



溶媒を考慮した対称ジエステルのコンフォメーションの理論計算

Theoretical calculations of the conformations of symmetric diesters considering solvents

長田 研人、松島 聖太、吉田 杜大、石井 颯、加藤 舞、庭山 聡美* (室工大院工)

[背景] 当研究室では以前、対称ジエステルの環境負荷の少ない高選択的なモノ加水分解反応を報告した(図 1)¹⁾。また、この反応は原料である対称ジエステルの構造の違いにより選択性や反応性が異なることが報告されており、反応のメカニズムを解明するためには原料の対称ジエステルの構造を解析することが必要である。そこで、代表的な構造を有する 3 種の対称ジエステル(1)-(3)(図 2)の構造最適化計算による最安定構造の理論計算を行った。

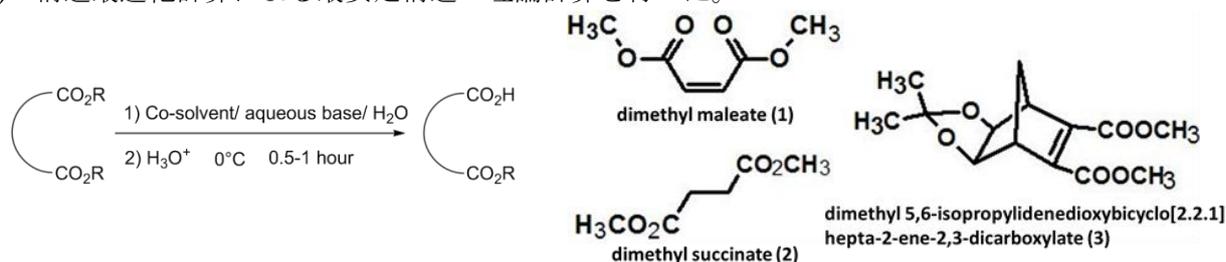


図 1. 対称ジエステルのモノ加水分解反応

図 2. 3 種の対称ジエステル

[方法・結果] 構造最適化計算には Gaussian09 Program における B3LYP/6-31+G(d,p) および MP2/6-31+G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p) の関数を使用し、真空中および水、THF、DMSO 溶媒中の 4 つの条件で行った。計算の結果、ジエステル(1)-(3)はそれぞれ 2、6、3 種以上の構造に収束し、相対エネルギーの比較から、1- I、2- I、3- I のように 2 つのカルボニル基が近接した最安定構造が見出された(図 3)。これらは、互いのカルボニル基における反結合性軌道および孤立電子対による相互作用またはクーロン力による相互作用で安定な構造を形成していると考えられる。そして、これらの結果は真空中²⁾、水、THF、DMSO のいずれの溶媒を考慮した計算結果でも類似した。

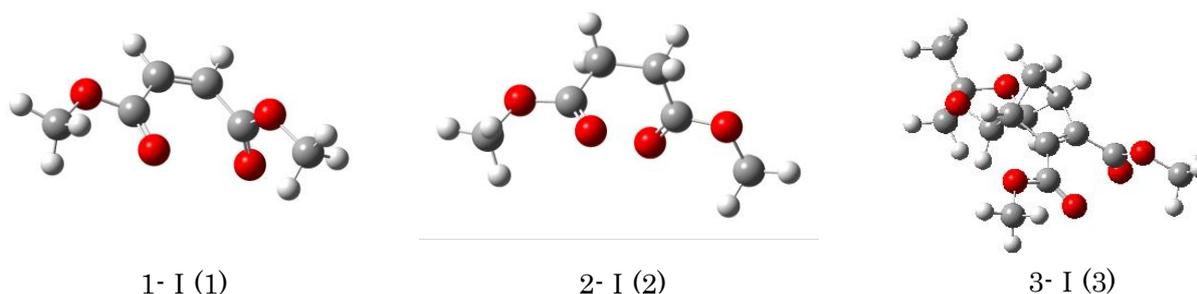


図 3. 種々の対称ジエステルの最安定構造

<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 長田 研人 (おさだ けんと)
 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

