

「超空間制御に基づく高度な特性を有する革新的機能素材等の創製」  
平成27年度採択研究代表者

H27 年度  
実績報告書

高田 十志和

東京工業大学 大学院理工学研究科  
教授

緩やかな束縛反応場を活用する高分子の連続改変系の構築と革新的機能化

## § 1. 研究実施体制

### (1) 「高田」グループ

- ① 研究代表者: 高田 十志和 (東京工業大学 大学院理工学研究科、教授)
- ② 研究項目
  - ・マクロサイクル触媒の合成と貫通特性評価
  - ・マクロサイクル触媒活性評価
  - ・サイズ可変型触媒の設計
  - ・固相系修飾・変換反応のための表面基質導入剤の合成
  - ・PdMC を用いた高分子の部分的構造変換

### (2) 「川内」グループ

- ① 主たる共同研究者: 川内 進 (東京工業大学 大学院理工学研究科、准教授)
- ② 研究項目
  - ・マクロサイクル触媒の量子化学計算
  - ・マクロサイクル触媒の MD 計算

## § 2. 研究実施の概要

高分子の完全改変・修飾は極めて困難である。しかし、高分子が環状触媒の空孔を貫通することで高度な構造改変が達成され、従来の高分子反応や重合反応では合成できない新規高分子や有用な高機能高分子が創成できる。本研究では環状触媒を用いた高分子改変の新しい基盤技術・コンセプトを創出し、学術と産業に大きなインパクトを与えることを目指し、この目的達成のために、合成と評価・統括を担当する高田グループ(研究代表者)と計算化学による反応のメカニズムなどのシミュレーションを担当する川内グループ(主な共同研究者)が連携して27年度は以下の3つの課題に取り組んだ。

### 1) 高分子を包接可能な環状触媒の合成

これまでにピンサー型マクロサイクル Pd 触媒がロタキサン構造を経由し、軸上のアリルウレタン部位のヒドロアミノ化反応を触媒することが明らかにされている。このピンサー型マクロサイクル Pd 触媒を基本骨格として、「配位子の構造」、「マクロサイクルのサイズ」や「リンカー部位の構造」が異なる幾つかのピンサー型マクロサイクル Pd 触媒を合成し、その触媒能を評価したところ、いずれの触媒においても反応速度に違いが生じることがわかった。これらの知見に基づいて基質上の環状触媒の移動性と反応速度の関連を見出すことは、高分子の連続的な高度な構造改変を志向した環状触媒を設計する上で重要である。本系において環状触媒の移動性と反応性はその内孔サイズに大きく依存するとされている。そこでその内孔サイズを基質の大きさに応じて自在に変化できる内孔サイズ可変型環状触媒の設計とその運動性に関するシミュレーションも行った。また、Pd 以外に Ru 錯体の合成についても検討した。

### 2) 高分子ニトリル-*N*-オキシド修飾剤の合成法の確立

マクロサイクル触媒を用いた固相系修飾・変換反応による表面改質の検討に向けて、無触媒で反応点をもつポリマー鎖を表面上に導入するため、無触媒クリック反応剤として近年開発されたニトリル-*N*-オキシド基をもつ高分子修飾剤を合成した。ニトリル-*N*-オキシド基は種々の不飽和結合と反応し、安定な C-C 結合を構築しながらポリマー鎖を導入できるため、表面改質検討に適している。今年度はビニルポリマー型高分子修飾剤や、高分子末端に簡便にニトリル-*N*-オキシド基を導入するニトリル-*N*-オキシド化剤を開発した。

### 3) マクロサイクル触媒の動的触媒能シミュレーションに向けた計算手法の開発

マクロサイクル触媒の内孔サイズや構造の運動性、触媒挙動のシミュレーションに向けて、いくつかの計算手法をマクロサイクル触媒や非環状触媒などをモデル分子に用いて検討した。まだ予備的なパラメータを用いての検討段階ながら、マクロサイクル触媒の運動性のタイムスケールを大まかに見積もることができた。しかし、触媒全体を評価する方法には至らず、量子力学的 MD の必要性を改めて認識した。

代表的な原著論文

なし