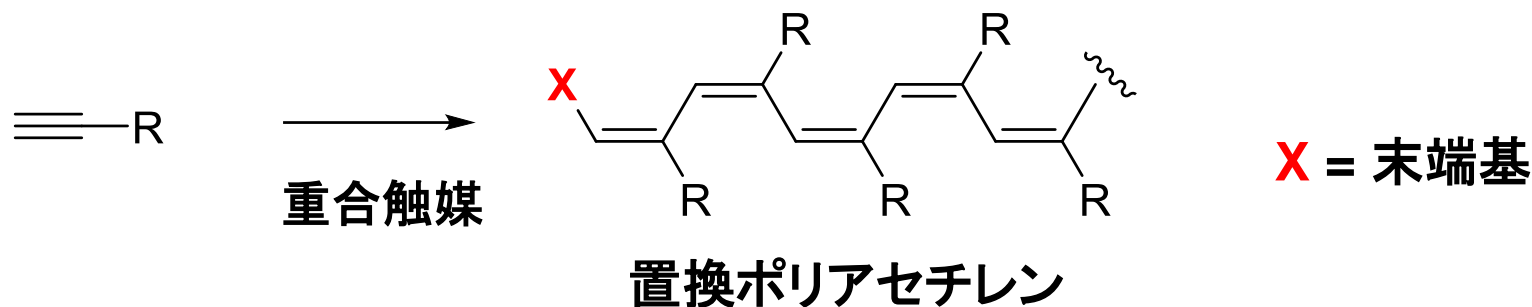


# 置換ポリアセチレンの末端構造を自由に 設計できる精密重合法と触媒

金沢大学 医薬保健研究域薬学系  
助教 谷口 剛史

令和3年8月19日

# 置換ポリアセチレン



## 背景：

置換ポリアセチレンは他の高分子に見られない特異的な物性を示すことから新しい有機材料として期待されている（例：キラル固定相、有機EL、液晶など）。

## 問題点：

他の高分子に比べて**精密重合（リビング重合）が難しい**。

## なぜ精密重合が必要なのか？

- ・ 分子量と分子量分布を精密に制御可能 → 材料の物性に重要
- ・ 高分子末端での望みの化学修飾が可能 → 材料の応用性に重要



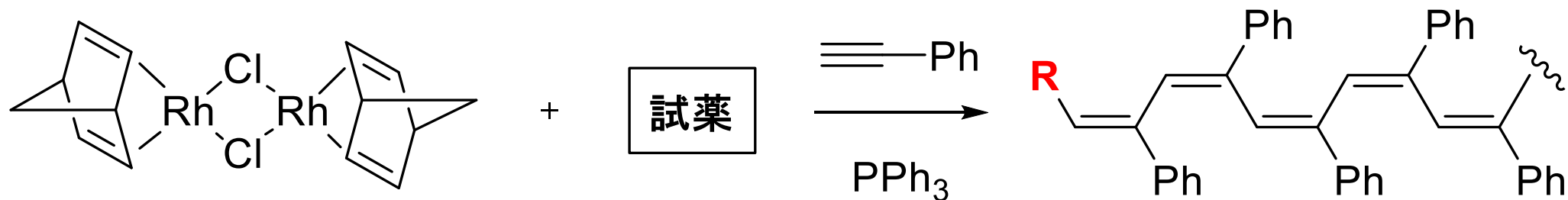
さまざまな置換アセチレンを自由自在に精密重合できる、重合法と触媒を開発した



画期的な材料の創出が実現できる

# 従来技術とその問題点-1

従来技術により、フェニルアセチレンのリビング重合自体はすでに達成されているが...

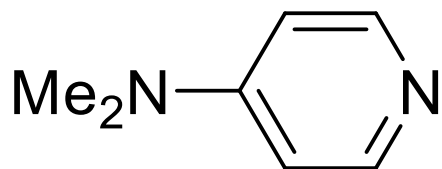


## 従来法1

試薬として



+



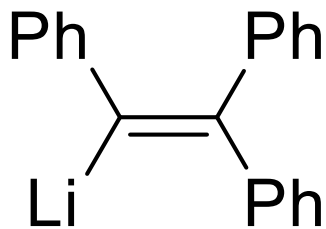
を用いる手法

### 問題点

- ・任意の末端修飾が不可 (R = Hのみ)
- ・開始剤効率が中程度 (最高70%)

## 従来法2

試薬として



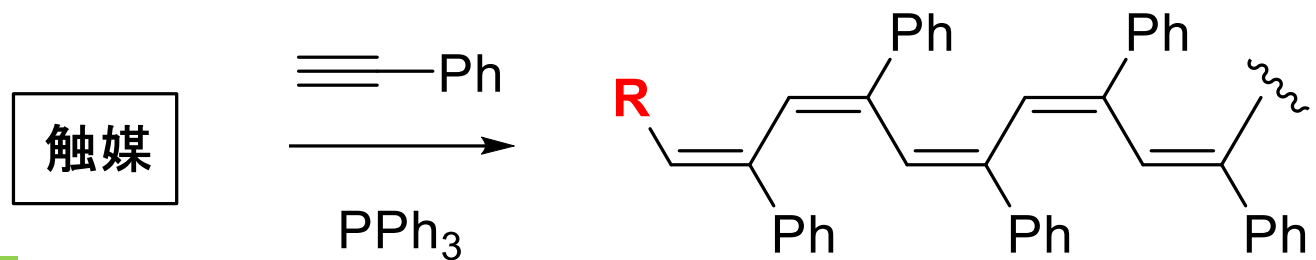
を用いる手法

### 問題点

- ・任意の末端修飾が困難  
(R = CPh=CPh<sub>2</sub>以外のものを導入しづらい)
- ・触媒調製法が実用的でない  
(空气中で不安定な有機リチウム試薬の使用)

# 従来技術とその問題点-2

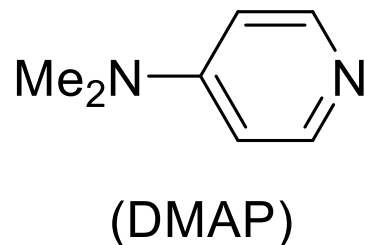
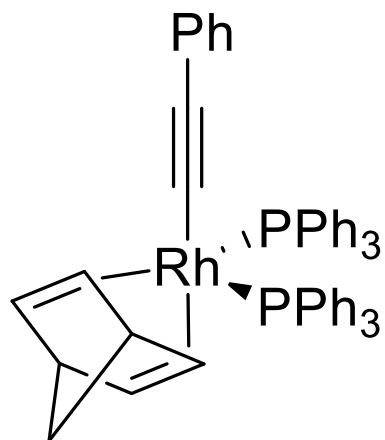
先の従来技術に関連する重合触媒も単離されているが...



分子量分布: 1.05~1.10

R = 末端基

## 従来法1

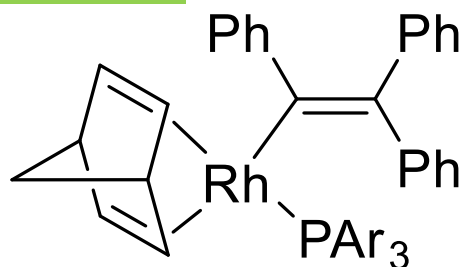


を用いる手法

### 問題点

- ・任意の末端修飾が不可 (R = Hのみ)
- ・開始剤効率が中程度 (最高70%)
- ・過剰量のDMAPが必要

## 従来法2



を用いる手法

### 問題点

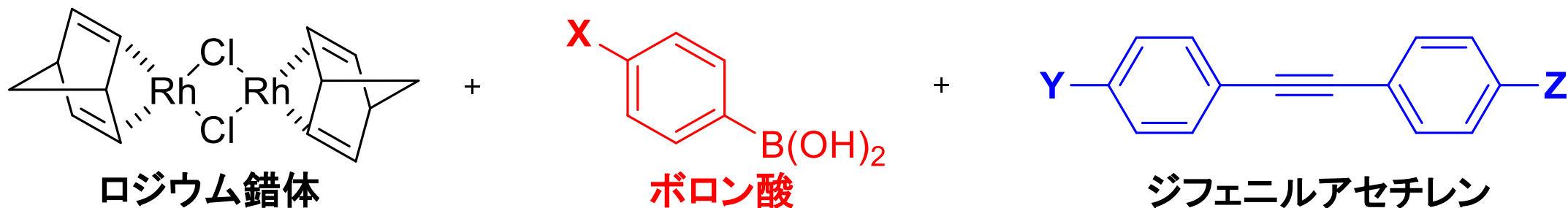
- ・任意の末端修飾が困難
- (R = CPh=CPh<sub>2</sub>以外のものを導入しづらい)
- ・リビング性達成のために過剰量のPPh<sub>3</sub>が必要

Ar = Ph, 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

# 新技術の特徴・従来技術との比較

- 従来技術では困難であった、高分子の末端を自由に官能基化することが可能になった。
- 従来技術より格段に重合活性が高く、適用できるモノマーの範囲が大きく広がった。
- 従来技術では不可能であった特殊構造ポリマーの合成も可能になった。

# 新技術の概要-1 (用時調製法)

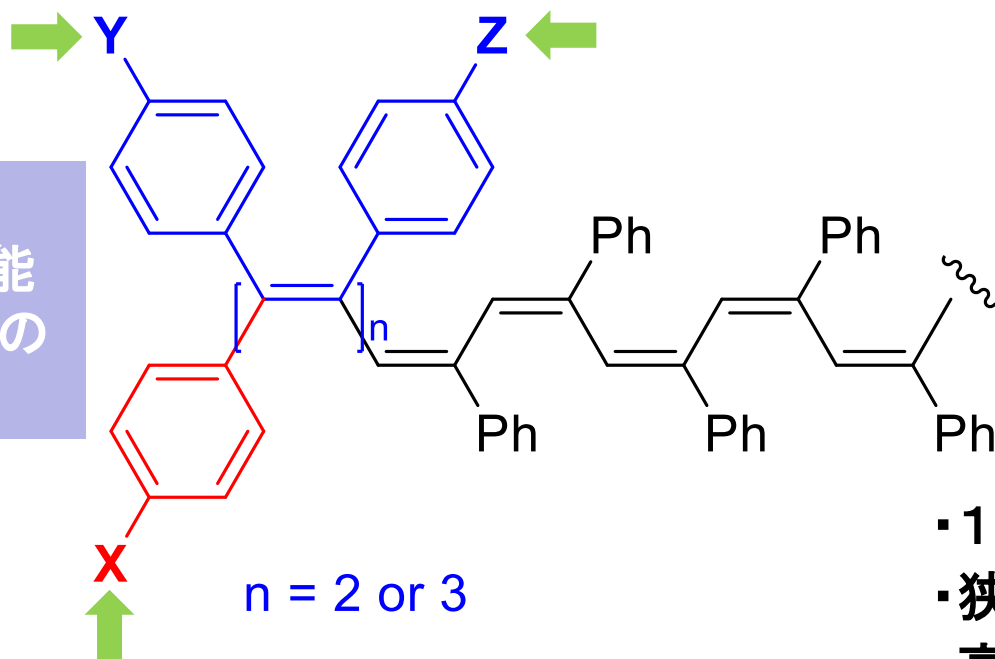


**特徴1:** 開始剤成分が市販品もしくは容易に合成可・安定で取り扱いが容易



**特徴2:** 操作が非常に簡単

→ 試薬を順次混ぜるだけ



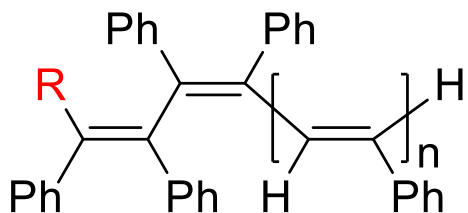
**特徴4 (最大の利点):**  
任意の官能基導入が可能  
→ 他の有機・無機材料との融合が可能になる

特にボロン酸由来の官能基導入が実用的

**特徴3:** リビング重合

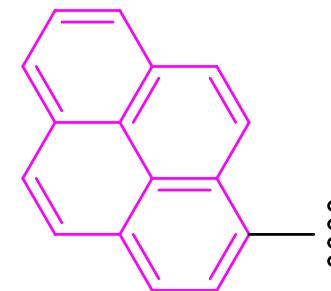
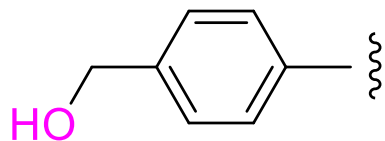
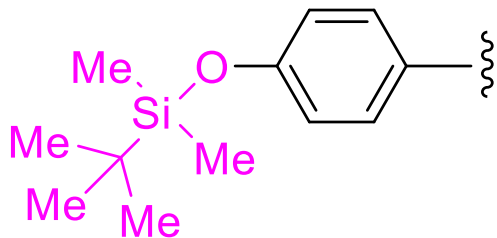
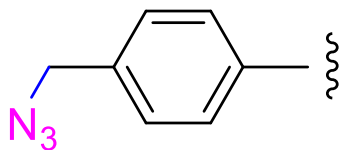
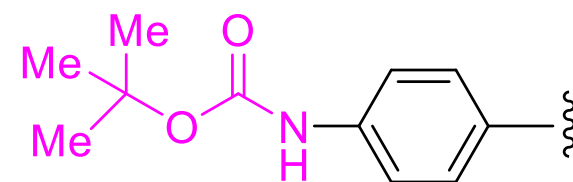
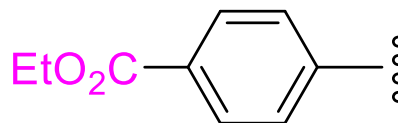
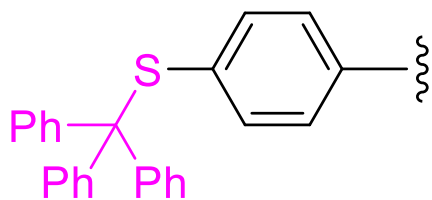
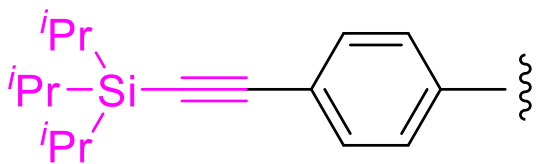
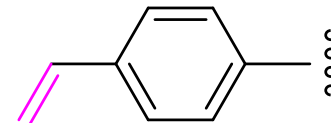
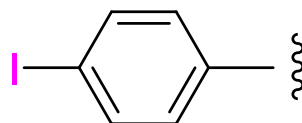
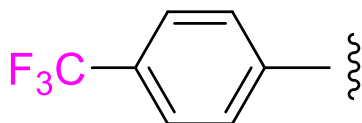
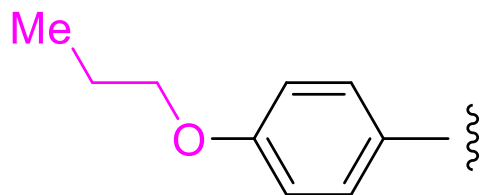
- ・ 1当量のPPh<sub>3</sub>で高いリビング性
- ・ 狭い分子量分布(1.07以下)
- ・ 高い開始剤効率(90%以上)
- ・ ブロック共重合も可能

# ポリマーに導入できる官能基の例

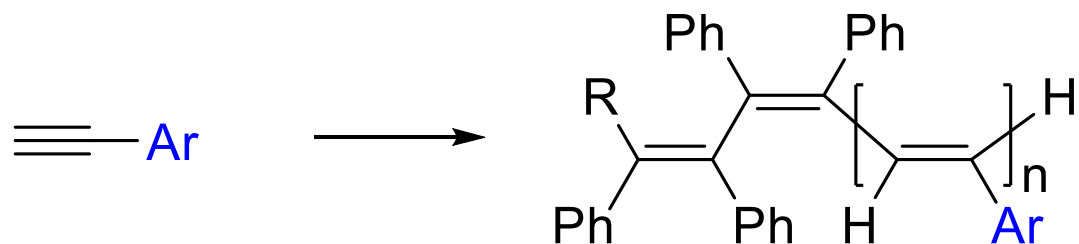


ハロゲン、多重結合、アミン類、アジド、硫黄、エステル、アルコール、多環芳香族化合物等、多岐にわたる官能基を高分子の末端に導入可能

R =



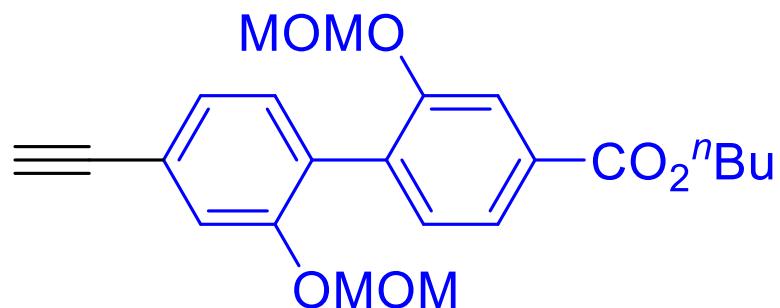
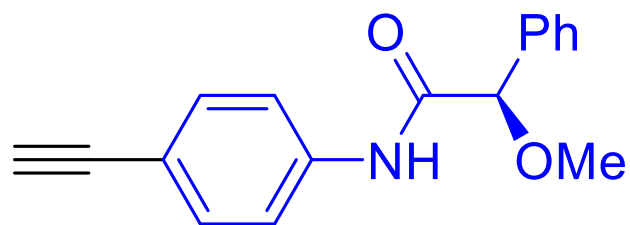
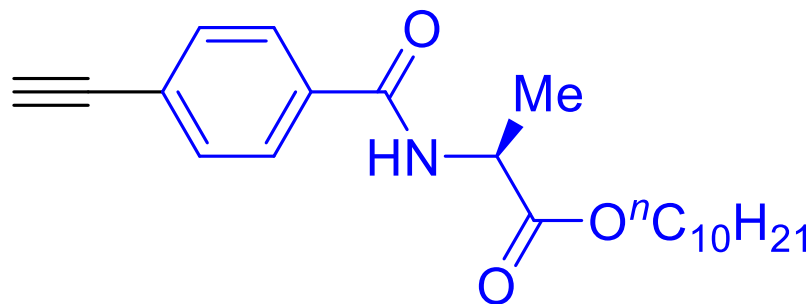
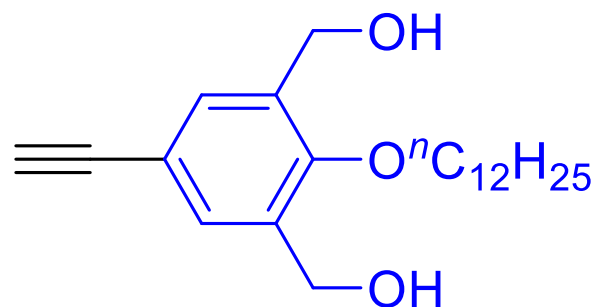
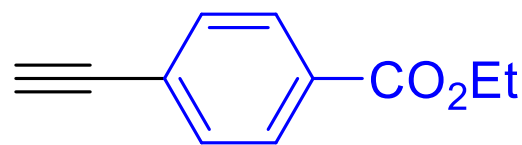
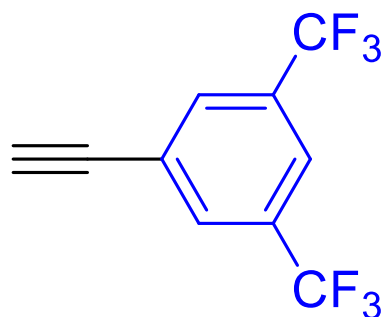
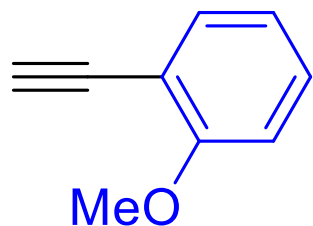
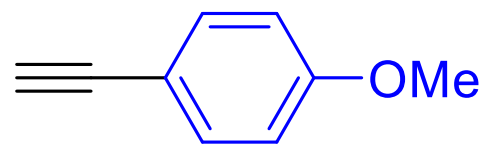
# 適用可能なモノマーの例



さまざまな官能基と共存可能

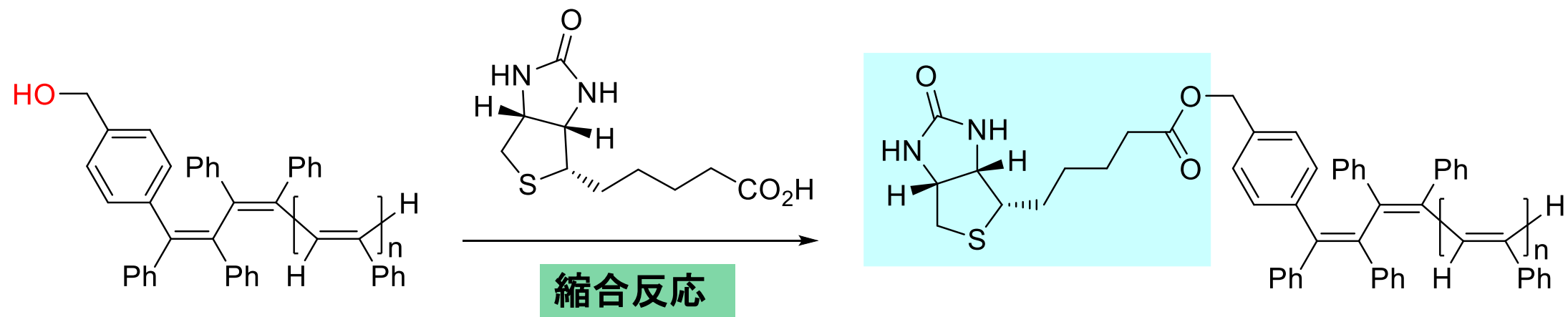
らせん構造を形成するポリマーも合成可能

$\equiv\text{Ar} =$

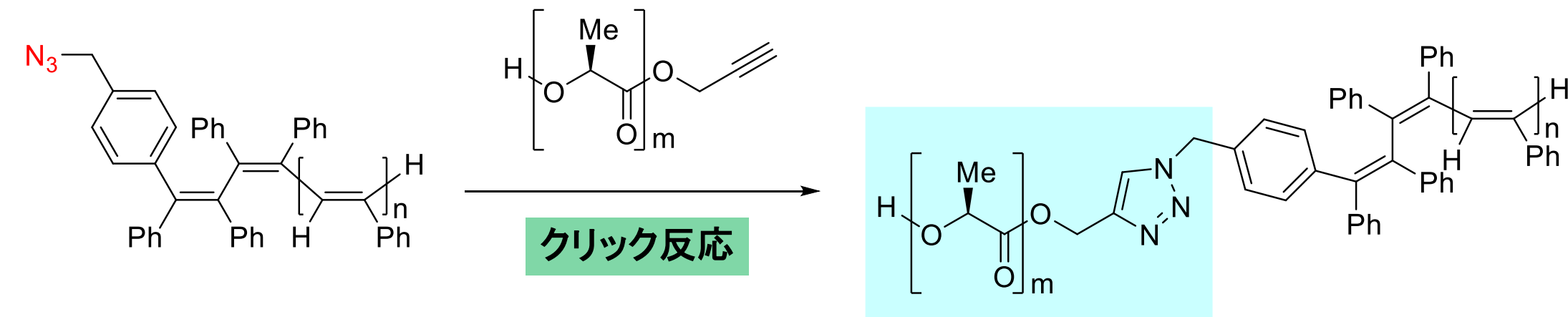




# 末端官能基を活用した実施例1

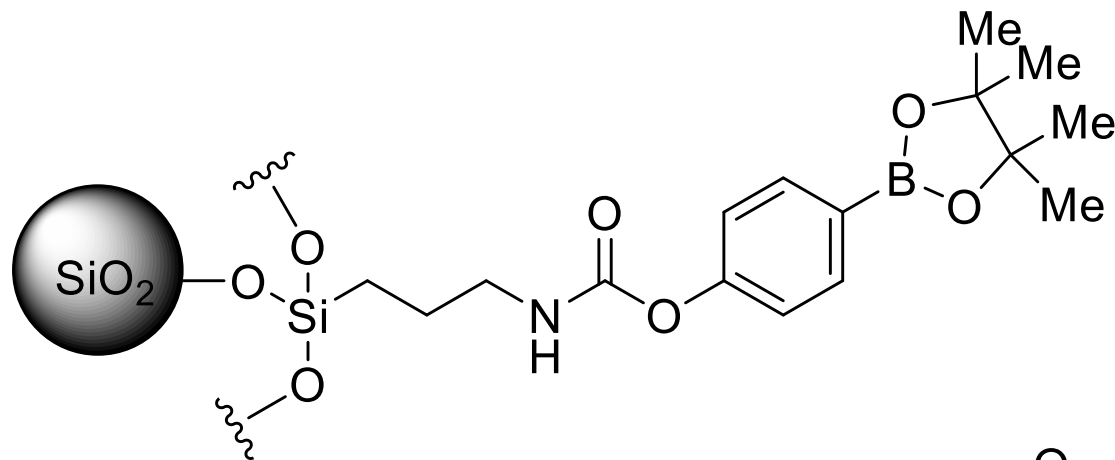


高分子末端に生体認識分子(ビオチン)を導入

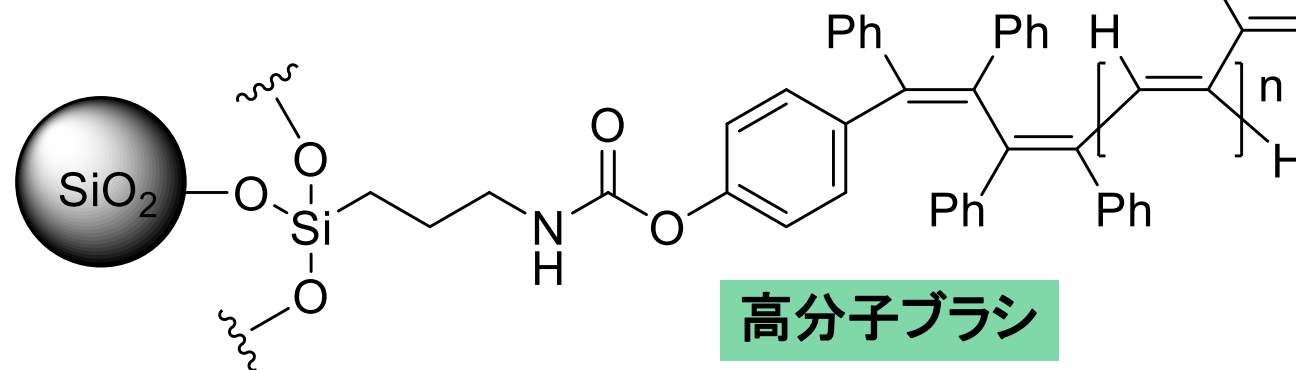
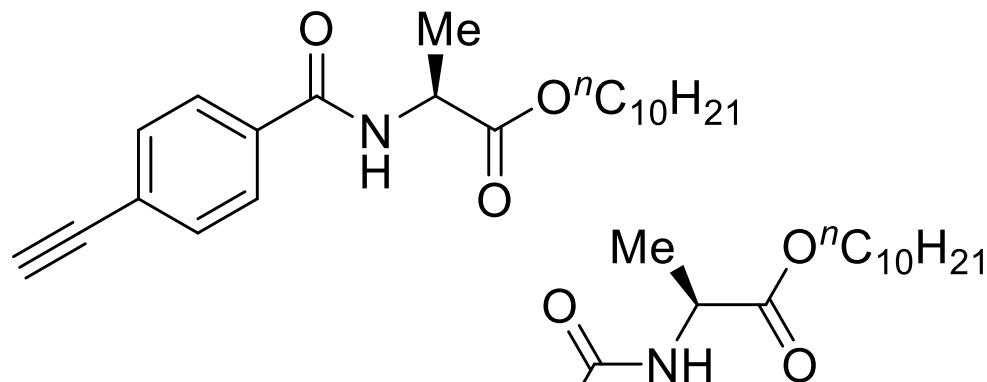


バイオプラスチック(ポリ乳酸)と連結

# 末端官能基を活用した実施例2



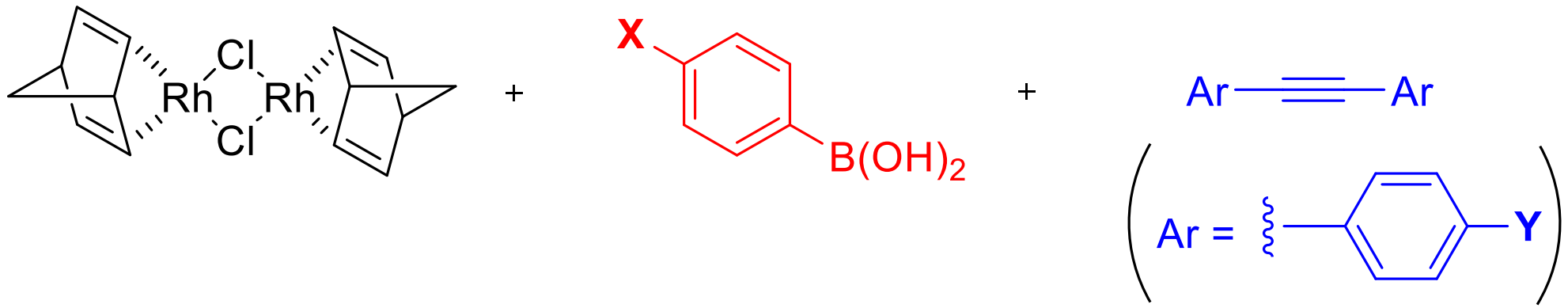
新技術によってシリカゲルの表面からポリフェニルアセチレン類を生やすことに初めて成功



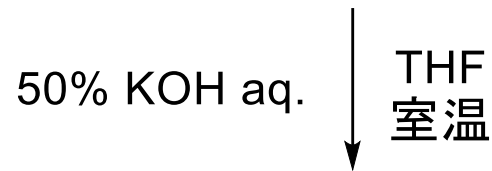
高分子ブラシ



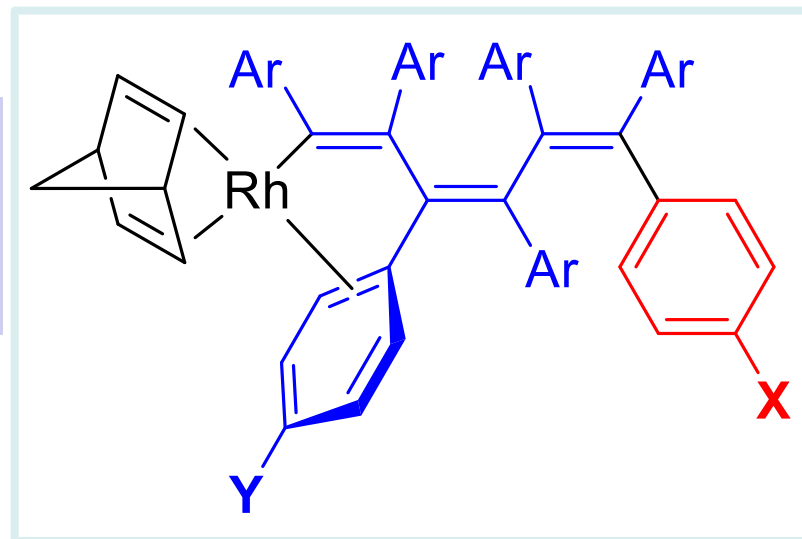
# 新技術の概要－2 (触媒の単離)



**特徴1:** 市販品もしくは容易に合成可・安定で取り扱いが容易な原料



**特徴2:** 錯体合成が非常に簡単  
・室温で試薬を混ぜるだけ



**特徴4:** 高活性な重合触媒

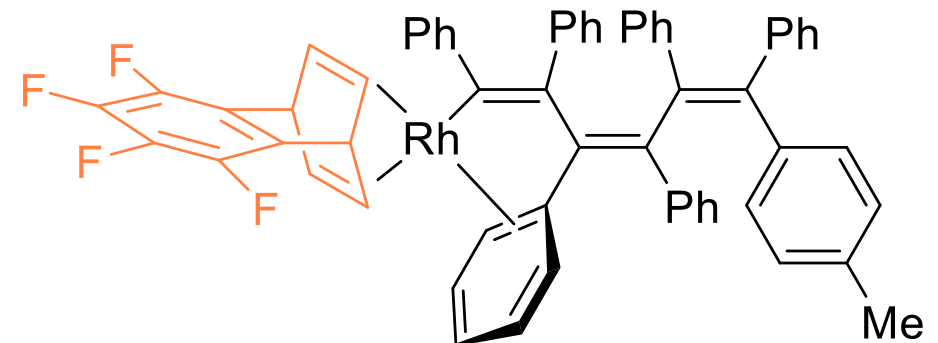
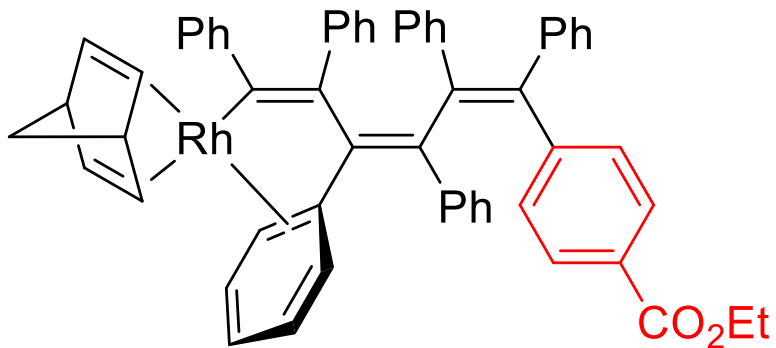
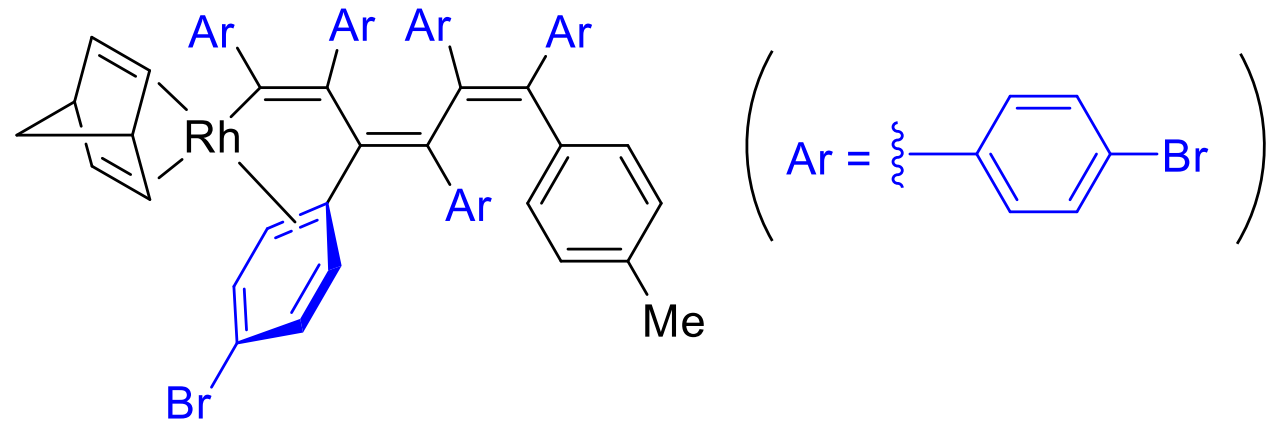
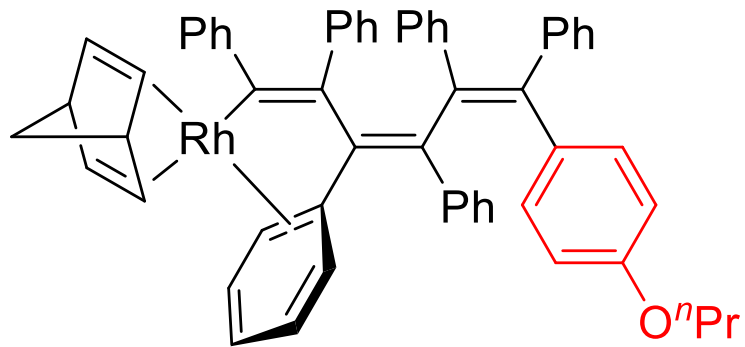
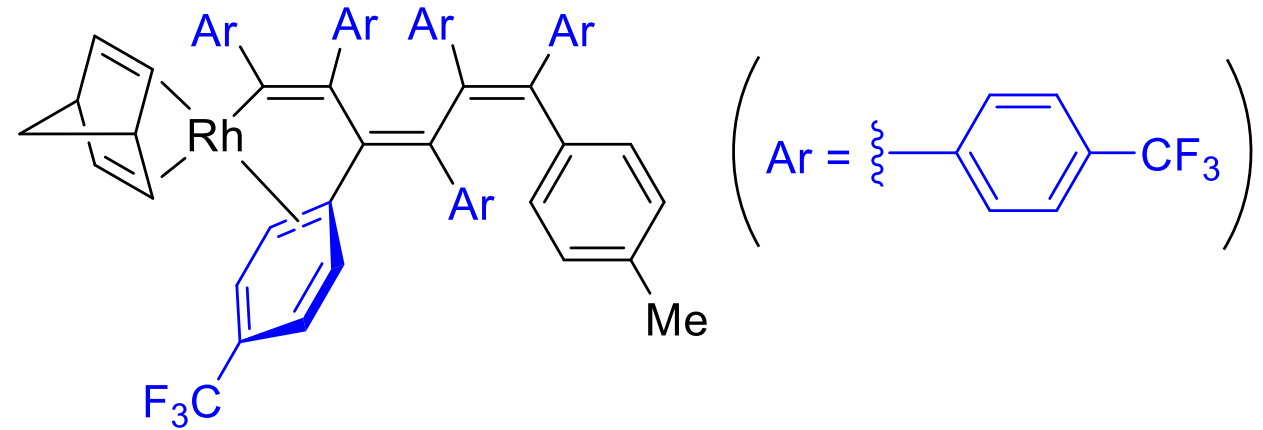
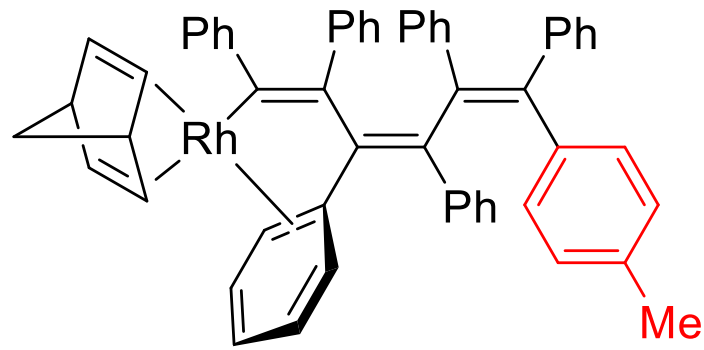
- ・狭い分子量分布 (1.07以下)
- ・高い開始剤効率 (ほぼ100%)
- ・末端に官能基導入が可能
- ・重合操作を簡易化

**特徴3:** 空気中で安定な固体

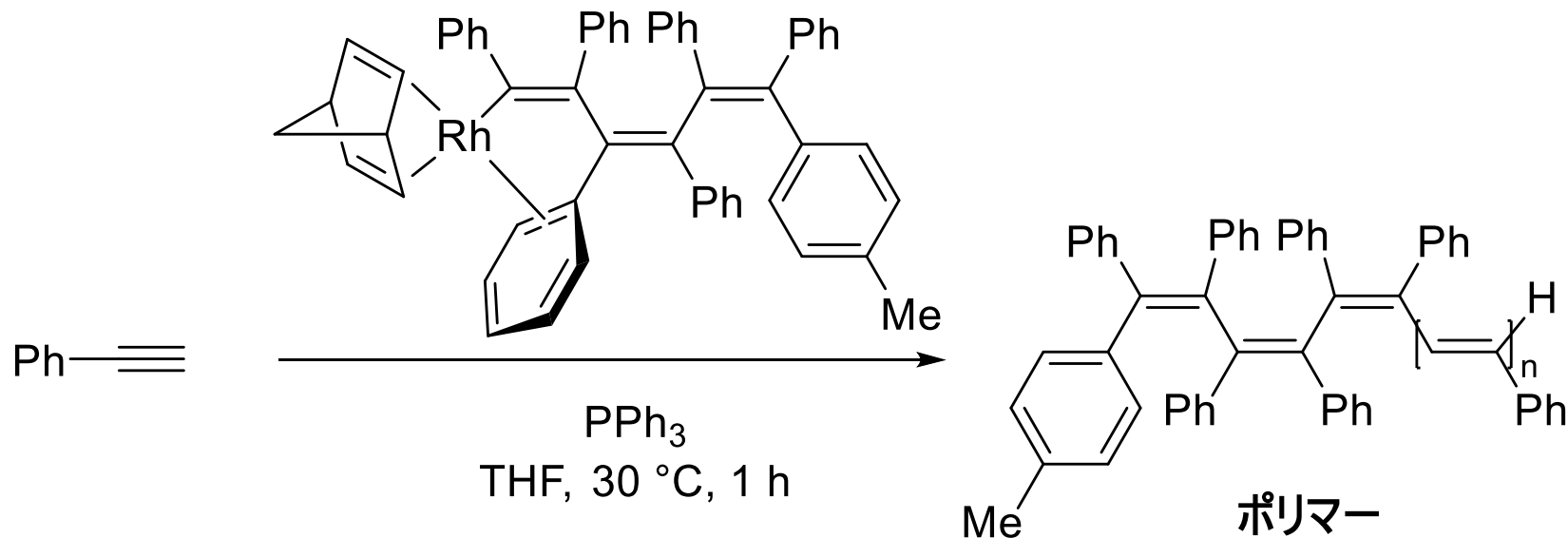
- ・取り扱いが容易
- ・保存が可能



# 単離した触媒の例



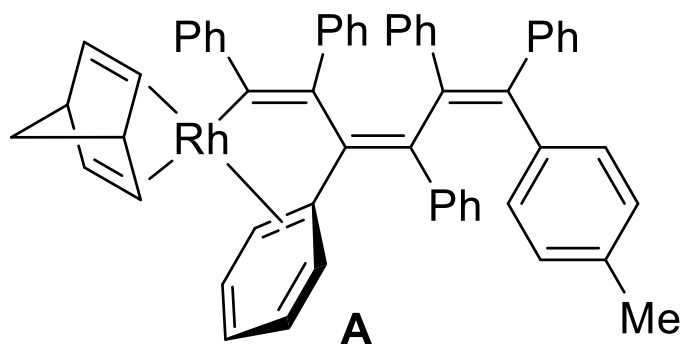
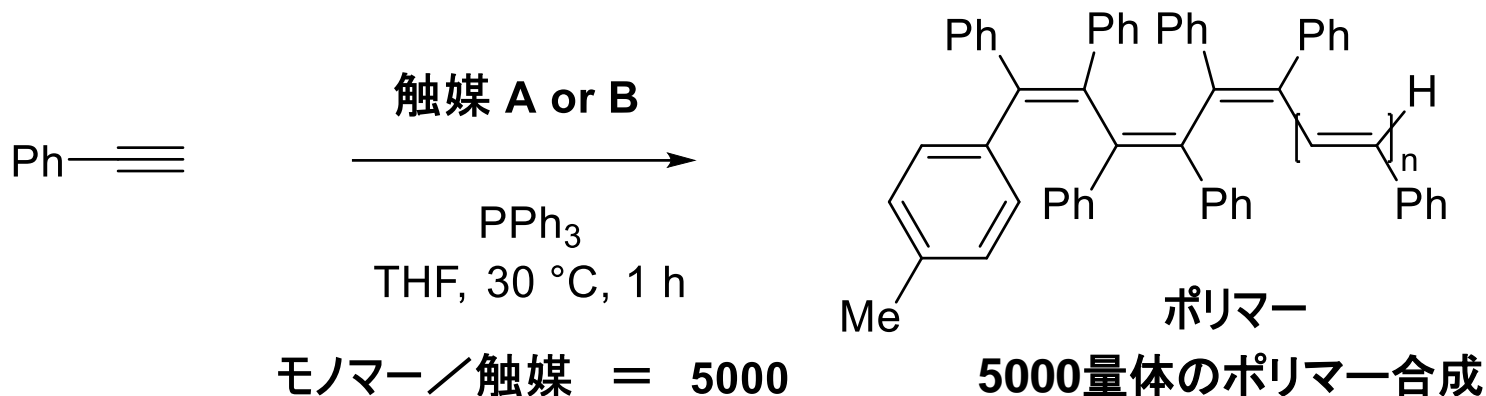
# 単離した触媒を用いた重合



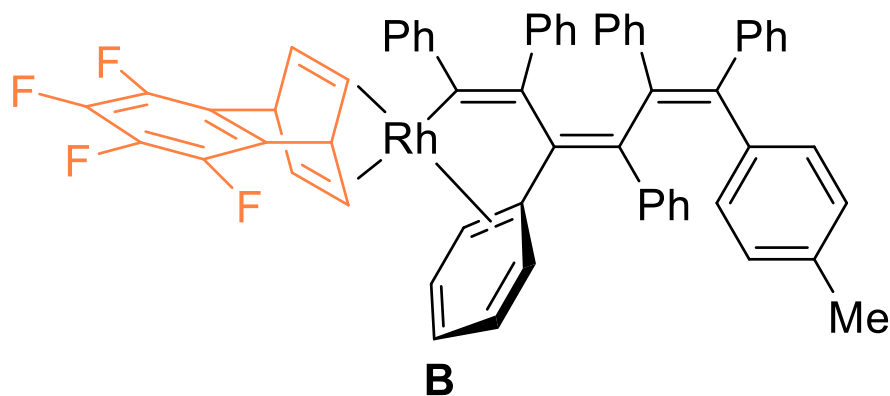
モノマー／触媒	ポリマー		
	Yield (%)	$M_n^{\text{a)}$	$M_w/M_n^{\text{a)}$
25	>96	2,900	1.05
50	>95	4,500	1.05
100	95	7,700	1.06
250	>95	18,100	1.09
500	>95	33,700	1.14
1000	>95	66,400	1.15

a) Determined by SEC based on polystyrene standards (THF, 40 °C).

# 高重合度ポリマーの合成例



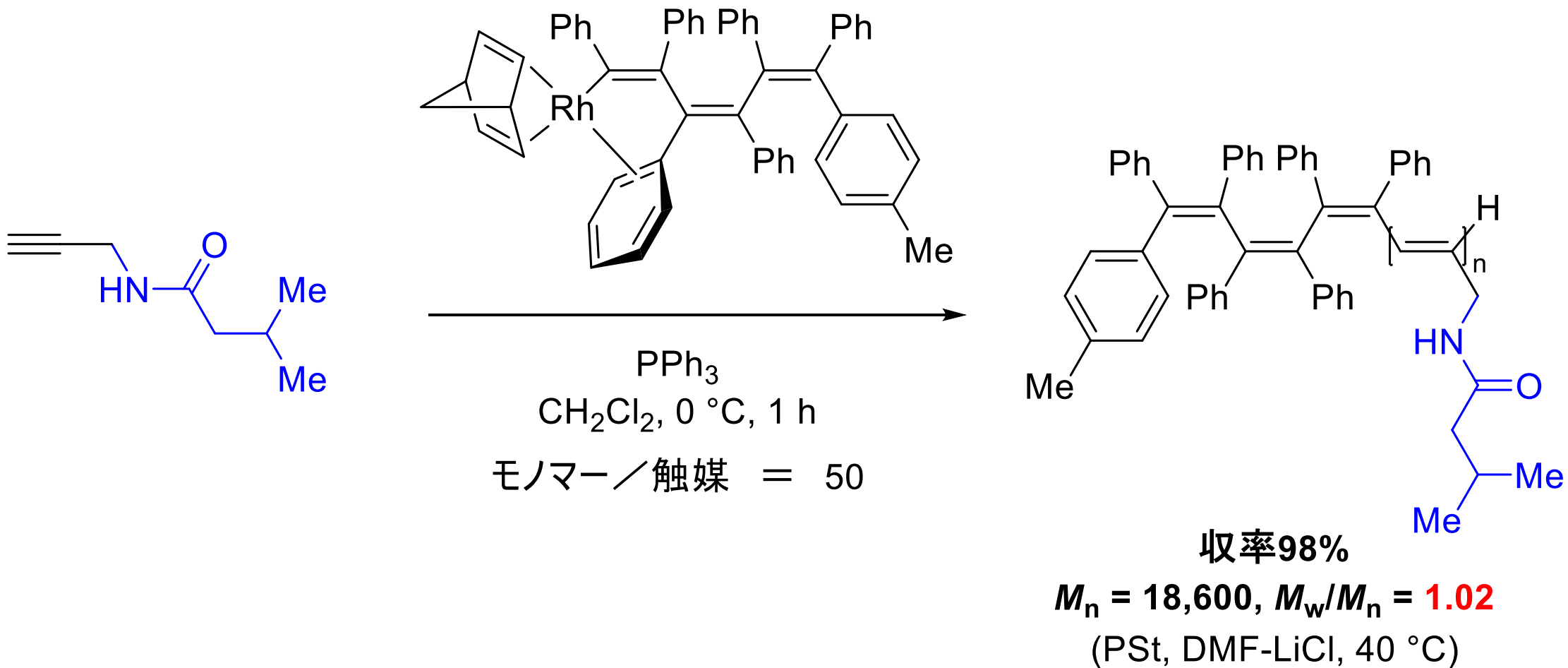
収率46%,  $M_n = 158,000$ ,  $M_w/M_n = 2.33$



収率86%,  $M_n = 257,000$ ,  $M_w/M_n = 1.37$

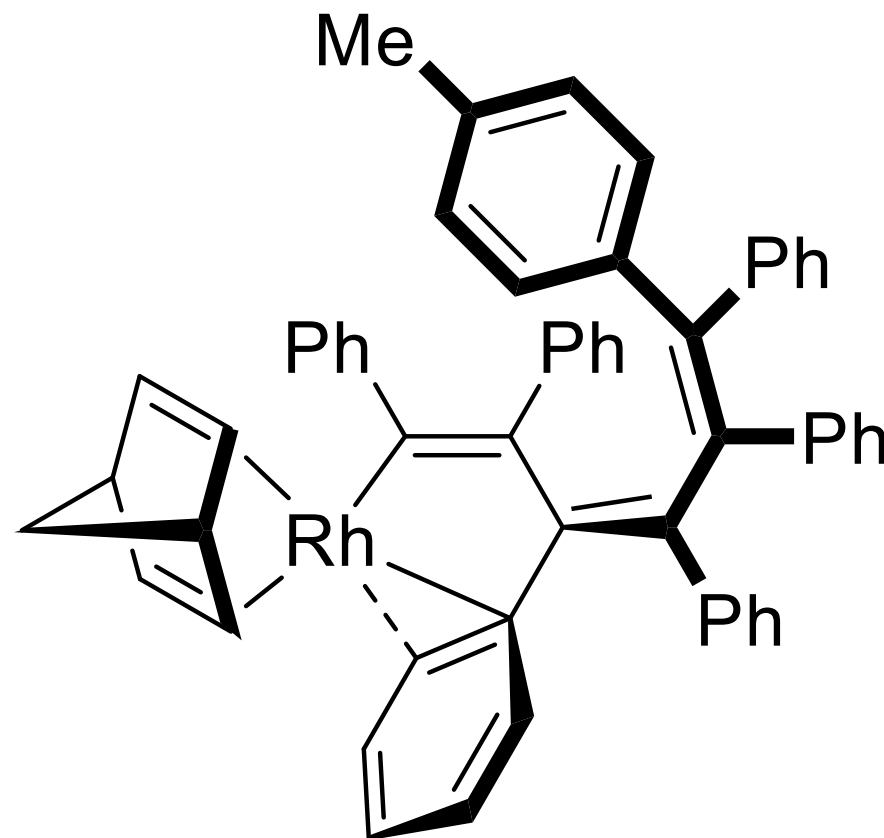
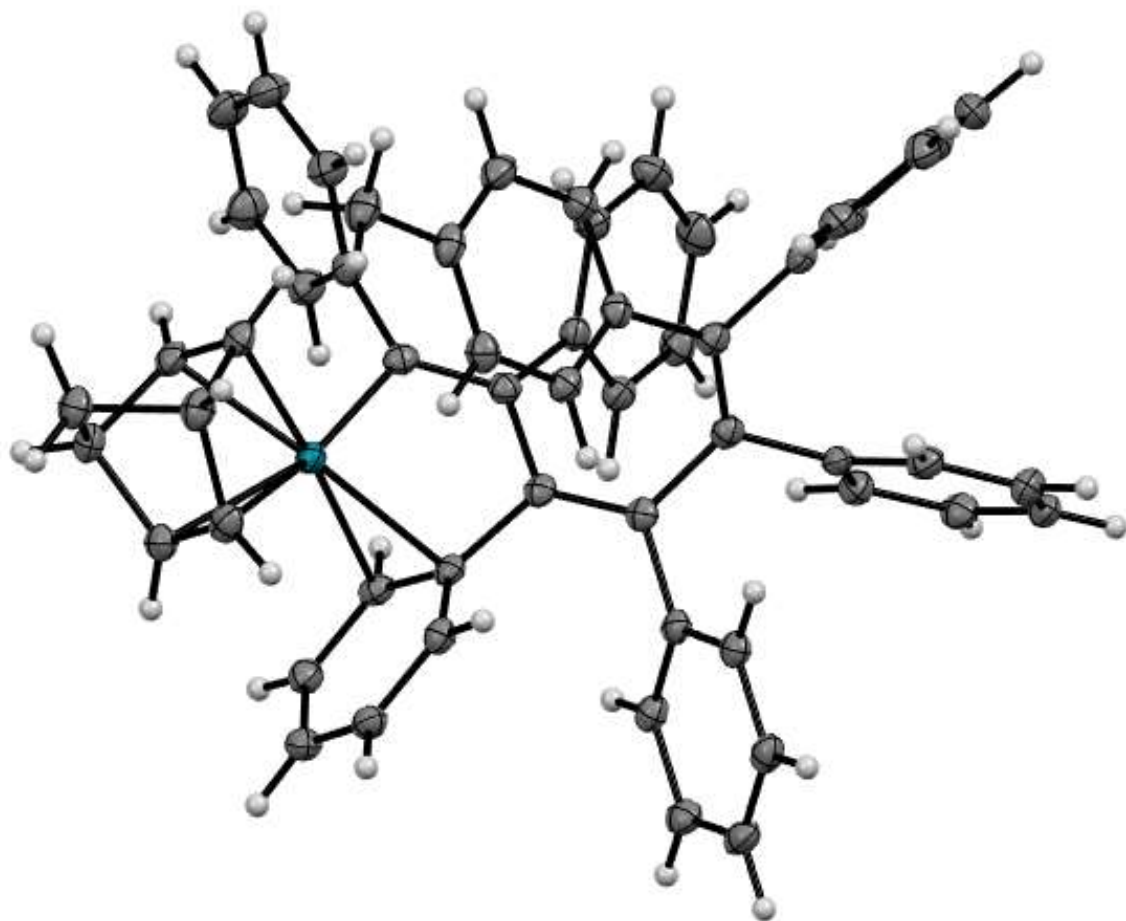
分子量 ( $M_n$ ) がより大きく、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) がより狭いポリマーが高収率で得られた

# 脂肪族アセチレンの精密重合



開発した触媒を用いることで、フェニルアセチレン類よりも重合の制御が困難な脂肪族アセチレンでも精密重合を達成可能

# 単離触媒のX線結晶構造



剛直ならせん構造に基づくキラリティを持つ



キラルHPLCで分離可能

一方向巻きのならせん構造を持つポリマー合成に応用できる可能性



# 置換ポリアセチレンの製造方法の比較

	用時調製法	新規重合触媒	既存の重合触媒
分子量分布	1.07以下	1.07以下	1.05～1.10
開始剤効率	70%以上	ほぼ100%	70%以下
導入可能な末端の官能基	任意(2種類の末端基構造)	任意	困難(R = CPh = CPh <sub>2</sub> )または不可(R = H)
リビング重合	簡易(末端基導入) / 配位子(PPh <sub>3</sub> )の添加は1当量	簡易(操作) / 配位子(PPh <sub>3</sub> )の添加は1当量	簡易 / 過剰量の配位子(PPh <sub>3</sub> またはDAMP)の添加要
重合触媒の合成	必要時に容易に調製できる	簡易	禁水試薬の有機リチウム試薬が必要
触媒の保存性		空気中で安定	空気中で安定

必要・状況に応じて使い分けることができる

## 想定される用途

本技術によりポリフェニルアセチレンの機能を最大限に引き出すことが可能になり、例えば、以下のような材料への応用が想定される。

- ・円偏光発光材料→3Dディスプレイなど
- ・キラル固定相→医薬品製造の低コスト化など
- ・超撥水コーティング材→汚れ防止剤

# 実用化に向けた課題

- 現在、種々の特殊構造ポリマーや高分子ブラシを開発済み。しかし、詳細な物性の評価が未実施である。
- ポリフェニルアセチレン類の安定性の低さをどのように改良するかが課題である。
- ロジウム触媒の価格が高価であるので、代替金属の探索が望まれる。

# 企業への期待

- 作成した高分子材料の物性評価を実施可能な企業との共同研究を希望。
- ポリフェニルアセチレン類を用いた材料開発を過去に検討していた・現在検討中の企業にサンプル提供が可能。
- リビング重合触媒の商品化。

# 本技術に関する知的財産権ー1

発明の名称：末端に置換基を有する立体規則性置換ポリアセチレンの製造方法

出願番号：特願2020-002985号

出願人：金沢大学

発明者：前田勝浩、谷口剛史、西村達也、  
吉田琢海

# 本技術に関する知的財産権ー2

発明の名称：置換ポリアセチレン類の製造に使用するための新規精密重合触媒

出願番号：特願2021-104053

出願人：金沢大学

発明者：前田勝浩、谷口剛史、西村達也、坂本栞、伊藤幸祐

# お問い合わせ先

金沢大学 ティ・エル・オー

TEL 076-264-6115

FAX 076-234-4018

e-mail [info@kutlo.co.jp](mailto:info@kutlo.co.jp)