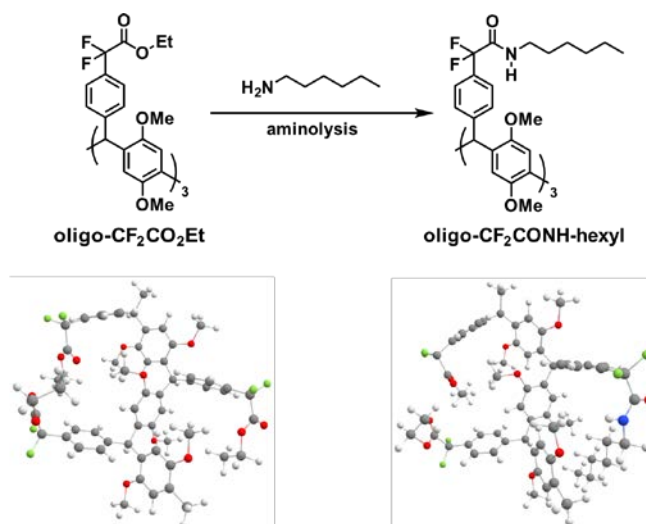


活性化エステルのアミノリシスに基づく高分子反応における量子化学的解析

(群馬大院理工) ○覚知亮平、松原希宝、網井秀樹、

【緒言】

密度汎関数理論 (DFT) 計算は、現実的な計算コストで高精度な計算結果を与えることができる。このため、無機化学物や有機化合物の物性計算におけるデファクトスタンダードとなっている。一方で、高分子化学物は文字通り、一分子に多くの原子が含まれるため、高分子化学物の DFT 計算は一般的に多大な計算コストが掛かる。従って、事実上 DFT 計算の高分子化合物への適用は非常に限定的である。ここで我々は、半経験的量子力学 (SQM) 計算の一種である GFN2-xTB (Geometry, Frequency, Noncovalent interactions, 2nd generation, extended Tight Binding) 法に着目した。Grimme らにより開発された GFN2-xTB は、DFT 法から誘導した SQM の一種であり、Hartree-Fock 法から誘導した SQM (PM3 など) と比較して、大幅な改善が知られている。GFN2-xTB は、とりわけ構造最適化計算において、DFT レベル計算と比較して、劇的に計算コストを軽減しながら、DFT レベル計算と比較可能な計算精度を与える。このため、DFT レベルの計算では通常不可能な分子サイズに対して計算解析を行うことが可能である。上記の研究背景のもと、本研究では、GFN2-xTB を利用し、活性化エステルのアミノリシスに基づく高分子修飾反応に対して計算化学的解析を行った (Scheme)。¹⁾



Scheme. The aminolysis reaction of oligo-CF₂CO₂Et.

【計算方法】

活性化エステルである α,α -ジフルオロ酢酸エステル含有ポリマーの 6 連子 (oligo-CF₂CO₂Et) に対して *n*-hexylamine を反応させたアミノリシスの反応機構解析を試みた。先行研究より、エステルとアミン間の反応機構では、協奏・段階反応及びアミン成分の触媒的な寄与について考慮する必要がある。²⁾このため、以上を考慮した 4 つのアミノリシスの反応機構に対して GFN2-xTB を利用し、各種反応機構を Grimme の r²SCAN-3c レベルで決定した。さらに、各反応機構におけるエネルギー値は domain-based local pair natural orbital coupled-cluster (DLPNO-CCSD(T))/cc-pVTZ レベルで決定した。

【結果・考察】

GFN2-xTB ならびに DLPNO-CCSD(T)計算を利用し、oligo-CF₂CO₂Et と *n*-hexylamine のアミノリシスに対する計算解析を行った結果、アミン成分が触媒として作用しない非触媒型反応機構では、協奏的・段階的な反応に関わらず活性化エネルギー値が約 30 kcal·mol⁻¹ 以上となった。一方、アミン成分の触媒作用を考慮した触媒型反応機構では、協奏的・段階的な反応に関わらず活性化エネルギー値が約 20 kcal·mol⁻¹ 程まで低下することが判明した。これらの解析により、高分子状 α,α -ジフルオロ酢酸エステルのアミノリシスでは、少過剰のアミン成分が必要であることが理論的に示唆された。この計算結果は、我々の α,α -ジフルオロ酢酸エステル含有ポリマーのアミノリシス反応の実験結果ともよい一致を示している。以上の結果から本研究では、GFN2-xTB ならびに DLPNO-CCSD(T)計算を適用することで、より現実的な分子構造に対して反応解析を行うことに成功した。

【参考文献】

- [1] Matsubara, K.; Chou, L.C.; Amii, H.; Kakuchi, R.*, *Mol. Syst. Des. Eng.*, **2022**, in press, DOI: 10.1039/D2ME00083K
- [2] Kakuchi, R.*; Matsubara, K.; Fukasawa, K.; Amii, H.*, *Macromolecules*, **2021**, 54(13), 6204-6213.