

GFN2-xTB を基盤とした有機反応解析と高分子反応の理解への応用

(群馬大学 理工学府) ○松原 希宝、網井秀樹、覚知亮平

t232a004@gunma-u.ac.jp

近年、高分子化学の分野においては、多様性指向型合成の観点から高分子化合物の修飾反応 (以下、高分子反応と称する) の有用性が注目されている。中でも、銅触媒を用いたアジド-アルキン環化付加反応 (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などに代表されるクリック型有機反応は、現代の高分子反応における重要な素反応群である。これらの反応は、高い反応性と選択性により高分子化合物の修飾を実用的なものとし、材料創製においても多様性指向型合成を可能にしつつある。一方、高分子反応はその名の通り高分子化合物上で進行する有機反応であり、低分子化合物における反応性とは異なる挙動を示す場合が多い。さらに、高分子化合物の構造的複雑さに起因し、その分光学的・化学的解析はしばしば困難を極める。その結果、高分子反応系の設計は依然として実験化学者の経験や勘に依存しており、合理的な設計指針の体系化は十分に進んでいない。

例えば、当研究室では高分子反応の一例として、新しい活性化エステル含有ポリマーの設計・合成に取り組んでいる^[1-3]。活性化エステル基を有するポリマーのアミノリシスは、試薬の取扱いが容易で反応自体も簡便であることから、有用な高分子反応の一つとして注目されている。このため、これまでに多様な活性化エステルが高分子合成に応用されており、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などのエステル体が報告されている。高分子化学において利用可能な活性化エステルの種類が増加する中で、それらの反応性に関する理論的指針の確立が、今後の材料研究において強く求められている。

以上の背景を踏まえ、本研究では GFN2-xTB を活用したコンピュータ化学的アプローチにより「高分子化学における素反応」の理解を試みた。具体的には、既存活性化エステルの体系的解析とそれに基づく新規活性化エステル含有ポリマーの設計・合成を通して、高分子反応における有機反応の理論的解析と高分子反応への応用について発表する。

[参考文献]

- [1] Matsubara, K.; Chou, L.C.; Amii, H.; Kakuchi, R., *Mol. Syst. Des. Eng.*, **2022**, 7, 1263 – 1276.
- [2] Kakuchi, R.; Matsubara, K.; Fukasawa, K.; Amii, H., *Macromolecules*, **2021**, 54(13), 6204-6213.
- [3] Kakuchi, R.; Fukasawa, K.; Chou, Li-C.; Kim, H.; Amii, H., *Polymer*, **2021**, 230, 124058.