

戦略的創造研究推進事業 CREST  
研究領域「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」  
研究課題「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」

## 研究終了報告書

研究期間 2015年 10月～2021年 3月  
(新型コロナウイルス感染症の影響を受け2021年9月まで延長)

研究代表者：高田 十志和  
(広島大学大学院先進理工系科学研究科、特任教授)

## § 1 研究実施の概要

### (1) 実施概要

機能性高分子の材料開発において、モノマーの設計と重合制御が合成研究の中心課題として研究されてきた。一方、高分子を基質として修飾・改変して多様な高分子に変換する高分子反応による合成は、高分子の反応性の低さ故に、架橋や表面修飾といった部分修飾に限られ、高分子を完全改変・修飾することは極めて困難であった。CREST の本領域へ応募するにあたり、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とを見出した。この結果を受け、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と考えるに至った。CREST 研究では、マクロサイクル触媒を用いた新しい高分子反応による革新的な高分子改変法を提案し、汎用高分子に応用することを目指した。課題達成に向け、触媒反応設計や合成および研究の統括を担う高田グループと反応のシミュレーションを担う川内グループでそれぞれ研究を開始した。また、汎用高分子材料への展開に向けて、2 年目からは山西グループ(帝人)も加えた3グループで連携して研究を行ってきた。

高田グループでは、マクロサイクル触媒が高分子反応において、貫通構造を形成するために反応加速が起こるといふ仮説の検証に向けて、マクロサイクル触媒のバリエーションの拡張を行った。新規マクロサイクル触媒を用いた高分子反応の検討を行ったところ、分子量の大きい高分子基質ほど早く反応が完結する結果を得た。これは分子内・分子間の反応に関わらず、マクロサイクル触媒を用いた高分子反応に特徴的な挙動であることを明らかにした。このような挙動を示す理由についても、種々の実験から検証を行った結果、マクロサイクル触媒はその内孔に高分子基質を包接することで、高分子反応における負の高分子効果を克服しているという機構が強く支持された。一方、汎用高分子の修飾反応については、弘中グループ(帝人)と共同で非マクロサイクル触媒によるポリカーボネートの C-H 活性化反応を利用した直接アリール化を達成した。主鎖骨格の C-H を直接活性化する触媒反応を用いたことで、重合では合成が難しい骨格を有するポリカーボネートが得られることを示した。

川内チームでは、マクロサイクル触媒が高分子鎖を移動しながら反応する高分子反応において、反応と移動が連動する反応系であることを表現するために、量子化学計算と分子動力学計算をハイブリッド化したシミュレーション法の開発を目指して研究を行った。高分子基質をマクロサイクル触媒が包接したロタキサン型中間体を仮定し、分子動力学計算によって、高分子基質中の未反応と反応後のユニットが混在する場合に、マクロサイクルは未反応点付近に移動する方がよりエネルギー的にも安定になることがわかった。また、量子化学計算を用いた Pd によるアリルウレタンの分子内ヒドロアミノ化の反応機構探索の結果からも、反応前と後で Pd の

配位する位置が異なる経路が導き出されており、マクロサイクル触媒の高分子中の反応と移動が連動して起こっていることをシミュレーションすることに成功した。

新型コロナウイルス感染症の影響を受け6ヶ月間研究期間を延長し、ポリカーボネートのC-H活性化反応を利用した直接アリール化により得られるポリマーの構造について、熱分解GC/MS分析およびモデル反応を行って精査した。またアリール化したポリカーボネートの屈折率測定および熱物性測定を実施した。さらに、固相系高効率変換修飾反応の開発のための触媒合成と高分子の連続変換系の条件検討を実施した。

## (2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1. Koji Yamamoto, Kazuki Higuchi, Masahiro Ogawa, Hiromitsu Sogawa, Shigeki Kuwata, Yoshihiro Hayashi, Susumu Kawauchi, Toshikazu Takata, Macrocyclic Metal Complexes Bearing Rigid Polyaromatic Ligands: Synthesis and Catalytic Activity, *Chem. Asia. J.* **2020**, *15*, 356-359.

概要:

NCN ピンサー型配位子を含むマクロサイクルの Pt 錯体(PtMC)に関する合成・構造解析およびアセチレンのヒドロシリル化反応における触媒作用について述べた論文であり、PtMC を触媒とする高分子のヒドロシリル化反応への応用の基盤となる成果について報告した。

2. 河田 悠太, 林 慶浩, 高田 十志和, 川内 進, Pd 触媒を用いたアリルウレタンの分子内ヒドロアミノ化反応機構の理論的説明, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **2019**, *18*, 166-168.

概要:

Pd 触媒によるアリルウレタンのヒドロアミノ化反応について、量子化学計算によって反応経路の探索を行い、塩基によるウレタンの NH の脱プロトン化反応から反応が始まり、Pd 触媒が基質中の配位サイトとなるピリジン窒素上から、分子内環化反応の過程で Pd が二重結合の  $sp^2$  炭素上へ移動して行く経路が見つかった。このことから Pd マクロサイクル触媒を用いたポリ(アリルウレタン)の連続的ヒドロアミノ化反応においてもマクロサイクルの移動を経て、反応点の変換が起こっていることを示した。

<科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

1. 汎用高分子の改質

(弘中 克彦、高田 十志和、塚本 匡、改質高分子の製造方法、特願2019-074697)

概要:

ビスフェノール A 骨格含有ポリカーボネートに対してパラジウム触媒とジアリールヨードニウム塩を用いて主鎖中の芳香環を直接アリール化する高分子修飾反応に

ついて、改質高分子の製造方法としてまとめた。かさ高い置換基を有するモノマーを用いた重合によって同様の構造を持つポリカーボネートを合成しようとする、立体障害による反応性の低下によって十分な高分子量体が得られない。しかし直接、高分子主鎖中の極性基の隣接位のC-Hを活性化する反応を高分子反応として最適化することで、重合では合成できないような骨格を有する高分子の合成に成功した。

## 2. ラジカル共重合の理論的意義付け

(論文投稿中)

概要:

2種のビニルモノマー間のラジカル共重合で生成するポリマーの構造予測に用いられているQ値とe値は実験的に求められる経験値であるが、これらの値の理論的意義づけについては未だに解が見出されていない。本論文では量子化学計算によって、Q-e値の理論的意義付けを目指し、31種のモノマーおよびラジカル末端モデルに対して、量子化学計算を行ってQ値とe値の関係について調べた結果、理論的に説明できることを明らかにした。

## 3. ニトリルオキsidを用いる高分子の修飾・機能化

(*Polym. J.*, **52**[9], 1165-1171 (2020) など)

概要:

ニトリルオキsidは無触媒、無溶媒条件でC=Cなどの不飽和結合と環化付加反応をするため、不飽和結合含有高分子の非常に有力な修飾剤として実用的な観点から注目されている。本研究では、イソプレンへのペプチド鎖の導入によりペプチドドメインを形成させ、力学物性が向上することを明らかにした。天然ゴムが同様の構造を持つポリイソプレンに比べて高い物性を示す理由の一つが開始末端にあるタンパクの存在であると言われていることから、こうした修飾が適切に行えれば、天然ゴムに匹敵する材料の合成や、天然ゴムさらなる強靱化が達成できる可能性がある。

<代表的な論文> (CRESTの成果として代表的な論文を3報以内で記載して下さい。)

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.

概要:

相互貫通型ロタキサン二量体とロタキサンスイッチを用いて環状一線状高分子トポロジー変換とそれによる高分子量の環状ポリマーの大量合成を行った研究である。これは、サイズ可変型環状触媒におけるスイッチ機能の導入を可能にした研究であり、これにより類例のない環サイズスイッチ型マクロサイクル触媒の開発が可能となった。

2. 河田 悠太, 林 慶浩, 高田 十志和, 川内 進, Pd 触媒を用いたアリルウレタンの分子内ヒドロアミノ化反応機構の理論的解明, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **2019**, *18*, 166–168.

概要:

本研究の基盤であるPd触媒を用いたアリルウレタンの分子内ヒドロアミノ化反応の機構については実験的傍証が非常に多く集められたが、決定的な結果は得られていなかった。そこで、理論的に機構を決定することを目的として種々検討を行い、反応機構は、ウレタン窒素のプロトン引き抜きに続くPdの移動、そして環化というプロセスをへる機構であることを理論的に解明した。

3. Ayumi Kawasaki, Kazuki Higuchi, Shun-ya Mizuno, Hikaru Iwasaki, Masaki Nagashima, Takuma Hirose, Masahiro Ogawa, Yasuhito Koyama, Hiromitsu Sogawa, Kazuko Nakazono, Koji Yamamoto, Yoshihiro Hayahshi, Susumu Kawauchi, Shigeki Kuwata, Toshikazu Takata, Higher Molecular Weight Polymer Reacts to Complete Faster: Effective Polymer Reaction Catalyzed by Metal Macrocycle, submitted.

概要:

本研究の中心課題についてまとめた論文で、Pdマクロサイクル錯体を用いた分子内ヒドロアミノ化、Ptマクロサイクル錯体を用いた分子間ヒドロシリル化反応が功利的に進行し、負の高分子効果を超えるものであること、そして最も特徴的な、高分子量体がより速く反応することを、多様な実験的証拠を基盤に証明したものである。

## § 2 研究実施体制

### (1) 研究チームの体制について

#### ① 「高田」グループ

研究代表者: 高田 十志和 (広島大学大学院先進理工系科学研究科 特任教授)

研究項目

- ・触媒設計・合成、反応検討
- ・構造解析
- ・高分子物性評価

#### ② 「川内」グループ (平成 31 年度から高田グループに統合)

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)

研究項目

- ・触媒構造シミュレーション
- ・反応機構解析

#### ③ 「伊藤」グループ

主たる共同研究者: 伊藤 英和 (帝人株式会社 樹脂事業本部 開発・技術生産統轄部 部門長)

研究項目

- ・汎用高分子の高分子修飾反応の開発
- ・物性シミュレーション・評価

#### ④ 「中菌」グループ

主たる共同研究者: 中菌 和子 (東京工業大学物質理工学院 准教授)

研究項目

- ・汎用高分子の高分子修飾反応の開発
- ・固相系高効率変換・修飾反応の開発

### (2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

チーム内では高田グループには、合成や構造解析に関しては、富山大学の井上将彦教授、表面へのマクロサイクル触媒の固定に関しては、信州大学の鈴木大介准教授と、チーム外では、マクロサイクル触媒の X 線結晶構造解析を東京工業大学の桑田繁樹准教授に協力を依頼した。また、東京工業大学の富田育義教授には、高分子反応の専門家として、反応条件の設計や新しい高分子反応開発に協力していただいた。

また、川内グループでは、量子化学的 MD 計算法の確立にむけて、学内の計算の専門家として、MD 計算の専門家である古屋秀峰准教授、タンパクなどの巨大分子の計算の専門家である渡邊寿雄准教授と協力して進めた。