

「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

H28 年度  
実績報告書

高田 十志和

東京工業大学物質理工学院  
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 (東京工業大学物質理工学院、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 (東京工業大学物質理工学院、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

### (3) 「山西」グループ

① 主たる共同研究者: 山西 昇 (帝人株式会社樹脂事業本部開発・技術生産統轄部、部長)

② 研究項目

- ・汎用高分子・樹脂の機能化と物性評価
- ・汎用高分子・樹脂の機能化後の物性シミュレーション

## § 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、鎖状の高分子が触媒サイトをもつマクロサイクル分子(マクロサイクル触媒)の内孔を貫通することで、触媒と高分子上の反応点が緩やかに束縛され、効率良く反応が進行することで高度な構造改変が達成される。こうした反応場の効果を活用すれば、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。本研究ではマクロサイクル分子内孔に触媒部位を導入したマクロサイクル触媒を用い、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す。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)、さらに汎用高分子の改質を担当する山西グループ(主な共同研究者)により連携し、28年度は触媒開発を中心に研究を行った。

- 1) 高分子を包接可能な高活性マクロサイクル触媒の開発
  - ・新規マクロサイクル配位子の合成
  - ・新規遷移金属含有マクロサイクル触媒の合成と構造決定 (Pd, Ru)
- 2) 高分子鎖への反応点導入方法の開発: 無触媒で不飽和結合と反応する脂肪族ニトリル-*N*-オキシド化反応剤の簡便合成法の確立
  - ・速度論的に安定化した脂肪族ニトリル-*N*-オキシドの合成法の確立
  - ・高分子ニトリル-*N*-オキシドの合成と安定性および反応性の検証
- 3) 高分子とマクロサイクル触媒の包接錯体の特性解析を指向した高分子ロタキサンの合成
  - ・マクロサイクル触媒の高分子鎖移動モデルとしての高分子ロタキサンの合成
  - ・マクロサイクルに包接された高分子の物性検討
- 4) 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
  - ・内孔のサイズを調節可能なマクロサイクル触媒の分子動力学シミュレーションの検討
  - ・高分子ロタキサンにおけるマクロサイクルの運動についての分子動力学シミュレーションの検討
  - ・マクロサイクル触媒と非マクロサイクル触媒の構造比較と分子軌道の量子化学的解明

代表的な原著論文

Kinetically Stabilized Aliphatic Nitrile *N*-Oxides as Click Agents: Synthesis, Structure, and Reactivity, T. Tsutsuba, H. Sogawa, S. Kuwata, T. Takata, *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 315–318.