

種々の対称ジエステルのコンフォメーションに関する理論計算

Theoretical calculations on the conformation of the various symmetric diesters

松嶋 聖太、加藤 舞、庭山 聡美 (室工大院工)

【背景】 当研究室では以前、多種の対称ジエステルを環境に優しく実用的な条件で高選択的にモノ加水分解する反応を報告した (図 1)¹⁾。本反応は原料の対称ジエステルの構造により反応の選択性に若干の差が見られたため、反応性や選択性を予測するためには対称ジエステルの構造の特性を理解する必要があった。そこで我々は原料の対称ジエステルのうち様々な構造をもった 3 種の対称ジエステル(1)-(3) (図 2)の最安定構造を見出す目的で計算を行った。

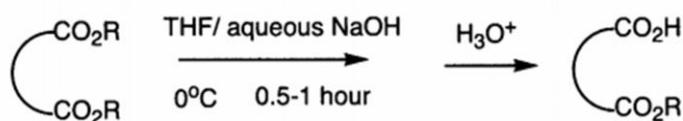


図 1. 対称ジエステルの選択的モノ加水分解反応

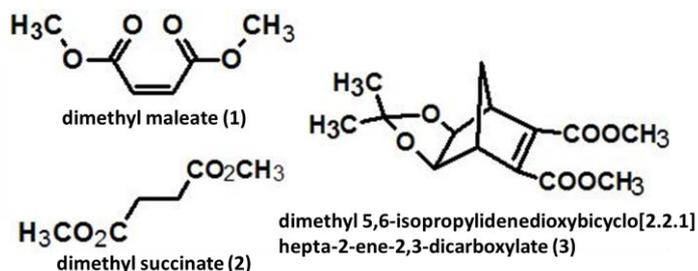


図 2. 最適化構造計算を行った 3 種の対称ジエステル

【方法・結果】 最適化構造計算には Gaussian プログラムを使用し、B3LYP/6-31+G(d,p) および MP2/6-31+G(d,p)/B3LYP/6-31+G(d,p) により真空中ならびに水溶媒を考慮した条件で行った。計算の結果、ジエステル(1)-(3)は真空状態中ではそれぞれ、2 つ、8 つ、3 つの構造に収束し、相対的エネルギーの比較から 1-I、2-I、3-I の構造が最安定である事が見出された (図 3)。いずれの構造にも一つのカルボニル基の酸素上のローンペアから近接する他方のカルボニル基の反結合性軌道への電子密度の供与が見られ、二つの C=O を非等価にしていた。特に 3-I の構造は X 線結晶解析の結果とも一致した²⁾。また水中での計算結果も真空中の結果と類似した。

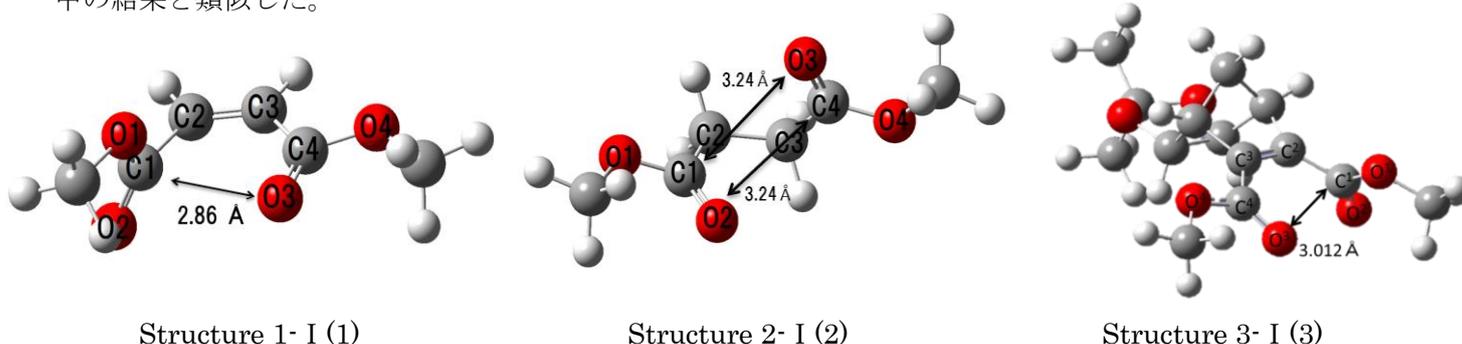


図 3. 計算により最適化されたそれぞれの対称ジエステルの構造

<参考文献>

- 1) Niwayama, S. *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 5834-5836
 2) Cho, H.; Alexander, B.; Niwayama, S.; *Curr. Org. Chem.*, **2012**, *16*, 1151-1158

発表者紹介

氏名 松嶋 聖太 (まつしま しょうた)
 所属 室蘭工業大学大学院 環境創生工学系専攻
 学年 M1
 研究室 有機化学・生物有機化学研究室

