the cross-linking density by tuning the efficiency of C(sp³)-H bond activation. By introducing coordinative functionalities into the gels, transition metal (complex)-immobilized gel catalysts were prepared, and the correlation between their catalytic performance and physical properties was investigated.

Keywords : Titanium dioxide; Metal(complex)-immobilized catalyst; C(sp³)-H bond functionalization; Post-polymerization modification; Gel

汎用高分子の重合後修飾は新材料の探索に貢献する。モノマーと架橋剤を共重合させる従来のゲル合成法において、架橋部位の構造多様性が乏しいこと、およびモノマーと架橋剤の反応性の差異が架橋密度の制御を困難にすることが課題であった (図 1a)。¹ 本研究では Pt/TiO₂ と水を用いて親水性のポリエチレングリコール (ポリマー) の炭素-水素結合を活性化した後、疎水性のスチレン誘導体 (モノマー) とラジカル重合させることで、架橋剤を用いることなく新奇の架橋構造をもつゲルを合成できた (図 1b)。炭素-水素結合の活性化点の数を制御することで架橋密度を調節できる可能性もある。このゲルに配位性官能基を導入することで遷移金属 (錯体) が固定化されたゲル触媒を調整し、その触媒活性と物理特性の相関関係の調査にも取り組んだ。

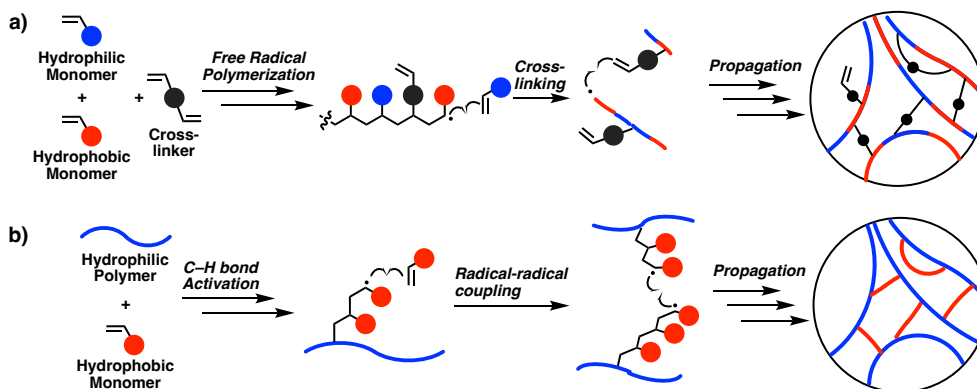


図 1 : (a)架橋剤を用いる従来法 (b)架橋剤を用いない本法

1) Ida, S. *Polym. J.* **2019**, *51*, 803.

光励起ホウ素アート錯体を基盤とする機能性高分子の合成および応用

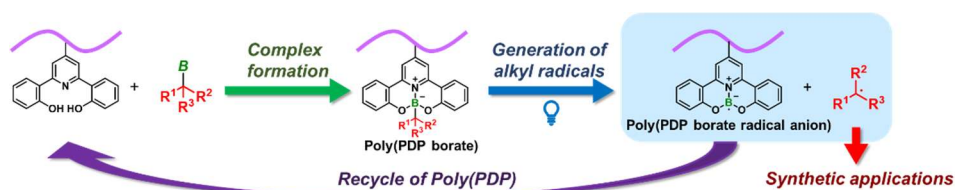
(科学大物質理工¹・京大化研²) ○神場 奈美¹・石井 良誠¹・佐藤 宏亮¹・大宮 寛久²・稲木 信介¹

Synthesis and applications of functional polymers based on photoexcitable borates (¹*School of Materials and Chemical Technology, Institute of Science Tokyo*, ²*Institute for Chemical Research, Kyoto University*) ○Nami Jimba¹, Ryosei Ishii¹, Kosuke Sato¹, Hirohisa Ohmiya², Shinsuke Inagi¹

2,2'-(Pyridine-2,6-diyl)diphenol (PDP) borates generate corresponding alkyl radicals by the cleavage of carbon–boron bonds under blue light irradiation¹⁾. These alkyl radicals are useful for synthetic applications, but the PDP-based by-product cannot be reused. In this study, we synthesized polymers containing PDP borate moieties in the side chains (Poly(PDP borate)) and investigated their potential as a reusable source of alkyl radical. Poly(PDP borate) generated the corresponding alkyl radicals under blue light irradiation to react with alkenes (Giese addition) with a high efficiency. After decomposition, Poly(PDP borate) recovered the PDP moiety with a recovery rate of 48% and was able to form the complex again. In addition, network polymers were prepared by cross-linking polymer chains with the PDP borate moiety for their application as photodegradable organogels that absorb and release organic solvents.

Keywords : Photoexcitable borate; Photo-responsive polymer; Organic radical reaction; Polymer degradation reaction; Photochemistry

2,2'-(Pyridine-2,6-diyl)diphenol (PDP)ホウ素アート錯体は、青色光照射によって炭素–ホウ素結合が開裂しアルキルラジカルを生成する¹⁾。本手法により生成したアルキルラジカルはさまざまな有機合成に応用可能である一方、副生成物の精製工程が必要などの問題がある。本研究では、PDP ホウ素アート錯体を高分子化することで、精製操作の簡略化および回収・再利用が可能なアルキルラジカル源として応用することを目指した。側鎖に PDP ホウ素アート錯体を有する Poly(PDP borate)を合成し、可視光照射下で Giese 付加反応を行ったところ、最大 99%の化学収率で所望のアルキル付加生成物を得た。分解後の Poly(PDP borate)は 48%の再生率で PDP 部位を再生し、再度錯形成することができた。さらに、PDP ホウ素アート錯体形成により疎水性ポリマーを架橋してネットワークポリマーを合成し、光分解性のオルガノゲルとして評価したところ、吸収したトルエンを光刺激で放出可能であることを見出した。



(1) (a) Y. Sato, K. Nakamura, Y. Sumida, D. Hashizume, T. Hosoya, H. Ohmiya, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 9938. (b) Y. Miyamoto, Y. Sumida, H. Ohmiya, *Org. Lett.* **2021**, *23*, 5865–5870.

LCST/UCST 型ユニットからなるアミノ酸系ランダムコポリマーの水中での特異な温度応答挙動

(同志社大理工¹) ○東谷紀志¹、奥山大介¹、西村慎之介¹、古賀智之¹

Unique thermo-responsive behavior of amino acid-based random copolymer composed of LCST/UCST-type units (¹*Doshisha University*) ○Kazushi Higashiya¹, Daisuke Okuyama¹, Shinnnosuke Nishimura¹, Tomoyuki Koga¹

Poly(*N*-acryloylalanine methyl ester) (PNAAMe) and poly (*N*-acryloyl glycineamide) (PNAGAm) show LCST-type and UCST-type phase transition behavior in water, respectively. In this study, amino acid-based random copolymers composed of LCST/UCST-type units were synthesized by conventional radical copolymerization of NAAMe and NAGAm with various feed compositions. Unique thermal hysteresis between heating and cooling processes was observed, that was different from common LCST-type polymers, only under the specific copolymer compositions.

Keywords : *amino acid-based random copolymer / thermo-responsiveness / lower critical solution temperature (LCST) / upper critical solution temperature (UCST)*

水溶性のアミノ酸系ポリマーは分子構造に応じて下限臨界溶液温度(LCST)型と上限臨界溶液温度(UCST)型の温度応答性を示す。これら二つのタイプのモノマーからなる共重合体では、組成に応じて LCST 型と UCST 型の挙動の切り替えや相転移温度の変動が生じる。本研究では LCST 型の *N*-アクリロイルアラニンメチルエステル (NAAMe)と UCST 型の *N*-アクリロイルグリシンアミド(NAGAm)からなる様々な組成のランダムコポリマー(P(NAAMe_x-co-NAGAm_{100-x}), P_{Ala} (x), x=33~100%)を合成し、これらのポリマーの温度応答挙動について検討を行った(Fig. 1)。Fig. 2 は P_{Ala} (100)及び P_{Ala} (71)の水中における昇温・降温過程の透過率の変化を表示したものであり、得られた曲線から相転移温度(*T*_i)を算出した。P_{Ala} (100)は一般的な LCST ポリマーと同様に *T*_{i, cool} が *T*_{i, heat} よりも小さい (*T*_{i, cool} < *T*_{i, heat})。一方で P_{Ala} (71)では *T*_{i, cool} が *T*_{i, heat} よりも大きくなる (*T*_{i, cool} > *T*_{i, heat}) 特異な LCST 挙動が見られた。興味深いことにこの挙動は *x*=70%前後のコポリマーでのみで観察された。

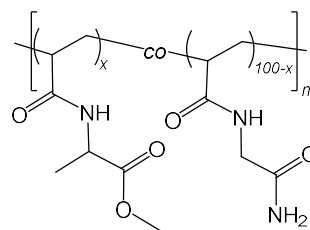


Fig. 1 Chemical structure of P(NAAMe_x-co-NAGAm_{100-x}), P_{Ala} (x).

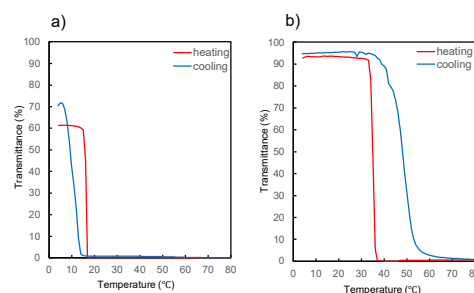


Fig. 2 Temperature dependences of the transmittance at 600 nm for aqueous solutions of a) P_{Ala} (100) and b) P_{Ala} (71) at 5 wt%.

リン酸エステル結合に基づく動的共有ネットワークの構築と分解

(関西大院理工¹、関西大化学生命工²、関西大 ORDIST³) ○前田 和穂¹、奥野 陽太^{2,3}、岩崎 泰彦^{2,3}

Formation and disintegration of dynamic covalent networks based on phosphoester linkages (¹Grad. Sch. of Sci. and Eng., Kansai Univ., ²Chem. Master. Bioeng., Kansai Univ., ³ORDIST, Kansai Univ.) ○Kazuho Maeda¹, Yota Okuno^{2,3}, Yasuhiko Iwasaki^{2,3}

Dynamic covalent bonds have been attractive for the preparation of polymer materials with recyclability and self-healing properties. Its bond exchange reaction efficiency is increased by low crosslinked density¹⁾ and high concentration of the bond exchangeable units²⁾. But these two strategies compete against each other because the bond exchangeable units are normally designed in corresponding to crosslinked points. In this study, we prepare crosslinked polymer films that have bond exchangeable units not only in crosslinked points but also in polymer chain by using vinyl polymers with hydroxy groups and cyclic phosphoesters. When the composition of phosphoester linkages was over the density of crosslinked points, the bond exchange efficiency was significantly improved.

Keywords : *Phosphoester; Dynamic covalent bonds; vitrimer; bond exchange reaction; biodegradable*

近年、リサイクル性や自己修復性を示すポリマー材料を獲得するために、動的共有結合構造の利用が注目を集めている。結合交換反応効率は低い架橋密度¹⁾と高い動的共有結合の濃度²⁾によって向上するが、多くの場合、架橋点に結合交換反応を起こす動的共有結合が存在するため、これらは両立し難い関係にある。本研究では環状リン酸エステルとヒドロキシ基をもつビニルポリマーを用いることで架橋点以外にも動的共有結合として働くリン酸エステルを導入したネットワークポリマーを調製し、結合交換反応に及ぼす影響を調べた。

ポリ(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)(PHEMA)と 2-メトキシ-2-オキソ-1,3,2-ジオキサホスホラン(MP)を異なる組成で *N,N*-ジメチルホルムアミドに溶解し、キャスト後、加熱して種々の架橋フィルムを得た。PHEMA の水酸基に対するリン酸エステル結合の割合が 1/2 以上になると架橋フィルムの物性は著しく変化し、リン酸エステル基の濃度が高いほど良好な修復性も認められるようになった(Fig. 1)。このことから架橋に寄与しないリン酸エステル結合を導入することにより、結合交換効率の向上が認められた。

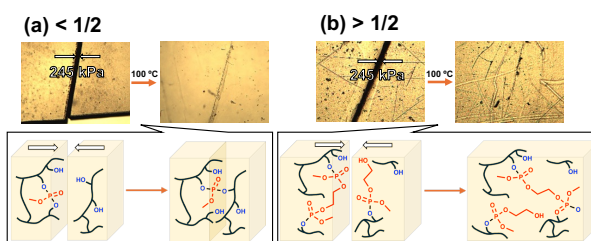


Fig. 1 The enhancement of bond exchange reaction with phosphoester linkage in polymer networks. The ratio of $\text{O}=\text{P}(\text{OR})_3$ groups to OH groups is (a) less than 1/2, (b) more than 1/2.

1) M. Hayashi et al., *Macromolecules* **2020**, 53, 1, 182.

2) Y. Liu et al., *Eur. Polym. J.* **2021**, 144, 110236.

カルボキシベタインを側鎖に持つポリマーのイオン認識特性の評価

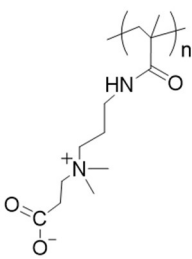
(和歌山大システム工) ○今井 彩月・大須賀 秀次・坂本 英文

Evaluation of the ion recognition properties of polymers with carboxybetaine side chains
(Faculty of Systems Engineering, Wakayama University) ○Satsuki Imai, Hideji Osuga,
Hidefumi Sakamoto

There are numerous reports on the effect of salt addition, especially for ionic polymers, as their properties change easily in the presence of salts in aqueous solutions or at the interface with aqueous solutions. Similar studies have been carried out on polymers with betaine side chains, but there are few reports on the interaction with organic ions. It was previously found in our laboratory that the addition of tetraphenylborate to aqueous solutions of carboxybetaine polymers (PCB, Fig.1) causes gelation. In this study, the mechanism of the gelation was investigated by NMR and dynamic viscoelasticity measurements. ^1H NMR spectra showed that the peak of the proton around 7 ppm of the phenyl group of NaBPh_4 almost disappeared at NaBPh_4 :betaine unit = 1:2 as the gel formed (Fig.2). Carboxybetaine polymers containing crown ether groups as the side chains were also synthesized and the effect of the complexation of the crown ethers and the alkali metal ions, which were counter ions of tetraphenylborate, on the gelation of the polymer aqueous solutions was investigated.

Keywords : Carboxybetaine polymer; Gelation; Tetraphenylborate; Crown ether; Ionic interaction

これまで、特にイオン性のポリマーは水溶液中や水溶液との界面において塩の存在下で容易に特性が変化するため、塩の添加による効果に関して数多くの報告がある。ベタインを側鎖に有するポリマーについても、同様の研究が多く行われているが、有機イオンとの相互作用については殆ど報告例が無い。当研究室の先行研究により、カルボキシベタインポリマー(PCB, Fig.1)の水溶液にテトラフェニルホウ酸塩を加えることでゲル化が起こることが見いだされている。

本研究では、NMR と動的粘弾性測定によりこのゲル化のメカニズムについて検討した。 ^1H NMR 測定では、ゲルの生成に伴い NaBPh_4 のフェニル基プロトンの 7 ppm 付近のピーク強度が低下し、 NaBPh_4 :ベタインユニット(CB)=1:2 でほぼ消失した(Fig.2)。また、側鎖としてクラウンエーテル部位を含むカルボキシベタインポリマーを合成し、クラウンエーテルとテトラフェニルボレート

 の対イオンであるアルカリ金属イオンとの錯形成がポリマー水溶液のゲル化に及ぼす影響を調べた。

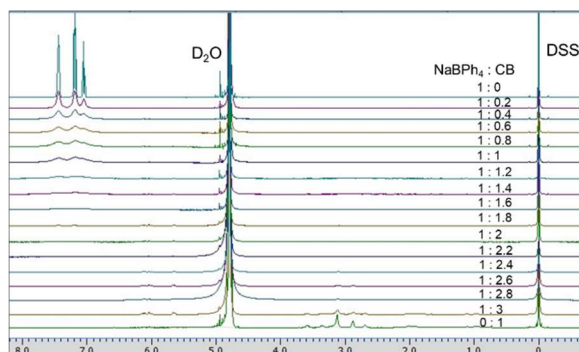


Fig. 1 Structure of PCB used in this study

Fig. 2 ^1H NMR titration of NaBPh_4 by PCB

配位子構造を持つ架橋部位の錯体形成/解離により強靱性と加工性を切り替え可能な高分子ネットワーク材料

(東大院総合¹・JST さきがけ²) ○野口 俊一郎¹・遠田 雄大¹・正井 宏^{1,2}・寺尾 潤¹
 Polymer Networks with Switchable Toughness and Cleavability via Metal Complexation/Dissociation of Cross-linking Units Composed of Ligands (¹*Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo*, ²*JST PRESTO*) ○Shun-ichiro Noguchi,¹ Yudai Onda,¹ Hiroshi Masai,^{1,2} Jun Terao¹

Polymer network materials cross-linked by coordination bonds of metal complexes have attracted much attention due to their toughness¹. However, in the case of material cross-linked by metal-mediated coordination bonds, removing the metal ions induces the decomposition of the network structure². On the other hand, network materials containing ligands at the covalent cross-linking unit do not change the effective chain density even after removing the metal ions. Here we synthesized gel with a bipyridine ligand at the covalent crosslinking units. The Young's modulus of the gel before and after metalation by copper(I) ions was comparable, while the gel after metalation exhibit a large fracture energy.

Keywords : Cross-linked Polymer; Toughness Switching; Sacrificial Bond; Coordination Cross-linking; Metal Complex

金属錯体の配位結合によって架橋された高分子ネットワーク材料は優れた強靱性を示す¹。しかし、主鎖同士が金属を介した配位結合で架橋されたネットワークの場合、金属除去によって架橋が失われるため材料形状を維持できないという問題を有する (Fig. 1a)²。そこで本研究では、共有結合架橋部位に配位子構造をもつネットワーク材料に着目した。このようなネットワークにおいては、金属イオンの着脱に伴う網目鎖密度変化はなく、硬さを維持したまま強靱性のみを制御可能と考えられる (Fig. 1b)。実際、共有結合架橋部位にビピリジン配位子を持つゲルを合成したところ、銅(I)イオンによる錯化によって大きな破壊エネルギーを示しつつ、錯化前後のゲルのヤング率は同程度であることが示された (Fig. 1c,d)。

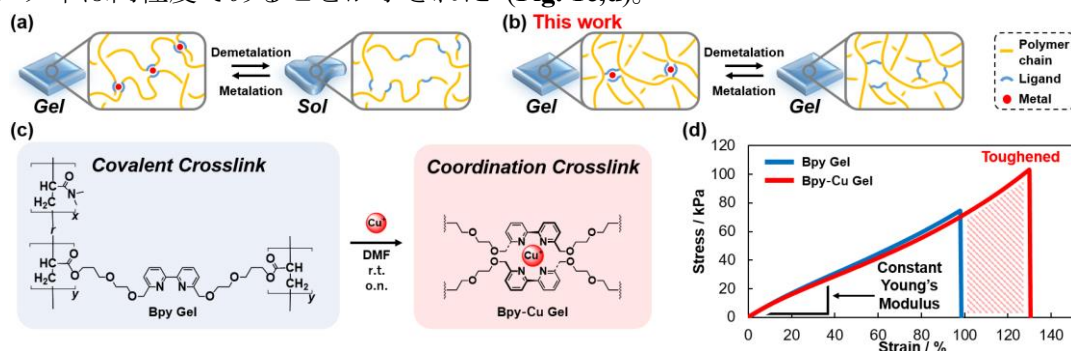


Fig.1 (a, b) Schematic illustration of polymer networks cross-linked by typical coordination bonds (a) and covalent bonds with coordination site (b) (This work). (c) Scheme of complexation on gels with bipyridine ligands. (d) Stress-Strain curve of gels before and after complexation.

1) C.-H. Li, J.-L. Zuo, *Adv. Mater.* **2019**, 32, 1903762. 2) Z. Tong *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 16166–16167.