

平成23年 1月 18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

研究成果の概要（和文）：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、9,9-ジアリールフルオレン構造及び9,9'-スピロビフルオレン構造含有ポリチオエーテル・ポリスルホンの合成と屈折率、複屈折率、アッベ数の評価を行い、高屈折率且つ低複屈折ポリマーの創出に成功した。さらに②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。この反応系を架橋高分子へ応用し、インターロック結合による架橋高分子のリサイクルという新概念を創出した。

研究成果の概要（英文）：For the purpose of development of a new technology to elevate product value of sulfur-containing materials and a new research field of sulfur chemistry, we investigated the synthesis and evaluation of novel sulfur-containing compounds. As a result, we developed high performance optical polymers such as 9,9-diarylfuorene- and 9,9'-spirobifluorene-containing polythioethers and polysulfones with high refractive index and low birefringence. In addition, we developed a recyclable cross-linked polymer based on a combination of dynamic covalent chemistry of aromatic disulfide bond and rotaxane chemistry, in which both the trunk polymer and the cross-linking agent change their positions without any apparent change in their chemical structures during cross-linking reaction.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	23,900,000	7,170,000	31,070,000
2007年度	5,400,000	1,620,000	7,020,000
2008年度	5,300,000	1,590,000	6,890,000
2009年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
年度			
総計	39,300,000	11,790,000	51,090,000

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

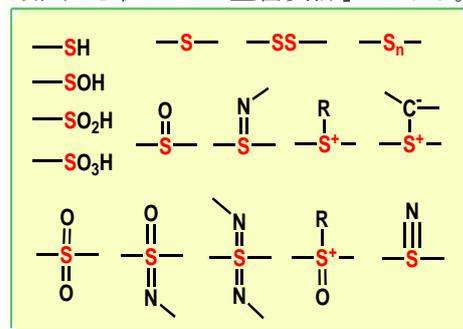
1. 研究開始当初の背景

120万トン。これは、毎年我が国から無加工のまま輸出される硫黄(単体硫黄)の量である。我が国から100万トンを超える量で無加工のまま輸出される「資源」は硫黄のほかにはない。しかも、通常輸出価格は1~4円/kg程度である。無加工のままの輸出では科学技術立国を標榜する国として、また高度な技術を持つ国としても面目が立たない。50年以上にわたってこの状況が続くことは疑いなく、輸出ができる今こそ高付加価値化技術の基礎を築くべきである。硫黄を有効に利用し、付加価値の高い素材・材料等に導く技術を早急に開発すべきである。石油産業活性化センターも2度にわたる単体硫黄の産出と需要調査を実施しているが、石油業界の動きは鈍く、行われている研究も「高付加価値化」とはほど遠い。一方で、硫黄関連産業界の報告によれば、含硫黄高分子材料は耐薬品性、難燃性、耐熱性などどれをとっても非常に高いレベルの特性を有するため、実際には硫黄含有ポリマー原料を含めて産業界の要望は世界的に非常に高く、低価格でさえ提供できれば含硫黄材料が広く普及することは間違いないという。現在でも光学材料、電子材料、ゴム材料、自動車部品、都市ガス配管設備などをはじめ、様々な分野で使用されているが、実際にはさらに多くの分野での利用が可能はずである。それが実現できない最も大きな理由は、硫黄そのものが低価格であるにもかかわらず硫黄を導入するための効率的な合成技術が未熟なこと、付加価値の高い含硫黄高分子材料開発がまだ不十分であることである。

2. 研究の目的

下図のように、硫黄を含む多彩な物質群は多様な構造を有しており、大きな可能性を秘めた元素である。また実際多くの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「豊富資源」である。



特徴：多様な構造、酸化状態とそれに伴う多様な性質

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。

3. 研究の方法

本研究では硫黄の高付加価値化を目指す官能基化技術と機能性高分子合成に焦点をあて、研究を行う。特に機能性高分子として硫黄の魅力的な性質である①高屈折率化、②C-Sの強い結合エネルギーによる化学的安定化、③S-Sの弱い結合による高加工性を付与した材料を想定しており、これらの構成要素となる含硫黄低分子化合物の新合成法を開発する。主として以下の点について検討する。

(1) 含硫黄高屈折率ポリマーの設計と合成、特性評価

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推進する。特に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する。またそこで得た知見を利用して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) 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。

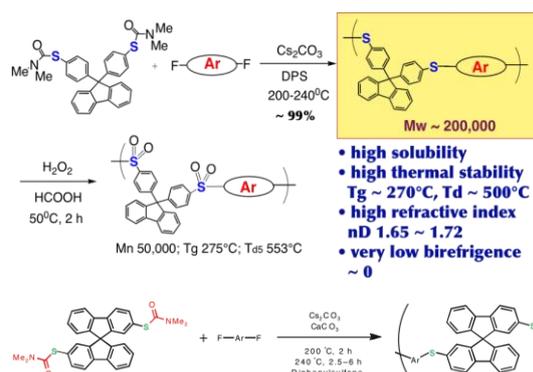
(3) 単体硫黄を活用する既存物質及び新物質創製の開発

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る Eastman-Kodak法を利用した効果的な含硫黄芳香族化合物の合成法を開発する。本手法は単体硫黄の熱的なホモリシスによって生じたチルラジカルを活用する方法であり、無触媒で芳香族ハロゲン化物の脱ハロゲン反応と硫黄の導入反応が一度に行う点の特徴である。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。

4. 研究成果

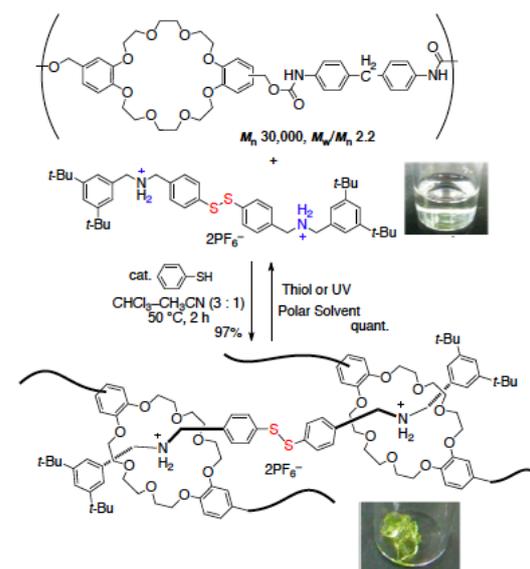
新規な硫黄含有物質の合成とそれらの特性評価を行った。その結果(1)原子屈折の大きな硫黄を含む新規高屈折率ポリマーの合成を進め、スルフィド構造やスルホン構造を含むポリマーの合成と屈折率、複屈折率、アッペ数の評価を行い、特に9位に芳香族置換基を持つフルオレン構造を主鎖に導入することで高

屈折率化、低複屈折化を実現した。

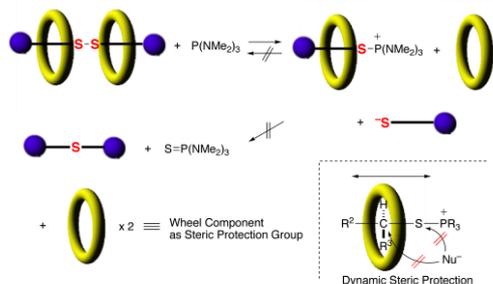


また(2)単体硫黄を活用する既存物質及び新物質創製の開発を推進した結果、単体硫黄の還元的開裂反応や熱的な均等開裂反応を利用した、PPSの有用な合成法をいくつか見いだした。

その一方で(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。



さらに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、(4)「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。これは不安定分子の安定化法に対し「動的な立体保護法」という新しい概念を基礎有機化学の分野に提供できると期待される。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 25 件)

- 1) Diphenolic 9,9-Diarylfluorene Trimers and Derivatives Possessing Flexible Alkylene Chain Spacers: Synthesis of the Monomers, Their Polymerization, and Properties of the Resulting Polymers, Toshihide Hasegawa, Yasuhito Koyama, Ryota Seto, Takahiro Kojima, Katsumoto Hosokawa, Toshikazu Takata, *Macromolecules*, **43**, 131 ~ 136 (2010) (査読有り)
- 2) Thiazolium-Tethering Rotaxane-Catalyzed Asymmetric Benzoin Condensation: Unique Asymmetric Field Constructed by The Cooperation of Rotaxane Components, Yuya Tachibana, Nobuhiro Kihara, Kazuko Nakazono, Toshikazu Takata, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, in press (査読有り)
- 3) 9,9-Diarylfluorene Moiety Incorporated into Polymer Main Chains: An Essential Skeleton Exhibiting Prominent Physical, Chemical, and Optical Properties, Yasuhito Koyama, Kazuko Nakazono, Hideki Hayashi, Toshikazu Takata, *Chem. Lett.* **39**, 2-9, (2010). (査読無し)
- 4) Preparation of a Novel Alloy Composed of Fluorene-Based Polyester and Polycarbonate and their Properties for the Optical Use, Shinichi Kawasaki, Masahiro Yamada, Kana Kobori, Hiroki Sakamoto, Yoshikazu Kondo, Fengzhe Jin, Toshikazu Takata, *J. Appl. Polym. Sci.*, **111**, 461 ~ 468 (2009) (査読有り)
- 5) Synthesis and Properties of Polysiloxanes

Possessing 9,9-Diarylfluorene Structure in the Main Chain, Hideki Hayashi, Shinichi Kawasaki, Kana Kobori, Yasuhito Koyama, Shigeo Asai, Toshikazu Takata, *Polym. J.*, **41**, 272 ~ 278 (2009) (査読有り)

6) 9,9-Diarylfluorene-based Poly(alkyl aryl ether)s: Synthesis and Property, Hideki Hayashi, Toshikazu Takata, *Polym. J.*, **41**, 609 ~ 615 (2009) (査読有り)

7) New concept of reducing a birefringence of poly(ethylene naphthalate) by a novel alloy with fluorene-based polyester, Shinichi Kawasaki, Mariko Kato, Kana Kobori, Hiroki Sakamoto, Yoshikazu Kondo, Toshikazu Takata, *Polym. Eng. Sci.*, **49**, 2374 ~ 2383 (2009). (査読有り)

8) Poly(vinylspirobifluorene): Synthesis and Property of A Novel Styrenic Polymer, Fumitaka Ishiwari, Shinichi Kawasaki, Yasuhito Koyama, and Toshikazu Takata, *Chem. Lett.*, **38**, 853 ~ 854 (2008) (査読有り)

9) Fluorene-rich High Performance Polyesters: Synthesis and Characterization of 9,9-Fluorenylidene- and 2,7-Fluorenylene-based Polyesters with High Refractive Index and Low Birefringence, Surasak Seesukphronrarak, Shin-ichi Kawasaki, Toshikazu Takata, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **46**, 2549 ~ 2556 (2008) (査読有り)

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

11) Fine Dispersion of Carbon Black in Fluorene-Based Resin, Shin-ichi Kawasaki, Masahiro Yamada, Kana Kobori, Fengzhe Jin, Toshikazu Takata, *Polymer Composites*, **29**, 1044 ~ 1048 (2008) (査読有り)

12) Synthesis and Properties of Fluorine-Containing Poly(arylenemethylene) as a New Heat-Resistant Denatured Phenolic Resin, Tadamasu Nemoto, Gen-chi Konishi, Takayuki Arai, Toshikazu Takata, *Polym. J.*, **40**, 622 ~ 628 (2008) (査読有り)

13) Synthesis, Structure, and Properties of Polyacetylenes Possessing Chiral Spirobifluorene Moieties in the Side Chain,

Toshikazu Takata, Fumitaka Ishiwari, Takashi Sato, Ryota Seto, Yasuhito Koyama, *Polym. J.*, **40**, 846 ~ 853 (2008) (査読有り)

14) 動的共有結合を用いる架橋高分子のリサイクル-未来型リサイクル材料設計に向けて-, 高田十志和, 小山靖人, 高分子, **57**[5], 346 ~ 348 (2008) (査読無し)

15) バロプラスチックの合成と成形, 秋葉光雄, 高田十志和, プラスチック (9月号別冊), 121~124 (2008) (査読無し)

16) Novel Fluorene-based Biphenolic Monomer: 9,9-Bis(4-hydroxyphenyl)-9-silafluorene, Surasak Seesukphronrarak, Toshikazu Takata, *Chem. Lett.*, **36**, 1138 ~ 1139 (2007) (査読有り)

17) Reaction of Copper(II) Complexes with Na₂S₂. An Alternative Method for the Preparation of Disulfido-Dicopper(II) Complexes, Masayuki Inosako, Chizu Shimokawa, Hideki Sugimoto, Nobuhiro Kihara, Toshikazu Takata, Shinobu Itoh, *Chem. Lett.*, **36**, 1306 ~ 1307 (2007) (査読有り)

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

19) Synthesis and Chemical, Physical, and Optical Properties of 9,9-Diarylfuorene-Based Poly(ether-ether-ketone), Shinichi Kawasaki, Masahiro Yamada, Kana Kobori, Fengzhe Jin, Yoshikazu Kondo, Hideki Hayashi, Yuichi Suzuki, and Toshikazu Takata, *Macromolecules*, **40**, 5284 ~ 5289 (2007) (査読有り)

20) Extraordinary Carbon Filler-Dispersing Power of Fluorene-based Polymers as Matrix Resins, Shinichi Kawasaki, Masahiro Yamada, Kana Kobori, Mitsuaki Yamada, Terumitsu Kakumoto, Atsuyoshi Tarutani, Toshikazu Takata, *Polym. J.*, **39**, 115 ~ 117 (2007) (査読有り)

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

22) Synthesis and Structure of Optically Active Polyesters Containing C₂ Chiral Spirobifluorene Moieties in the Main Chain, Ryota Seto, Takeshi Maeda, Gen-ichi Konishi, Toshikazu Takata, *Polym. J.*, **39**, 1351 ~ 1359 (2007) (査読有り)

23) Rotaxane as An Effective Scaffold: Synthesis of [3]Rotaxane and Connection of The Wheel Components Arranged on The Axle, Takashi Sato, Toshikazu Takata, *Tetrahedron Lett.*, **48**, 2797 ~ 2801 (2007) (査読有り)

24) 新規ポリロタキサンの合成とポリロタキサン架橋剤を用いるポリロタキサンネットワークの形成, 塩屋正浩, 高田十志和, ネットワークポリマー, **28**, 2 ~ 9 (2007) (査読有り)

25) 「動的共有結合化学」に基づく分子構築・集積: 超分子、高分子の新しい合成プロトコル, 高田十志和、大塚英幸、有機合成化学協会誌, **64**, 194 ~ 207 (2006). (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) 無機化学, 木原伸浩、高田十志和, 朝倉書店、辰巳砂昌弘他編, **2009**.

2) 秋葉光雄、高田十志和 (第 1 1 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.

3) 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.

4) 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 16 件)

- 1) 特願 2009-060271 (出願日 2009/03/12)、
2 価アルコール類、ポリカーボネート樹脂、
ポリエステル樹脂、それらからなる成形体
及び光学素子、高田十志和、中藺和子、高
坂泰弘、細川勝元、小嶋貴博、国内
- 2) 特願 2009-060272 (出願日 2009/03/12)、
2 価アルコール類、ポリカーボネート樹脂、
ポリエステル樹脂、それらからなる成形体
及び光学素子、高田十志和、小山靖人、長
谷川俊秀、瀬戸良太、小嶋貴博、細川勝元、
国内
- 3) 特願 2009-047042 (出願日 2009/02/27)、
高二次分散特性 (高 θ g, F) を示す材料、齋
藤 輝伸、細川勝元、高田十志和、国内
- 4) 特願 2009-212459 (出願日 2009/9/14)、
スピロビフルオレン含有ポリチオエーテル
及びその製造方法、高田十志和、小山 靖
人、奥田一志、山田昌宏、小堀香奈、国内
- 5) 特願 2009-212460 (出願日 2009/9/14)、
スピロビフルオレン骨格含有ポリスルホン
及びその製造方法、高田十志和、小山 靖
人、奥田一志、山田昌宏、小堀香奈、国内
- 6) 特開 2008-239955、特願 2008-006433、
平成 20 年 1 月 16 日、平成 20 年 10 月
9 日、新規フルオレン骨格含有ポリマー、
高田十志和、林秀輝、宮内信輔、小堀香奈、
川崎真一、国内
- 7) 特開 2008-239956、特願 2008-006434、
平成 20 年 1 月 16 日、平成 20 年 10 月
9 日、フルオレン骨格を有するケイ素含有
ポリマーの製造方法、高田十志和、林秀輝、
宮内信輔、小堀香奈、川崎真一、国内
- 8) 特願 2008-241642、特開 2010-70513、平
成 20 年 9 月 19 日、芳香族ジアミン化合
物、ポリアミック酸、ポリイミド樹脂およ
び光学素子、高田十志和、細川勝元、国内
- 9) 特願 2008-061214、平成 20 年 3 月 11
日、ポリエーテル、及びその製造方法、並
びに光学素子、高田十志和、林 秀輝、荒
井 孝之、国内
- 10) 特願 2007-050409、平成 19 年 2 月 2
8 日、新規フルオレン骨格含有ポリマー、
高田十志和、林 秀輝、宮内 信輔、小堀
香奈、川崎 真一、国内

11) 特願 2007-050410、平成 19 年 2 月 2
8 日、新規フルオレン骨格を有するケイ素
含有ポリマーの製造方法、高田十志和、林
秀輝、宮内 信輔、小堀 香奈、川崎 真
一、国内

12) 特願 2006-247927、平成 18 年 9 月 1
3 日、フルオレン骨格を有するポリエステ
ル樹脂及びその製造方法、高田十志和、ス
ラサ スイスフロンララ、山田 昌宏、
小堀 香奈、川崎 真一、国内

13) 特願 2006-247309、平成 18 年 9 月 1
2 日、ポリエーテルケトン樹種及びその製
造方法、高田十志和、林 秀輝、山田 昌
宏、小堀 香奈、川崎 真一、国内

14) 特願 2006-247310、平成 18 年 9 月 1
2 日、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 スイスフロンララ、山田 昌宏、
小堀 香奈、川崎 真一、国内

15) 特願 2007-226436、平成 19 年 8 月 3
1 日、新規ジベンゾフルオレン化合物、高
田十志和、スイーフロンララ スラサ、
小堀 香奈、川崎 真一、国内

16) 特願 2007-226437、平成 19 年 8 月 3
1 日、新規ジベンゾフルオレン化合物、高
田十志和、スイーフロンララ スラサ、
小堀 香奈、川崎 真一、国内

〔その他〕

ホームページ

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

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

小山 靖人 (KOYAMA YASUHIITO)
東京工業大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号：10456262