

## 研究室紹介

## —北から南から—

愛媛大学大学院理工学研究科 物質生命工学専攻

応用化学講座 反応化学分野  
(井原研究室)

所在地 〒790-8577 松山市文京町 3

構成

教授 井原 栄治 (Eiji Ihara)

京都大学工学部合成化学科 (S62 田伏研)・同大学院 (H1 修士・三枝研、H4 博士・伊藤研) H9 アイオワ大学博士研究員 (R. F. Jordan)

H4-H12 広島大学工学部助手 (安田研) H12- H20 愛媛大学工学部、大学院理工学研究科 助教授・准教授 (井上研) H20-現職

講師 伊藤 大道 (Tomomichi Itoh)

東京工業大学工学部高分子工学科 (H9 進学のため中退)・同大学院理工学研究科有機・高分子物質専攻 (H14 博士・渡辺研) H13-H14 日本学術振興会特別研究員 (渡辺研) H14 アバディーン大学客員研究員 (C. T. Imrie) H14-H27 愛媛大学工学部、大学院理工学研究科 助手・助教 (井上研、井原研) H27-現職

講師 下元 浩晃 (Hiroaki Shimomoto)

大阪大学理学部化学科 (H18 青島研)・同大学院理学研究科高分子科学専攻 (H23 博士・青島研)

H23-H24 同大学院特任研究員 H24-H28 愛媛大学大学院理工学研究科助教 (井原研) H28-現職

学生 M2-4 名、M1-5 名、B4-10 名

当研究室では、有機金属化学の知見に基づいた新しい高分子合成手法の開発や、新しい機能性高分子の合成に取り組んでいる。

### 1. ジアゾ酢酸エステルをモノマーとするポリ(置換メチレン)合成：主鎖のすべての炭素にアルコキシカルボニル基(エステル)を有する C-C 結合を主鎖とするポリマーの合成法の開発

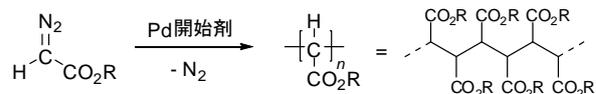
炭素-炭素結合を主鎖骨格とするポリマーの最も一般的な合成法であるビニル重合により、多種多様なビニルポリマーの合成が可能となっている。ビニル基への付加反応を利用するビニル重合では、主鎖骨格は必ず 2 炭素ユニットから合成され、その主鎖中には無置

換の CH<sub>2</sub> ユニットが一つおきに存在している。このビニル重合に対して、主鎖骨格を 1 炭素ユニットから合成する重合法はポリ(置換メチレン)合成あるいは C1 重合と呼ばれ、これにより主鎖のすべての炭素に置換基が結合したポリマーの合成が可能となる。これにより得られるポリマーには、側鎖の官能基が主鎖の周囲に集積することおよび、その置換基の集積効果により主鎖が極めて剛直になるという特徴がある。

我々は、Pd 錯体を開始剤、モノマーをジアゾカルボニル化合物とするポリ(置換メチレン)合成手法を独自に開発し、特にジアゾ酢酸エステルの重合では、主鎖のすべての炭素



井原 (教授) 伊藤 (講師) 下元 (講師)

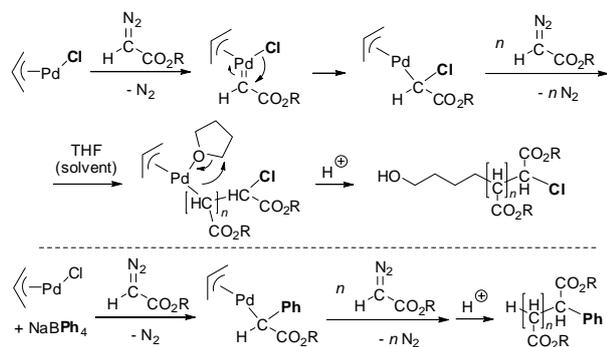


Pd 開始剤  
(NHC)Pd(0) / NaBPh<sub>4</sub>  
[NHC = IMes, IPr],  
π-allylPdCl,  
π-allylPdCl / NaBPh<sub>4</sub>

-R  
Me, Et, nHex, cyclo-Hex,  
cholesteryl, benzyl, Ph, pyrenyl,  
phosphazene, dendron,  
(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH, (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>Me, etc

に多様なエステルを有する分子量数万のポリマーの合成を行ってきた<sup>1)</sup>。

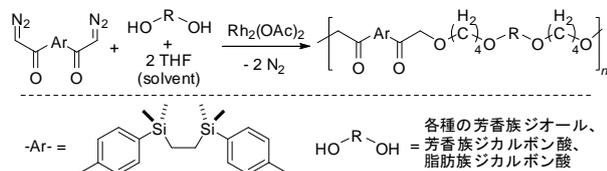
その重合に有効な開始剤系として、これまでに (NHC)Pd/borate 系<sup>2)</sup>、 $\pi$ -allylPdCl-based 系<sup>3)</sup>という 2 種を見出している。特に後者は開始剤効率がよく、比較的分子量のポリマーの合成に有効である。この系により得られた生成物の MALDI-TOF-MS 分析から、その重合の開始、停止機構の解明に成功している。 $\pi$ -allylPdCl のみを用いた場合には、Cl-Pd から重合が開始して、溶媒として用いた THF の開環により停止し、 $\pi$ -allylPdCl/NaBPh<sub>4</sub> を用いると、Ph-Pd から開始して H で停止する、という主な重合機構を明らかにしている。



さらに、 $\pi$ -allylPdCl/NaBPh<sub>4</sub> を用いた、エステル部にホスファゼンやデンドロンといった立体的に嵩高い置換基を有するモノマーの重合はリビング的に進行し、分子量の揃ったポリマーや、構造の明確なブロック共重合体の合成が可能である<sup>4)</sup>。また、水酸基<sup>5)</sup>やオキシエチレン鎖<sup>6)</sup>、ピレン<sup>7)</sup>といった官能基を側鎖に導入したポリマーや、環化重合によって環状骨格が集積したポリマーの合成にも成功している<sup>8)</sup>。

## 2. 2官能性ジアゾカルボニル化合物をモノマーとする縮合重合の開発

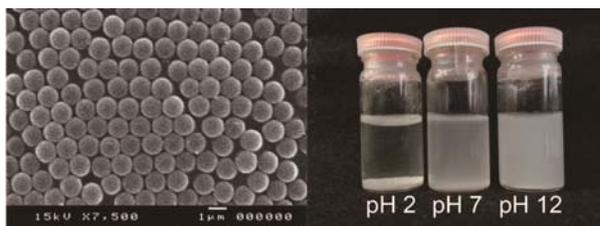
遷移金属を触媒とするジアゾカルボニル化合物特有の反応を、縮合重合に応用することにより、特徴的な高分子合成反応の開発に成功している。例えば、ビスジアゾケトン類とジオール類、あるいはジカルボン酸類の縮合重合では、溶媒として用いた環状エーテルが開環してジアゾカルボニル由来のカルベン炭素と O-H の間に挿入する 3 成分縮合重合が進行することを明らかにしている<sup>9)</sup>。その他にも、ジアゾカルボニル基間の脱窒素 C=C 形成を利用した不飽和ポリエステル<sup>10)</sup>の始



めとする各種の高分子合成手法の開発に取り組んでいる。

## 3. 機能性高分子微粒子の精密合成

機能性高分子微粒子の機能発現に関わる微粒子の化学組成、粒径、表面構造といった複数の要素の精密制御を試みている。これまでに、ポリグルタミン酸やポリリシンといった機能性高分子からなる分散安定剤を開発し、分散重合法によって高分子微粒子を合成する際に表面に吸着する安定剤の挙動を詳細に検討することで、機能性高分子微粒子の粒径と表面構造の精密制御を達成している<sup>11)</sup>。



ポリグルタミン酸で表面修飾した高分子微粒子と pH 応答性

- 1) (a) E. Ihara, *Adv. Polym. Sci.*, **231**, 191 (2010); (b) E. Ihara, N. Haida, M. Iio, K. Inoue, *Macromolecules*, **36**, 36 (2003); (c) E. Ihara, M. Fujioka, N. Haida, T. Itoh, K. Inoue, *Macromolecules*, **38**, 2101 (2005); (d) E. Ihara, A. Nakada, T. Itoh, K. Inoue, *Macromolecules*, **39**, 6440 (2006).
- 2) (a) E. Ihara, Y. Ishiguro, N. Yoshida, T. Hirarene, T. Itoh, K. Inoue, *Macromolecules*, **42**, 8608 (2009); (b) E. Ihara, H. Takahashi, M. Akazawa, T. Itoh, K. Inoue, *Macromolecules*, **44**, 3287 (2011).
- 3) E. Ihara, M. Akazawa, T. Itoh, M. Fujii, K. Yamashita, K. Inoue, T. Itoh, H. Shimomoto, *Macromolecules*, **45**, 6869 (2012).
- 4) H. Shimomoto, H. Asano, T. Itoh, E. Ihara, *Polym. Chem.*, **6**, 4709 (2015).
- 5) H. Shimomoto, E. Itoh, T. Itoh, E. Ihara, N. Hoshikawa, N. Hasegawa, *Macromolecules*, **47**, 4169 (2014).
- 6) H. Shimomoto, K. Shimizu, C. Takeda, M. Kikuchi, T. Kudo, H. Mukai, T. Itoh, E. Ihara, N. Hoshikawa, A. Koiwai, N. Hasegawa, *Polym. Chem.*, **6**, 8124 (2015).
- 7) E. Ihara, R. Okada, T. Sogai, T. Asano, M. Kida, K. Inoue, T. Itoh, H. Shimomoto, Y. Ishibashi, T. Asahi, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **51**, 1020 (2013).
- 8) H. Shimomoto, M. Kikuchi, J. Aoyama, D. Sakayoshi, T. Itoh, E. Ihara, *Macromolecules*, **49**, 8456 (2016).
- 9) (a) E. Ihara, K. Saiki, Y. Goto, T. Itoh, K. Inoue, *Macromolecules*, **43**, 4589 (2010); (b) E. Ihara, Y. Hara, T. Itoh, K. Inoue, *Macromolecules*, **44**, 5955 (2011).
- 10) H. Shimomoto, Y. Hara, T. Itoh, E. Ihara, *Macromolecules*, **46**, 5483 (2013).
- 11) (a) T. Itoh, T. Tamamitsu, H. Shimomoto, E. Ihara, *Polymer*, **70**, 183 (2015); (b) T. Itoh, I. Abe, T. Tamamitsu, H. Shimomoto, K. Inoue, E. Ihara, *Polymer*, **55**, 3961 (2014); (c) T. Itoh, S. Komada, E. Ihara, K. Inoue, *J. Colloid Interface Sci.*, **388**, 112 (2012).

(2017年 2 月 13 日受理)