

平成 21 年 4 月 10 日現在

研究種目：基盤研究 (A)

研究期間：2006～2009

課題番号：18205014

研究課題名 (和文) 硫黄資源の有効活用技術開発を目的とする含硫黄高分子の合成と特性評価

研究課題名 (英文) Synthesis and Properties of Sulfur-containing Polymers Based on Development of New Chemistry and Useful Method to Sulfur Sources

研究代表者 高田 十志和 (TAKATA TOSHIKAZU)
東京工業大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：40179445

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：硫黄、硫黄資源、有効利用技術、含硫黄高分子、特性解析

1. 研究計画の概要

我が国から無加工のまま輸出される硫黄の量は膨大 (120 万トン/年) である。硫黄を含む物質は現在も多種多様な分野で活用されており、「硫黄」は高付加価値化技術開発を進めるに十分な可能性を秘めた「素材」である。本研究では、硫黄資源の高度利用を目的とした硫黄の高付加価値化技術開発の基礎を築き、またこうした研究を通して我が国の硫黄化学を格段に発展させ、新しい研究領域・分野をつくることを目的に、新規な硫黄含有物質の合成とそれらの特性評価を行い、革新的な合成技術の基盤を築く。

2. 研究の進捗状況

硫黄資源の高度利用を目的とした硫黄の高付加価値化技術開発の基礎を築き、また新しい研究領域・分野をつくることを目的に、新規な硫黄含有物質の合成とそれらの特性評価を行った。その結果(1)原子屈折の大きな硫黄を含む新規高屈折率ポリマーの合成を進め、①スルフィド構造を含む脂肪族及び全芳香族ポリマーの合成と屈折率、アッペ数の評価を行い、また②9位に芳香族置換基を持つフルオレン構造の含硫黄ポリマーへの導入とそれによる高屈折率化、低複屈折化を実現した。さらに(2)単体硫黄を活用する既存物質及び新物質創製の開発を推進しており、単体硫黄の還元的開裂反応や熱的な均等開裂反応を利用した、含硫黄化合物の新規な合成法をいくつか見いだしている。また(3)硫黄原子含有リサイクルポリマーの開発に着手した。すなわち、芳香族ジスルフィドの結合エネルギーは非常に弱く、光などの外部刺激によって開裂する性

質に着目し、芳香族ジスルフィド化合物の動的な共有結合を利用したインターロック分子の形成反応を確立した。こうした系を架橋高分子に適用すれば、①共有結合と同様の強さを持つ結合であり、②幹ポリマー上での結合形成反応を伴わないインターロック結合による、動的な架橋・解架橋 (動的共有結合を用いた非共有結合架橋系) が可能になり、リサイクル特性に優れたポリマーが構築できると期待される。

3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している

(理由) 前述したように大きく分けて3つのテーマについて推進しており、(1)硫黄含有の新機構屈折率ポリマーの創製や、(2)単体硫黄の有効活用法において順調な成果をあげてきている。しかしながら、(3)リサイクルポリマーの設計と合成、特性評価を行う過程において、「従来不安定なチオホスホニウム塩中間体が安定に単離できる」という興味深い知見を得たために、その特性を検討しており、当初の研究予定より若干の遅れが出ている。これは不安定分子の安定化法に対し新たな概念を提供できる可能性を持っており、本研究目的の「可逆的な共有結合を基盤としたリサイクル特性」に重大な影響を与えるものであることから、安定なチオホスホニウム塩について詳細に検討した上で、リサイクルポリマーの設計と合成、特性評価を行う必要があると考えている。

4. 今後の研究の推進方策

(1) 含硫黄高屈折率ポリマーの設計と合成、特性評価：昨年度からの継続研究として、原

子屈折の大きな硫黄を含む高屈折率ポリマーの合成をさらに進める。昨年度は9位に芳香族置換基を持つフルオレン構造(カルド構造)に硫黄原子を複合させた新規モノマーを設計・合成し、それを重合することで、高屈折率化と低複屈折化を実現した。今年度も硫黄原子とカルド構造の自在な複合化による新規高屈折率ポリマーの創製を目指す。

(2) 単体硫黄を活用する既存物質及び新物質創製の開発: 単体硫黄の還元的開裂反応や熱的な均等開裂反応を利用し、含硫黄化合物合成を積極的に推進する。特に単体硫黄の開裂によって得られた直鎖状硫黄分子を用い、芳香族化合物への付加反応を中心に行う。この反応が効果的に機能すれば、既知物質及び新物質が簡便に創製できると期待される。

(3) 芳香族ジスルフィド化合物を利用したリサイクルポリマーの設計と合成: 芳香族ジスルフィド結合は非常に弱く、光などの外部刺激によって可逆的に開裂する性質(動的共有結合)と、共有結合と同様の強さを持ちながらも結合生成を含まないインターロック結合の概念を複合した新概念の架橋高分子を合成する。こうした系が確立できれば、強くてもしなやかな性質を保ちつつも、外部刺激によって架橋・解架橋を容易にコントロールできる、リサイクル特性に優れた架橋高分子が合成できると期待される。

(4) 安定なチオホスホニウム塩の合成と特性評価: リサイクルポリマーの特性評価を行う過程において、「従来不安定なチオホスホニウム塩中間体が安定に単離できる」という知見を得たため、その特性を精査する。

5. 代表的な研究成果(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計12件)

① Yuya Tachibana, Nobuhiro Kihara, Kazuko Nakazono, and Toshikazu Takata, Thiazolium-Tethering Rotaxane-Catalyzed Asymmetric Benzoin Condensation: Unique Asymmetric Field Constructed by The Cooperation of Rotaxane Components, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, in press (査読有り)

② Tuya Bilig, Tomoya Oku, Yoshio Furusho, Yasuhito Koyama, Shigeo Asai and Toshikazu Takata, Polyrotaxane Networks Formed via Rotaxanation Utilizing Dynamic Covalent Chemistry of Disulfide, *Macromolecules*, **41**, 8496 ~ 8503 (2008) (査読有り)

③ Surasak Seesukphronrarak, Kanako Kobori, Shinichi Kawasaki, Toshikazu Takata, Synthesis of Properties of Fluorene-Containing Poly(arylene sulfone)s, *Polym. J.*, **39**, 731 ~ 736 (2007)

(査読有り)

④ Surasak Seesukphronrarak, Toshikazu Takata, Synthesis and Characterization of Novel Poly(arylene thioether)s Containing Fluorene unit with High Solubility and Thermal stability, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **45**, 3037 ~ 3082 (2007) (査読有り)

[学会発表](計19件)

① Toshikazu TAKATA, 「Development of Novel Fluorene-based Polymers Directed Toward Optical Application」, 5th International Symposium on High-tech Polymer Materials (HTPM-V), 2008.10.27. Beijing.

② Toshikazu TAKATA, 「Synthesis, Properties and Application of Rotaxanes Formed by Utilizing Dynamic Covalent Bond」, 2008.7.10. Universidad Autónoma de Madrid, Madrid.

③ Toshikazu TAKATA, Fluorene-Containing Polymers with Excellent Optical Properties, 23rd KAIST-TIT Joint Symposium, 2007.11.21-24. 韓国.

[図書](計5件)

① 秋葉光雄、高田十志和(第11章、含硫黄ポリマー)、中山重蔵編、シー・エム・シー、東京、サルファーケミカルズのフロンティア(2007), p. 154 ~ 176.

② 高田十志和(第4章、ポリスルファン(ポリスルフィド)の合成)、中山重蔵編、シー・エム・シー、東京、サルファーケミカルズのフロンティア(2007), p. 44 ~ 62.

③ 高田十志和(第5章第5節、架橋時に収縮しない架橋性高分子)、情報機構、東京、新しい架橋システムの開発(2007), p. 249 ~ 260.

[産業財産権]

○出願状況(計11件)

① ナフタレン骨格を有する新規芳香族ジアミン化合物、及びそれからなる重合体、高田十志和、細川勝元、キヤノン株式会社+国立大学法人東京工業大学、特願241642、平成20年9月19日、国内

② 新規ジベンゾフルオレン化合物、高田十志和、スイースフロンララ スラサ、小堀香奈、川崎 真一、大阪瓦斯株式会社+国立大学法人東京工業大学、特願2007-226437、平成19年8月31日、国内

③ チオエーテルフルオレン骨格含有ポリマー及びその製造方法、高田十志和、スラサ スイースフロンララ、山田 昌宏、小堀 香奈、川崎 真一、大阪瓦斯株式会社+国立大学法人東京工業大学、特願2006-247310、平成18年9月12日、国内

[その他] ホームページ:

<http://www.op.titech.ac.jp/polymer/lab/takata/index.html>