

第 29 回 DV- $X\alpha$ 研究会

中村 亮太

Ryota NAKAMURA

物質化学専攻修士課程 1年

1. はじめに

私は 2016 年 8 月 8 日～9 日に東京工科大学八王子キャンパスで行われた第 29 回 DV- $X\alpha$ 研究会に参加し、『酒石酸およびそのアルカリ金属塩の電子状態 (5)』と題し、オーラル発表を行った。

2. 研究背景

エナンチオマーとは光学異性体のことを指し、一方がもう一方と鏡像の関係をもつ化合物である。このエナンチオマーは光学活性物質との相互作用の強さが異なり、生化学や薬学における分野で非常に重要な要素となる。一方の化合物を選択的に生成する方法を不斉合成とよび、不斉修飾した Raney Nickel 触媒を用いた種々のエナンチオ面区別反応はこれの代表的な例である。修飾材として (*R, R*)-酒石酸を添加したラネーニッケル触媒を用いて種々のエナンチオ区別反応が行われている。基質としてアセト酢酸メチルを用いて不斉還元反応を行ったとき、光学収率が 90% ee を超える *R*-3-ヒドロキシ酪酸メチルを得たとの報告がある。本研究では、不斉修飾剤である酒石酸塩類（酒石酸とそのリチウム、ナトリウム、カリウム塩）に着目し、アセト酢酸メチルとの間に生じる分子間相互作用が光学分割の反応メカニズムに与える影響を、分子軌道計算法を用いて電子の観点から評価した。なお、以前の研究における分子モデルを新しいバージョンのソフトを用いて作成し直し、それらについて分子軌道計算を行った。さらに、酒石酸類の単量体だけでなく二量体についても分子モデルを構築し、立体構造と電子状態について考察した。

3. 実験

本研究では分子軌道計算として、リングシステムの SCIGRESS-V2 (Fujitsu Ltd.) を用いて、モデル化合物の最適構造を求め、それらの結果より構成原子の座標データを得ることとした。まず、酒石酸塩類（酒石酸とそのリチウム、ナトリウム、カリウム塩）の単量体と二量体、アセト酢酸メチルと酒石酸類の複合体の分子モデルを作成した。そして、SCIGRESS 内の DFT 計算である DGauss (B88-PW91) を用いて分子モデルの構造最適化を行った。その構造から水素結合距離を求め、分子モデルの評価を行った。また、得られた原子座標データから、第一原理計算である DV- $X\alpha$ 法を用いて理論 VB XPS スペクトルおよび有効電荷などを算出した。

4. 結果と考察

MM および DFT 計算によって得られた酒石酸の単量体における結果は、Na 以外の酒石酸類では、原子番号が大きくなるにつれて金属イオンの有効電荷も大きくなり、酸素原子への電子供与によってイオン結合性が次第に強くなっていくことがわかる。それに対し、酒石酸 Na (平均値: +0.4259) では、金属イオンの有効電荷は酒石酸 Li (平均値: +0.49328) よりも少し低い値を示した。有効共有結合電荷では、原子番号が大きくなるにつれて共有結合性が弱くなり、イオン結合性が高くなっている。ここにおいても、酒石酸 Na (平均値: 0.2999) はその傾向に当てはまらず、酒石酸 Li (平均値: 0.2598) よりも高い共有結合性を示す結果が得られた。

また、Fig.1 に示したアセト酢酸メチル-酒石酸における *R* 体および *S* 体生成型複合体の DFT 計算によって得られた最適化構造では、*R* 体生成型複合体の場合では、アセト酢酸メチルのカルボニル酸素と酒石酸のカルボキシル酸素 ($O\cdots H-O$) 間の結合距離は 1.805 Å で、水素結合距離の理論的な値である約 2 Å から考慮すると、非常に強い水素結合

を形成していることを示している。O⋯H-Oの結合角も175.42°と、最も強い相互作用が働く180°に近い値である。しかし、もう一つの水素結合を形成するアセト酢酸メチルのエステル酸素と酒石酸のβ-ヒドロキシ酸素間の結合距離は5.937 Å、結合角は31.62°と、水素結合能を有するヒドロキシ基の水素原子がカルボキシル酸素を避けるような立体配座をとっている。そのため、二つめの水素結合が形成している可能性が低いと考えられる。一方、*S*体生成型複合体の場合では、*R*体生成型に比べてそれぞれの水素結合距離は大きく伸び、水素結合を形成している可能性が低い。またそれぞれの水素結合に関わる原子の有効電荷を算出したところ、*R*体および*S*体生成型複合体ともに互によく似た傾向を示している。ただ、*R*体生成型複合体では、H: +0.23546, +0.23035, O: -0.35571, -0.36716, *S*体生成型複合体では、H: +0.23317, +0.24969, O: -0.35299, -0.36514となり、*R*体生成型複合体の2つの水素結合の強さがほぼ等しいのに対し、*S*体生成型複合体の水素結合の強さには違いが認められる。これより、有効電荷の観点からは*R*体生成型複合体の方が*S*体生成型複合体よりも分子構造の安定性が高いと判断でき、不斉還元反応の結果と合致している。これらの結果をもとに、今後は酒石酸のアルカリ金属塩との複合体も視野に入れ、状態密度などのより詳細な解析を行い、光学分割の反応メカニズム解明に重要な2つの水素結合（アルカリ

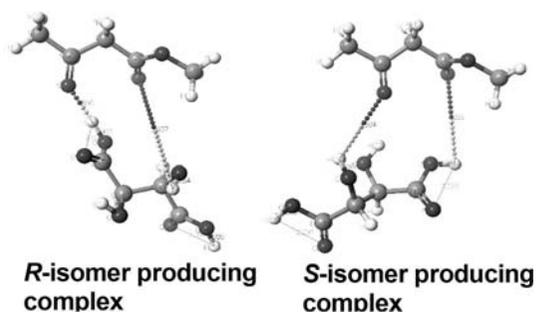


Fig. 1 Optimized structures of *R*- and *S*-isomer producing complexes of methyl acetoacetate with tartaric acid.

金属イオン-酸素原子間のイオン-双極子相互作用を含む)に関わる原子(4つの酸素と2つの水素原子、または4つの酸素と1つの水素原子、1つのアルカリ金属イオン)の電子状態を明らかにしたいと考えている。

5. おわりに

今回は初めてのオーラル発表ということもあり非常に不安であったが、質疑応答では各先生方から様々な専門的なご指摘・アドバイスを頂き、改善点等がより明確になり、自分にとって非常に意義のある発表であったと感じた。今後はこの会で学んだことを活かし、研究に励んでいきたいと思う。

最後に、今回発表を行うにあたり終始ご指導ご鞭撻いただいた藤原学先生に、心より御礼を申し上げます。