

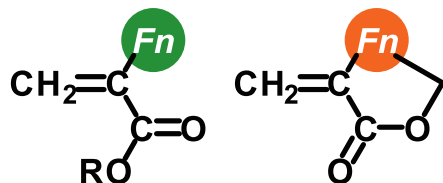


# 高坂研究室 / 機能高分子合成研究室

信州大学繊維学部化学・材料学科機能高分子学コース  
〒380-8567 長野県上田市常田 3-15-1 G507 号室  
TEL: 0268-21-5488 / E-mail: kohsaka@shinshu-u.ac.jp

モノマー設計 (有機化学) 重合設計 (高分子化学)

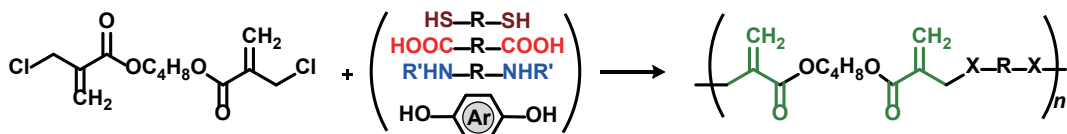
機能設計 (材料化学)



高坂研究室では、モノマー・重合・機能の3点を同時に意識した新しい分子デザインに基づき、これまでにない機能高分子の創製を目指します。

高坂研究室では、複雑な分子は使用しません。キーワードは「官能基シナジー」の有効活用。複数の官能基間の相互作用を積極的に利用し、相乗効果による新機能を導きます。

## 架橋点・分解点の導入剤：縮合系ポリマーへのアクリル基の導入

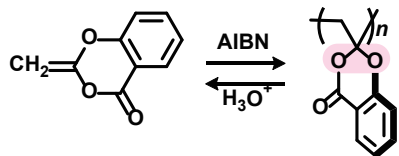


様々な求核モノマーと反応し、ポリ共役エステルを与えるモノマーを開発しました。重合は室温、空気下で実施可能で、ジカルボン酸クロリドとも併用できます。得られるポリ共役エステルは弱塩基により分解可能なほか、熱による硬化反応にも期待が持たれます。また、別の求核モノマーを作用させると、主鎖骨格が変換する変わった特徴を持ちます。

関連論文：Y. Kohsaka, T. Miyazaki, K. Hagiwara, *Polym. Chem.* **9**, 1610-1617 (2018).

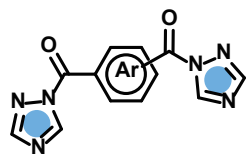
同誌（英国王立協会）が選ぶ‘Emerging Investigator’として**世界 30 傑の若手研究者**に選出。

## 脱水アスピリン：リサイクル可能なビニルモノマー



アセチルサリチル酸（アスピリン）から2段階で誘導される‘脱水アスピリン’は、ラジカル重合によりポリマーを与えます。このポリマーを酸加水分解すると、主鎖切断を経てサリチル酸と酢酸に分解します。

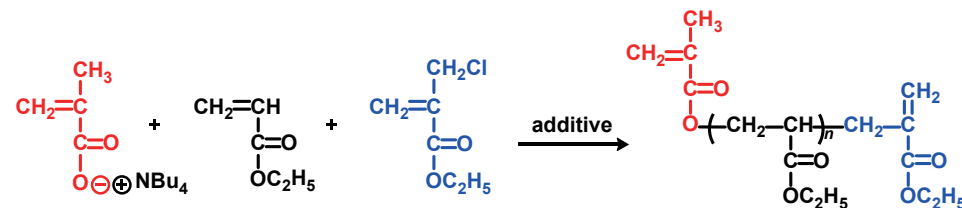
## 2 官能性アシルトリアゾール：酸クロリド代替モノマー



関連論文：  
Y. Kohsaka *et al.*,  
*Chem. Lett.*,  
**47**, 221-224 (2018)

触媒存在下でジカルボン酸クロリドに匹敵する反応性を示す、ハロゲンフリーな新モノマーとして、2 官能性アシルトリアゾールを開発しました。熔融重合により、高分子量のポリエステルが合成できます。

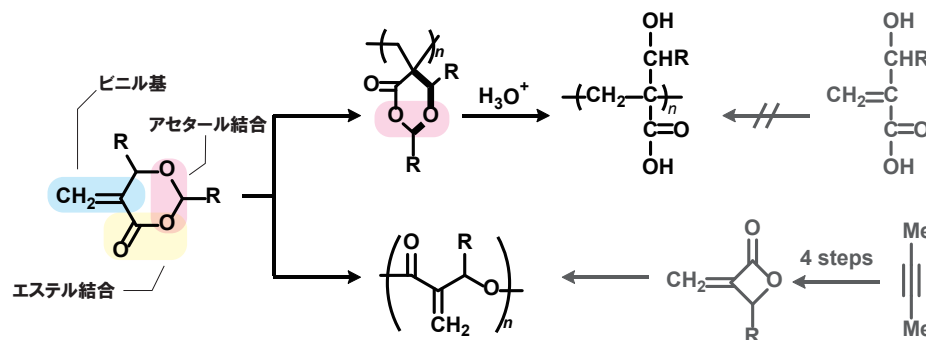
## アトロボス重合：プログラム化された精密重合による簡易合成



リビングアニオン重合により、分子量・立体規則性・末端構造を同時に制御したポリメタクリル酸メチルを世界で初めて合成しました。標題のアトロボス重合は制御重合の新しいコンセプトで、開始剤・モノマー・停止剤を重合開始時に混合するだけで分子量や末端構造が自発的に精密制御されます。この技術を応用して、末端機能化ブロック共重合体やグラフトコポリマーを簡便に合成することもできます。

関連総説：高坂泰弘, 北山辰樹, 日本ゴム協会誌, 第 88 巻 3 号, p.80-85 (2015)

## 究極の環状モノマー：3つの官能基を集積した6員環ラクトン



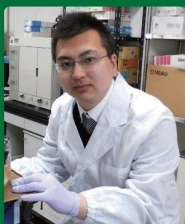
6 員環内に 3 つの官能基を配置した超高機能化モノマーを開発しました。このモノマーをラジカル重合し、次いでアセタールを酸加水分解すると、水溶性ポリマーが得られます。このポリマーは対応するビニルモノマーの直接重合では合成できず、アセタール保護が重合において重要な役割を果たしたことになります。

一方、開環重合では脱アルデヒドが併発し、ポリ共役エステルが生成します。このポリ共役エステルは架橋や化学修飾が可能な生分解性ポリマーですが、対応する 4 員環モノマーは合成が容易ではありません。アセタール保護した 6 員環モノマーは安価な原料から室温での反応で合成可能で、代替品として期待されます。

関連論文：Y. Kohsaka *et al.*, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **54**, 955-961 (2016).

(Spotlight Article として特別枠で採録)

【産学連携について】 当研究室は直近 3 年間で 5 社と契約の実績があります。共同研究だけでなく、少量サンプルのご提供（有償・無償）や、技術研修や助言を目的とした月単位での技術指導契約も可能です。



こうさか やすひろ  
高坂 泰弘

信州大学繊維学部  
化学・材料学科機能高分子学コース  
准教授 (PI), 博士 (工学)

【所属学会】高分子学会, 日本化学会,  
繊維学会, 接着学会, 日本ゴム協会

1984 年 東京生まれ  
2008 年 日本学術振興会特別研究員 (DC-1)  
2009 年 マサチューセッツ工科大学 訪問研究生  
2011 年 東京工業大学大学院理工学研究科 博士課程修了  
2011 年 大阪大学大学院基礎工学研究科 助教  
2015 年 信州大学繊維学部 助教 (テニュアトラック, PI)  
2018 年 信州大学繊維学部 准教授 (PI)  
2018 年 Polymer Chemistry 誌 (英国王立化学協会) が選出する注目の若手研究者世界 33 傑に選出。



# 高坂研究室 モノマーカタログ【抜粋】

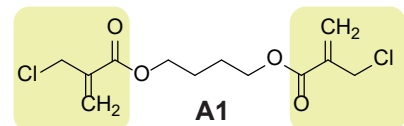
信州大学繊維学部化学・材料学科機能高分子学コース

〒380-8567 長野県上田市常田 3-15-1 G507 号室

准教授 高坂 泰弘 (こうさか やすひろ)

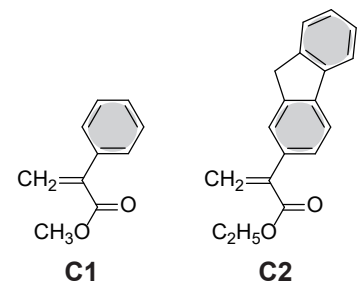
TEL: 0268-21-5488 / E-mail: kohsaka@shinshu-u.ac.jp

## 架橋点・分解点の導入剤



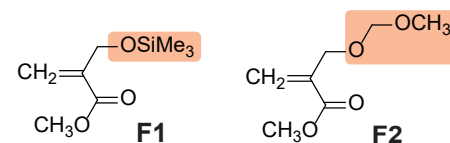
- ✓ 酸クロリドに準じた反応性
- ✓ アクリロイル基の導入に！
- ✓ 縮合系ポリマーを鎖延長
- ✓ リンカーエステルは変更可

## α-アリールアクリレート



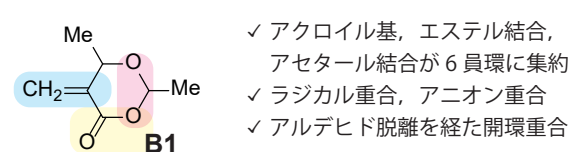
- ✓ MMA と室温でアニオン交互共重合
- ✓ 共重合によるガラス転位点の上昇
- ✓ 芳香環の修飾による機能賦与・展開

## α-(ヒドロキシメチル)アクリレート保護体



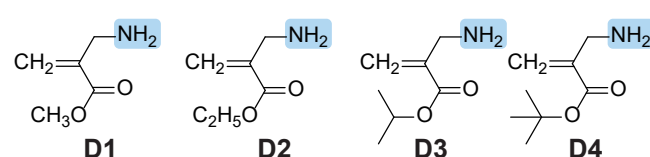
- ✓ イソタクチック特異的にアニオン重合が進行
- ✓ 立体規則的にヒドロキシ基が配置可能
- ✓ 強酸処理で隣接単位と分子内ラクトン化

## 多官能性ラクトン／環状アクリレート



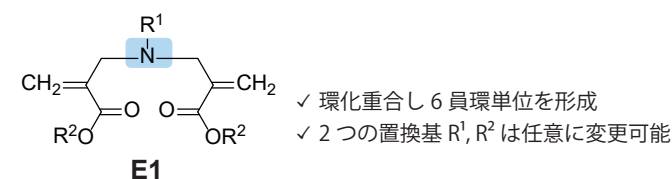
- ✓ アクロイル基, エステル結合, アセタール結合が6員環に集約
- ✓ ラジカル重合, アニオン重合
- ✓ アルデヒド脱離を経た開環重合

## α-(アミノメチル)アクリレート



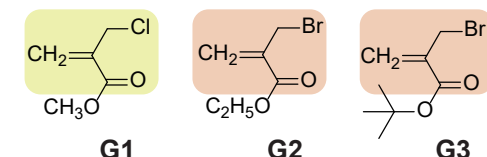
- ✓ アミノ基含有アクリレートとしては異例の安定性
- ✓ ラジカル重合により pH/温度応答ポリマーに！
- ✓ メタクリレートほか汎用モノマーとの共重合も可能

## α-(アミノメチル)アクリレート 2 量体



- ✓ 環化重合し 6 員環単位を形成
- ✓ 2 つの置換基 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> は任意に変更可能

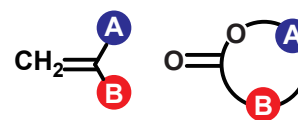
## α-(ハロメチル)アクリレート



- ✓ 様々な求核剤と反応し, α-置換アクリレートを生成
- ✓ ラジカル重合では **G1** は連鎖移動剤 兼 モノマー, **G2** は連鎖移動剤として機能

# 設計指針

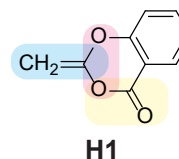
## 官能基シナジーを活用したモノマー設計／重合設計



従来のモノマーが「親水性なら水酸基」のような安直な設計指針に基づいて開発されていたのに対し、高坂研究室では**官能基を配置する位置や官能基間の相互作用に注目した分子設計**を心がけています。

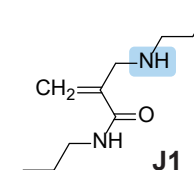
例えば、分子内水素結合やキレート配位場の形成、アリル位の有効活用、隣接基効果の誘起などを狙った分子設計の結果が、このカタログのモノマー群です。この分子設計は、従来のモノマーにはない新しい反応性や機能の発現に有効です。

## 脱水アスピリン

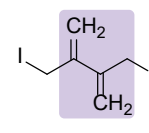


- ✓ ラジカル重合によりアセタール基が生成
- ✓ 酢酸ビニルと共重合可能
- ✓ ポリマーは酸加水分解によりサリチル酸と酢酸に分解

## α-(アミノメチル)アクリルアミド



## ヨウ化アリル 2 量体：ブタジエン誘導体

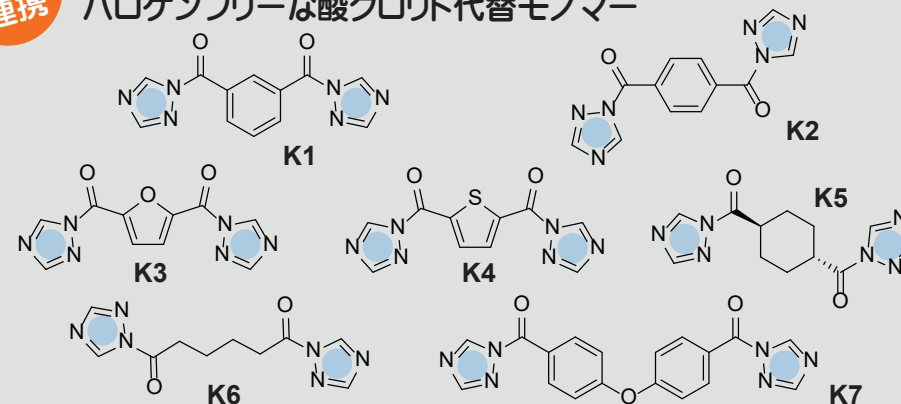


- ✓ ビスフェノールと重縮合
- ✓ 主鎖にブタジエン骨格を導入
- ✓ 熱硬化性樹脂の原料に。
- ✓ ガラス転位点の下降に。

- ✓ 2 級アミノ基を有する珍しいアクリルアミド誘導体
- ✓ 酸性で水に可溶化する pH 応答

## 産学連携

## 2 官能性アシルトリアゾールハロゲンフリーな酸クロリド代替モノマー



イハラニッケイ化学工業株式会社との共同研究の一環で、ジカルボン酸クロリドに変わるハロゲンフリーなモノマー、2 官能性アシルトリアゾールを開発しました。このモノマーは有機分子触媒の存在下、酸クロリドに匹敵する反応速度で反応し、ポリエステルを与えます。特に、熔融重合では高い分子量のポリマーが生成します。副生成物であるトリアゾールは無毒な水溶性化合物で、重合中の減圧やポリマーの水洗いにより容易に除去することができます。