

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第	号
------	-------	---

氏 名 松本 健太郎

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)

論文審査担当者

主 査	名古屋大学教授	長岡 正隆
委員	名古屋大学教授	古賀 伸明
委員	名古屋大学准教授	張 賀東

論文審査の結果の要旨

松本健太郎君が提出した博士学位論文『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)』では、触媒重合反応の微視的過程を計算化学的手法で解明することを目的としている。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、計算化学的手法を総合的に用いた研究を展開した。

本学位論文は、こうした目的で展開された、触媒重合反応を構成する各段階の詳細な分子機構から全重合反応過程までを取り扱った一連の研究成果を、二部構成としてまとめている。

序論では、金属触媒と非金属触媒それぞれの特徴を説明した後、重合反応過程を構成する個々の段階のみならず、それら全段階を同時に取り入れた複合化学反応系の分子機構の全原子シミュレーションを実現することが、本学位論文の主題であることを述べている

第一部では、金属触媒による触媒重合反応に着目し、特に、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) への応用で注目を集める(pyridylamido)Hf(IV)錯体を対象として研究を行っている。

第一部第一章では、MD 法を用いて、(pyridylamido)Hf(IV)錯体の活性化段階の解析を行っている。その結果、カチオン上の活性点への単量体の配位と協同的に、対アニオンが活性点から解離する協同的活性点解放 (Associative Active Site Opening: AASO) 機構を見出した。

第一部第二章では、同触媒の開始・成長段階の反応機構の解析を行っている。特に、先行する実験研究との比較を目的として、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、その遷移状態において、対アニオン配位による中心金属の配位構造の変化が重要であることを明らかにした。さらに、この知見に基づいて、より高い立体選択性を実現する重合反応実験を提案している。

第一部第三章では、将来的な CSP への応用を見据えて、ZnEt₂ を介した配位連鎖移動重合 (Coordinative Chain Transfer Polymerization: CCTP) を対象に、重合反応過程の全原子シミュレーションを行っている。まず、これまでの研究成果と本章での新たな QM 計算の結果に基づき、RM 法を用いた重合反応過程の全原子シミュレーションを実現した。次に、シミュレーション結果から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) 及びモル質量分散度 (D_M) の時間発展を計算し、反応速度論に基づく結果と比較している。その結果、本章の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、そこから見積もられた巨視的物理量の時間発展は反応速度論と矛盾しないことを初めて示した。

第二部では、第一部で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ている。実際、グリーンケミストリーとして注目を集めている β -シクロデキストリン (β -CD) を触媒とした δ -バレロラク톤 (δ -VL) の開環重合反応に着目した。

第二部第一章では、 β -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、MD 法を用いた開始段階の解析を行っている。その結果、複数の β -CD が触媒として関与することにより、 β -CD の構造に大きな歪みを生じることなく、開始段階の反応候補となりうる構造が出現することを明らかにした。この知見に基づき、複数の β -CD が開始反応に関わることで、重合反応が効率よく進行することを予想している。

最後に、結論として、本論文全体の成果をまとめると共に、今後の課題と将来展望を述べている。

以上のように、本学位論文では、二つの典型的な触媒重合反応を構成する個々の段階の詳細を明らかにすると共に、これまで全く不可能であった触媒重合反応過程の全原子シミュレーションを実現し、微視的シミュレーションに基づいて巨視的物理量の時間発展を計算することに成功した。本学位論文で実現した新手法により、今後、期待する高分子の合成に最適な触媒構造の設計や反応条件の設定などを、理論的観点から合理的に提供できるようになるものと期待される。したがって、本学位論文の成果は、学術的にも応用的にも意義があり、触媒重合反応に対する理解とその進展に寄与するところは大きい。よって、審査委員会は、本学位論文の提出者である松本健太郎君が、博士（情報科学）の学位を受けるのに十分な資質があるものと判定した。