

報告番号	※甲	第	号
------	----	---	---

主 論 文 の 要 旨

論文題目 Theoretical Study on Tacticity Control in Propagation Process of Radical Polymerization
(ラジカル重合の成長過程における立体構造制御に関する理論的研究)

氏 名 饒 子 禎

論 文 内 容 の 要 旨

本学位論文において、申請者は、ラジカル重合反応の微視的過程を理論的に解明することに着目して研究を展開している。具体的には、ラジカル重合反応の成長段階の微視的機構を解明し、全原子シミュレーションを実行し、立体規則性を再現する上で予測法を提案した。そのために、量子力学 (Quantum Mechanics, QM)法に基づいた多配座解析法と複合化学反応系に対するシミュレーション法の Red Moon (RM) 法を総合的に用いた。さらに、分子動力学 (Molecular Dynamics, MD) 法を用いて、多孔質材料の拘束空間が立体規則性に与える影響を理論的に解釈した。本論文は、序論、本論（第一部、第二部）及び結論で構成されている。

序論では、高分子材料の特徴から、我々の日常生活に必要な不可欠の理由を述べた。続いて、高分子の重合法の中に最も使用されているラジカル重合反応を紹介した。特に、ラジカル重合反応過程を構成する段階から、ラジカル重合において一次構造制御の難しさを述べた。次に、ラジカル重合の精密重合を実現するため、実験上と計算上の努力と各方法のリミットを記述した。以上より、精密重合において一次構造として重要な立体規則性を対象とし、重合温度、または多孔質材料の細孔による拘束効果が高分子立体規則性に与える影響を解明するとともに、その知見に基づき、立体構造制御を実現するための重合反応系設計に理論的な観点を提出することを、本論文の主題とした。

第一部では、バルク相におけるラジカル重合反応を対象とした。高分子の側鎖により、重合温度が成長した高分子鎖の立体規則性に与える影響が異なるという実験的事実に着目し、QM 法及び RM 法を用いて異なる塊状重合系における反応温度の影響を解析した。具体的に、脂肪族化合物の一種であるポリメタクリル酸メチル樹脂 (Poly(methyl methacrylate) (PMMA))と芳香族化合物の一種であるポリスチレン (Polystyrene (PSt))を研究対象として、側鎖の相互作用の視点から、成長種の末端の配座分布と温度の関係を解明した。

第一部の第一章では、側鎖にエステル基を有することが特徴的な PMMA の成長反応を解析した。まず、MMA (methyl methacrylate) の二量体から三量体まで成長す

る反応モデルを開発した。多配座解析により、成長反応の反応経路を全面的に考察し、最適化したメソとラセモ付加の遷移配座の安定性を議論した。次に、RM法を用いて、異なる温度において成長反応のシミュレーションを実行した。さらに、メソとラセモ付加の反応確率が決められる要因を微視的に解明した。その結果、MMAの成長過程の全原子シミュレーションが実現できた。モノマーは成長種の末端との水素結合相互作用により安定化され、成長過程の反応障壁の低下とつながっていることがわかった。全体として、メソ付加の遷移構造よりラセモ付加の方は安定となる。特別に、最安定な擬ラセモ遷移構造は擬メソ遷移構造に比べ、側鎖間の低い立体反発により 0.784 kcal/mol の活性化障壁が減少する。反応障壁の視点で、ラセモ付加はメソ付加より有利であるものの、メソ付加の遷移構造のボルツマン分布による予測したメソ付加の反応確率は高分子鎖の立体規則性をやや過大評価した。その過大評価は RM 計算に考慮したメソとラセモ付加の反応経路の異なる出現頻度の補正により実験と一致した。

第一部の第二章では、異なる種類の側鎖を持つ高分子のラジカル重合との比較検討を目的に、芳香族化合物の PSt の成長反応を解析した。まず、スチレンの二量体から三量体まで成長する反応モデルを開発した。計算の精度を上げるため、二面角の回転障壁と成長反応の活性化エネルギーの競合作用を考慮した上、反応経路を考察した。次に、RM法を用いて、立体規則性と広い範囲の温度との関係を予測した。更に、原子レベルで温度が PMMA と PSt の立体規則性に与える影響の程度の差を理論的に解釈した。その結果、広い範囲の温度の重合実験で報告された弱い依存性を成長反応の全原子シミュレーションにより再現した。分子の低極性と少ない立体障害のみならず、成長種末端とモノマーのフェニル基間の π - π 相互作用にも立体配座の安定性に寄与することが示された。全体的に、ラセモ付加の遷移構造はメソ付加の方より安定するものの、反応障壁の差は MMA のほどではなかった。温度依存性を解析結果、成長過程の反応障壁における温度効果はボルツマン分布による見積もった一方、各反応経路の出現頻度は温度の上昇により線形で変化している。重合温度がその二要因に施す影響は PMMA より緩やかなため、PMMA より弱い温度依存性が示された。以上のことから、異なる種類の高分子のラジカル重合をモデル化し、温度と立体規則性の関係を表す数式を提案した。

第二部では、金属有機構造体 (Metal Organic Framework, MOF) の細孔内におけるラジカル重合反応を対象とした。近年、MOF のナノ細孔をラジカル重合反応場として用いることで、高分子鎖の一次構造制御が可能になると報告された。同じの一次元チャンネルを有する多孔性金属錯体 $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{ted})]_n$ (bdc=1,4-Benzenedicarboxylate, ted=triethylenediamine) の細孔内行った重合反応において、PMMA のメソ比は明らかに増えた一方、PSt のメソ比はわずかに増えるようだ。その実験結果に基づき、その MOF が MMA と St に対する拘束作用に着目し、立体規則性に施す影響の微視的理解を目指した。

第二部の第一章では、MOF 細孔内重合体ラジカルとモノマーの挙動を解析した。まず、ナノ細孔内高分子鎖の成長環境を再現するため、 $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{ted})]_n$ の細孔中に異なる立体規則性を持つ MMA または St 五量体ラジカルとモノマーをモデル化した。対照群としてバルク相における MMA または St 五量体ラジカルの成長ボックスも用意した。次に、MOF 細孔内とバルクの成長系に対して長時間の古典 MD 計算を実行し、重合体ラジカルとモノマーの拡散運動と分子配向を考察した。更に、分子

の動的特徴から、MOFの拘束空間が反応経路の出現頻度に与える影響を議論した。この結果から、MMAモノマーはMOFの全方向に通常拡散している一方、Stモノマーは一次元のチャンネル方向のみ並進運動でき、異常拡散の特性を示された。さらに、細孔内のStもMMAも異方性が示されることが確認した。MMAのラジカル種末端とモノマーの配座分布を調べた結果、メソ末端にメソ付加が起こる確率が大幅に増加し、ラセモ末端の場合はわずかに増加し、その末端配座分布変化により最終的にメソ比が増える原因は明らかにした。一方で、Stはより強い拘束作用を受けるため、立体規則性の解析には初期段階の構造考察が求められている。ラジカル末端の立体配置に応じて、メソ付加もラセモ付加もどちらも促進される可能性があるため、最終の立体規則性に与える影響は相殺すると推測される。以上のことから、モノマーと細孔壁の相互作用はモノマーの拡散運動と分子配置に影響し、最終的に立体規則性の変化に反映されることがわかった。細孔内重合において開始反応と成長反応の初期段階の解析は重要であることを認識した。

このように、本論文での一連の研究を通じて申請者は、ラジカル重合反応の成長過程における立体構造制御の機構を理論的に解釈した。第一部では前例のない成長過程の全原子シミュレーションを成功した。その結果に基づき、異なる温度におけるメソ付加とラセモ付加の反応確率を成長過程の反応障壁と反応経路の出現頻度から見積もる方法を提案した。第二部では、モノマーの拡散運動と分子配置からモノマーと細孔壁の相互作用を理解し、出現頻度に与える影響を解明した。重合した高分子の立体規則性はナノ細孔の拘束効果と強く繋がるという知見を得た。これらの研究を通じて、立体構造制御を目的とする精密重合反応系の設計指針を理論的観点の提供が可能となり、将来的に高効率の立体構造制御の重合系の開発と解析に大きく貢献できると期待される。