

報告番号	※甲	第	号
------	----	---	---

## 主論文の要旨

論文題目	Theoretical Study on Microscopic Processes in Catalytic Polymerization Reactions (触媒重合反応における微視的過程の理論的研究)
氏名	松本 健太郎

## 論文内容の要旨

本学位論文において、申請者は、触媒重合反応の微視的過程を理論的に解明することに主眼をおいて研究を展開している。具体的には、触媒重合反応過程を構成する活性化段階と開始・成長段階の微視的機構を解明し、さらに、それらの結果から仮定した詳細な反応機構に基づいて、重合反応過程の全原子シミュレーションを実現した。そのために、量子力学 (Quantum Mechanics, QM) 法や分子動力学 (Molecular Dynamics, MD) 法に加え、多数の素反応からなる複合化学反応系を取り扱う Red Moon (RM) 法などの計算化学的手法を総合的に用いた。本論文は、序論、本論 (第一部、第二部) および結論で構成されている。

序論では、まず、材料としての高分子の利点と、その具体的な応用例を挙げ、高分子が現代社会に必要不可欠であることを述べた。続いて、高分子合成における触媒の重要性を記述した後、本論文においては、触媒を大きく金属と非金属の二種類に分類した。次に、既存の実験的手法と理論的手法の適用範囲を概観し、触媒重合反応をより一層理解するためには、触媒重合反応過程を構成する個々の段階だけでなく、その過程全体を取り扱う研究手法が必要であることを述べた。以上より、計算化学的手法を用いて個々の段階の詳細な機構を明らかにするとともに、それらの機構に基づいて、重合反応過程の全原子シミュレーションを実現することを、本論文の主題とした。

第一部では、金属触媒による触媒重合反応を対象とした。特に、近年、異種触媒間での高分子鎖の交換を伴う可逆的連鎖移動重合反応 (Chain Shuttling Polymerization, CSP) に応用される (pyridylamido)Hf(IV) 錯体に着目して研究を行った。具体的には、その活性化段階および開始・成長段階の機構を解明し、それらの結果に基づいた反応機構をもとに、重合反応過程の全原子シミュレーションを試みた。特に、将来的な CSP への応用を目指して、ZnEt<sub>2</sub> を介した同種触媒間での高分子鎖交換を伴う配位連鎖移動重合 (Coordinative Chain Transfer Polymerization, CCTP) を対象とした。

第一部の第一章では、まず、(pyridylamido)Hf(IV) 錯体の活性化段階の解析を試みた。そのために、QM 法の計算結果に基づき、触媒のイオン対活性種の全原子モデル

を開発した。次に、MD 法およびレプリカ交換 MD 法を用いて、触媒と単量体、溶媒からなるモデル系の分子シミュレーションを実行した。その結果、活性化段階において、カチオン上の活性点への単量体の配位と協同的に活性点から対アニオンが解離するという、協同的活性点解放 (Associative Active Site Opening, AASO) 機構を見出した。さらに、この AASO 機構を詳細に解析することで、対アニオンのメチル基の有無が触媒活性に影響を与えるという実験事実に対し、原子レベルでの理論的解釈を与えた。

第一部の第二章では、同触媒の開始・成長段階の反応機構の解析を試みた。特に、先行研究との比較検討を目的に、同触媒のイオン対活性種による立体選択的重合反応に着目した。まず、MD 法によってイオン対活性種の様々な構造を探索し、それらの構造をもとに、QM 法によって反応機構を詳細に解析した。その結果、本触媒のイオン対活性種では、対アニオンが中心金属の配位構造に及ぼす影響が、開始・成長段階の遷移状態において重要であることを明らかにした。さらに、ここで得た知見をもとに、より高い立体選択性を実現する重合反応実験を提案した。

第一部の第三章では、第一部の第一章および第二章の結果に基づき、RM 法を応用することによって、本触媒を用いた CCTP の重合反応過程の全原子シミュレーションを試みた。具体的には、まず、これまでに得た開始・成長段階の研究結果に加え、本章で得た QM 計算結果に基づき、CCTP の詳細な反応機構を仮定した。この反応機構をもとに RM 法を応用することによって、重合反応過程の全原子シミュレーションに成功した。さらに、このシミュレーション結果を統計的に処理することで、巨視的観測量である数平均分子量 ( $M_n$ )、重量平均分子量 ( $M_w$ ) およびモル質量分散度 ( $D_M$ ) の時間発展を計算し、反応速度論に基づく巨視的シミュレーションによる計算結果と比較した。その結果、全原子シミュレーションは、連鎖移動反応の頻度を過小評価するものの、巨視的シミュレーションとは矛盾しないことがわかった。以上のことから、本章では、CCTP の重合反応過程の全原子シミュレーションを実現するとともに、その結果を巨視的物理量へと結びつけることができた結論付けた。

第二部では、第一部において得た重合反応シミュレーションに関する知見をもとに、非金属触媒による重合反応過程の微視的理解を目指した。具体的には、有機分子を触媒として無溶媒かつ温和な条件下で進行することから、近年、環境面において注目を集めている、 $\beta$ -シクロデキストリン ( $\beta$ -CD) を触媒とした  $\delta$ -バレロラクトン ( $\delta$ -VL) の開環重合反応に着目した。

第二部の第一章では、 $\beta$ -CD による開環重合反応過程の解明に向けた第一歩として、その開始段階の解析を試みた。そのために、まず、 $\delta$ -VL 溶媒中における  $\beta$ -CD の MD シミュレーションを実行した。次に、既存の実験研究に基づき (1)  $\beta$ -CD による  $\delta$ -VL の包摂、(2)  $\beta$ -CD と  $\delta$ -VL の間の水素結合形成、(3)  $\beta$ -CD の OH 基による  $\delta$ -VL への求核攻撃、の三つの条件を用いて、開始段階の反応候補となり得る複合体構造を定義した。続いて、三つの条件を同時に満たす構造をシミュレーション結果から探索した。その結果、単分子の  $\beta$ -CD が関与する複合体構造は、 $\beta$ -CD の構造が大きく歪むため、形成頻度が低いが、複数の  $\beta$ -CD が関与する複合体構造は、 $\beta$ -CD の構造歪みが必ずしも必要でないため、より高頻度で形成されることがわかった。この結果から、複数の  $\beta$ -シクロデキストリンが開始反応に関わることで、重合反応が効率よく進行していることを予想した。

このように、本論文での一連の研究を通じて申請者は、活性化段階における対アニオンの解離過程、開始・成長段階の反応機構に対アニオンが及ぼす影響や多数の触媒分子が関与する重要性といった、触媒重合反応を構成する個々の段階の詳細を明らかにした。さら

に、それらの結果に基づいて、触媒重合反応過程の全原子シミュレーションを実現し、巨視的物理量の時間発展を再現することに成功した。これらの研究を通じて実現した重合反応過程の全原子シミュレーションを応用すれば、今後、期待する高分子の合成に最適な触媒の立体構造の設計指針や、圧力、温度、反応物濃度といった反応条件の設定指針を、理論的観点から合理的に提供することが可能となり、触媒重合反応の手法の発展に大きく貢献できると期待される。