

## 有機巨大分子合成化学研究室

Organic and Macromolecular Synthetic Chemistry Lab. Associate Prof. Manabu Ishifune

### キーワード

熱応答性高分子、光学活性高分子、グラファイト、リビングラジカル重合、修飾電極、ポリシラン

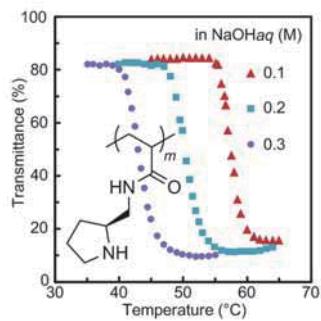
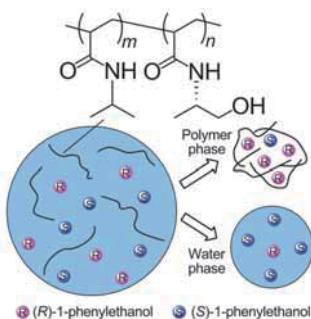
Thermoresponsive Polymers, Optically Active Polymers, Graphite, Living Radical Polymerization, Modified Electrodes, Polysilanes

### 研究内容

#### [1] 热応答性高分子の生み出す特殊反応場での環境調和型高選択的有機合成に関する研究

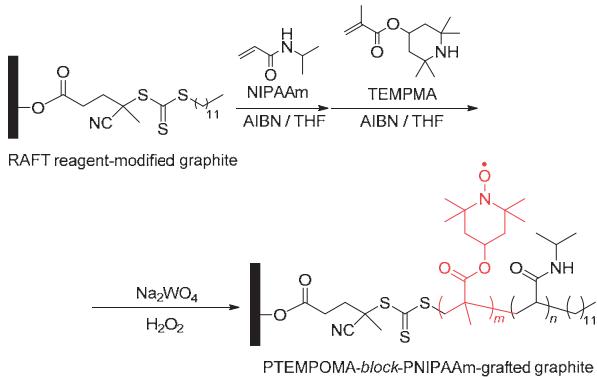
・アミノアルコールを光学活性源として新規光学活性熱応答性高分子の合成に成功した。得られた高分子の下部臨界共溶温度(LCST)での相転移現象により発生した高分子疎水場を1-Phenylethanolの光学分割に応用した。

・光学活性ピロリジン部位を側鎖に持つ新規熱応答性高分子を合成し、水中でAldol反応の触媒活性を確認するとともに、熱応答性挙動と触媒活性ならびに生成物選択性との相関を明らかにした。



#### [2] グラファイトの電気化学的表面改質・高機能化

・陽極酸化処理によりグラファイト表面上に導入した水酸基を手掛かりに、リビングラジカル重合の開始点となるいわゆるRAFT剤を固定化し、これを基点に、ポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)、つづいて、機能性分子を側鎖に持つコモノマーをグラフト重合させる手法を確立した。熱応答性・酸化還元特性を有する新規グラファイト複合材料を作成した。

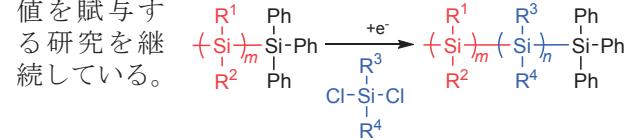


#### [3] 酸化還元能を有する高分子錯体修飾電極の調製とその高次利用

・クラウンエーテルあるいはポルフィリン系配位子構造を有する高分子を化学結合により白金板上に固定化し、これを介して種々の金属イオンを担持させたところ、極めて高い還元能を発揮する修飾電極としての機能が確認された。当量以上の還元剤あるいは酸化剤を用いる化学反応に代わり、反応条件も穏和でクリーンな反応系を構築することができる。

#### [4] 電解重合法を用いた配列制御ポリシラン合成

・マグネシウム電極を用いたジクロロオルガノシランの電極還元重縮合系を用いて、ブロック重合体を合成する新手法を開発した。このノウハウをもとに、光機能性材料としてのポリシランに新たな付加価値を賦与する研究を継続している。



### 最近の業績

- [1] T. Uemukai, M. Torisaki, T. Hamanaka, and M. Ishifune, Stereoselective partitioning of organic substrates by thermoresponsive polymers in aqueous phases. *J. Appl. Polym.*, *in press*.
- [2] T. Uemukai, M. Ishifune, Synthesis and catalytic activity of the thermoresponsive polymers having pyrrolidine side chains as base functionalities. *J. Appl. Polym.* **2013**, *129* (5), 2554-2560.
- [3] T. Uemukai, T. Hioki, M. Ishifune, Preparation of thermoresponsive polymer-modified electrodes having a TEMPO moiety. *Electrochemistry* **2013**, *81* (5), 383-387.
- [4] M. Ishifune, Electroreductive synthesis of polysilanes with ordered sequences. *New Polymers for Special Applications* (**2011**, InTech) A. S. Gomes, Ed. Chap. 11, pp. 339-356.
- [5] M. Ishifune, C. Sana, M. Ando, Y. Tsuyama, Electroreductive block copolymerization of dichlorosilanes in the presence of disilane additives. *Polym. Int.* **2011**, *60* (8), 1208-1214.
- [6] M. Ishifune, R. Suzuki, M. Yamane, H. Tanabe, Y. Nakagawa, K. Uchida, Polymerization of acrylamide in aqueous solution of poly(*N*-isopropylacrylamide) at lower critical solution temperature. *J. Macromol. Sci., Pure and Appl. Chem.* **2008**, *A45* (7), 523-528.
- (特許出願) 下部臨界共溶温度を有するポリマー存在下の水系有機反応方法 特願 2007-51008 (平 19.3.1).
- 2005 年 有機電子移動化学奨励賞 「反応性電極ならびに高分子修飾電極を用いた新規電解還元系の開発」.
- 科学研究費補助金 基盤研究 (C) (平成 20-22 年度) (320 万円).
- JST シーズ発掘試験 (平成 19 年度) (187 万円).