

「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

H29 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

- ・マクロサイクルの合成と触媒特性評価
- ・マクロサイクル触媒を用いた高分子修飾反応
反応探索と速度論的解析によるマクロサイクル触媒効果の検証
- ・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導入剤の合成
- ・汎用高分子の直接修飾反応の開発

(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反応のシミュレーション
- ・高分子上におけるマクロサイクルの移動シミュレーション

(3)「弘中」グループ

① 主たる共同研究者:弘中 克彦 (帝人(株)樹脂事業本部開発・技術生産統括部 部長)

② 研究項目

- ・ポリカーボネートの物性評価
- ・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、29年度はマクロサイクル触媒を用いた高分子修飾反応におけるマクロサイクル効果と汎用高分子の直截的修飾反応の検討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 NCN マクロサイクル配位子を有する白金錯体の合成と触媒活性検討

2) マクロサイクル触媒を用いた高分子の高効率変換・修飾反応

- ・マクロサイクル触媒による高分子の修飾反応におけるマクロサイクル触媒の構造効果の検討
- ・マクロサイクル触媒による高分子の修飾反応における、分子量効果の検討

3) サイズ可変型触媒の合成に向けた、サイズ可変型配位子の合成

- ・Handcuff 型ロタキサンの合成と内孔サイズ変換法の検討
- ・高分子量マクロサイクルの新規合成法の開発

4) 汎用高分子の触媒的修飾反応

- ・パラジウム触媒を用いたポリカーボネートのアリアル化反応の検討

5) 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
- ・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

- 1) Daisuke Aoki, Gouta Aibara, Satoshi Uchida, Toshikazu Takata, A Rational Entry to Cyclic Polymers via Selective Cyclization by Self-Assembly and Topology Transformation of Linear Polymers, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 6791–6794.