

高分子合成の有機素反応に関する計算化学的解析

(群馬大学 理工学府) 覚知 亮平

kakuchi@gunma-u.ac.jp

銅触媒を用いたアジド・アルキン環化付加反応(通称、CuAAC)、チオール-エン反応、Diels-Alder 反応、エポキシドへの求核付加反応、活性化エステルのアミノリシス反応などのクリック型の有機変換反応は、現代高分子化学における素反応として重要である。これは、クリック型の有機変換反応の高反応性・選択性による高分子化合物の変換反応(以後、高分子反応と呼ぶ)が実用的になり、このために材料創成においても多様性志向型合成が可能になり始めているためである。一方、高分子反応はその名の通り、高分子化合物上で起こる有機反応であり、低分子化合物の反応性とは異なることが多々ある。さらに、高分子化合物の複雑さに由来し、高分子反応の分光学的・化学的解析は困難を極めることが多いのが実情である。従って、高分子反応系の設計は実験化学者の経験・勘に依存しており、その合理性を担保することが困難であった。

以上のような研究背景から我々は、コンピューター化学的アプローチにより、“高分子化学における素反応”を理解し、その知見に基づく高分子反応の設計に着手している。我々の研究の一例として、活性化エステルポリマーの設計・合成を行っている。上述のように、活性化エステルのアミノリシス反応は、その操作の簡便さと官能性アミンが市販されていることからとりわけ重要な高分子反応の一つである。このため、実験的に様々な活性化エステルが高分子合成に組み込まれており、例えば *N*-ヒドロキシスクシンイミド、ペンタフルオロフェニル、4-ニトロフェニル、ヘキサフルオロイソプロピル、4-ジアルキルスルホニウムフェニルのエステル体などがすでに報告されている。高分子科学において利用可能な活性化エステルの数が増えるにつれて、活性化エステルの反応性に関する理論的指針が材料研究において望まれている。以上、本発表では、活性化エステルのアミノリシス反応に関するコンピューター化学的解析を行い、既存活性化エステルの体系的理解並びにそれに基づく新しい活性化エステルポリマーの設計・合成¹⁻⁴を中心に、高分子反応における有機素反応の理論的理解ならびに設計に関して紹介する

参考文献

- 1) Matsubara, K.; Chou, L.-C.; Amii, H.; Kakuchi, R.^{*}, *Mol. Syst. Des. Eng.* **2022**, doi:10.1039/D2ME00083K. 2) Kakuchi, R.^{*}; Matsubara, K.; Fukasawa, K.; Amii, H., *Macromolecules* **2021**, *54* (13), 6204-6213. 3) Kakuchi, R.^{*}; Fukasawa, K.; Kikuchi, M.; Narumi, A.; Kawaguchi, S.; Li, Y.; Kim, H.; Amii, H., *Macromolecules* **2021**, *54* (1), 364-372. 4) Kakuchi, R.^{*}; Fukasawa, K.; Chou, L.-C.; Kim, H.; Amii, H., *Polymer* **2021**, *230*, 124058.