



対称ジエステルの高選択的モノ加水分解反応のメカニズムの理論計算による考察

Theoretical studies of the mechanism of the selective monohydrolysis reaction of symmetric diesters

長田研人、松嶋聖太、高橋侑希、庭山聡美* (室工大院工)

エステル基は有機合成反応において重要な官能基の1つである。当研究室では以前、環境に負荷の少ない、高収率かつ高純度でハーフエステルを生成する実用的な対称ジエステルの選択的モノ加水分解を報告した(図 1(a))。¹⁾しかし、メカニズムはいまだに解明されていない。よって本研究では対称ジエステルの一つである dimethyl maleate(i)に着目し、二つの等価なエステル基における、1つ目および2つ目のエステル基の加水分解反応に対する遷移状態のエネルギー差による加水分解反応の起こりやすさの違いが、選択性の鍵であるという仮説をもとに理論計算によるメカニズムの検証を試みた。

Dimethyl maleate(i)の1つ目および2つ目のエステル基の加水分解反応の中間体と遷移状態1~4の探索のために Gaussian09 program を用いて、B3LYP/6-31+G(d,p)の計算条件で構造最適化計算を行った。そして、各構造におけるエネルギーレベルを比較し、dimethyl maleate(i)の加水分解反応のエネルギープロファイルから上述の仮説とメカニズムについての解析を行った。Dimethyl maleate(i)から遷移状態1への反応の活性化エネルギーは monomethyl maleate monocarboxylate(ii)から遷移状態3への反応の活性化エネルギーよりも小さい値を示した(図2)。

したがって、1つ目のエステル基の加水分解反応の方が進行しやすいと考えられ、これは実験結果と一致している。また、2つ目のエステル基の加水分解の遷移状態3後に、生成物が枝分かれするような現象である valley-ridge inflection(VRI)の可能性が示唆された。

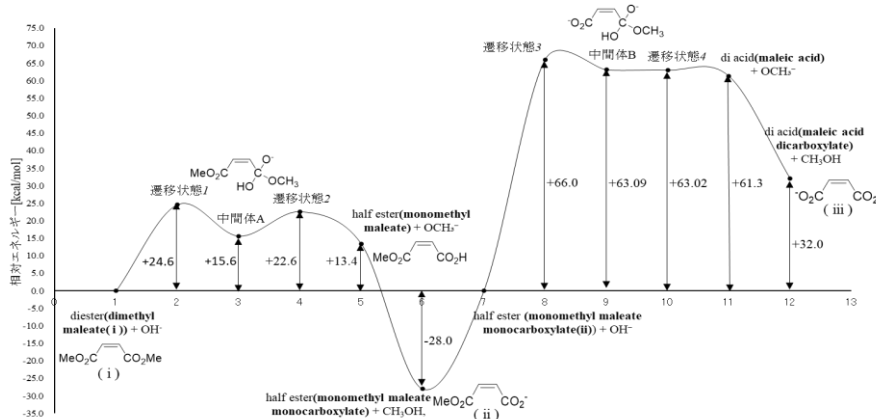


図 2. Dimethyl maleate の加水分解反応における Gibbs free energy の相対エネルギー

<参考文献>

1) Niwayama, S. *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 5834-5836

発表者紹介

氏名 高橋 侑希 (たかはし ゆうき)
 所属 室蘭工業大学大学院 環境創生工学系専攻
 学年 修士課程 1年
 研究室 庭山研究室

