

第 30 回 DV-X α 研究会

中村 亮太

Ryota NAKAMURA

物質化学専攻修士課程 2年

1. はじめに

私は 2017 年 8 月 3 日～4 日に兵庫県立大学姫路工学キャンパスで行われた第 30 回 DV-X α 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 (7)』と題し、オーラル発表を行った。

2. 研究背景

光学異性体のうち一方の化合物を選択的に合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。特に、基質にアセト酢酸メチルを用い、修飾材として (*R*, *R*)-酒石酸 (*L*-酒石酸) を添加した Raney Nickel 触媒による不斉還元反応では、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。本研究では昨年に引き続き、不斉修飾剤である酒石酸塩類 (酒石酸とその Li, Na, K 塩) に着目し、分子間相互作用と光学分割の相関を分子軌道計算法を用いて電子の観点から評価している。

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塩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 α 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。特に本研究では、以前までの研究で確認された単量体・二量体における酒石酸 Na 塩の特異性をもとに、それらとアセト酢酸メチルとの複合体の分子モデルを作成し、電子状態の解析を行った。

4. 結果と考察

各酒石酸塩類とアセト酢酸メチルの複合体については、*R* 体生成型複合体と *S* 体生成型複合体にわけてそれぞれの分子モデルを作成し、単量体・二量体と同様に分子軌道計算を行った。分子構造では、*R* 体生成型・*S* 体生成型ともに、アセト酢酸メチルのケトン基と酒石酸のカルボキシ基間の結合距離が短く、水素結合の理論値に近い値をとる結果となった。しかし、アセト酢酸メチルのエステル基と酒石酸の β -ヒドロキシ基間の結合距離は非常に長くなり、水素結合を形成している可能性は低いと考えられる。

有効電荷の結果では、Fig. 1 に示すように *R* 体生成型・*S* 体生成型ともに、単量体・二量体と同様に金属イオンの原子番号の増加に伴い有効電荷の値も増加する傾向、すなわちイオン結合性相互作用の増加が確認できた。また、有効共有結合電荷においては、*R* 体生成型・*S* 体生成型ともに Na 型が最も大きな値を示した。よって、今回作成した複合体モデルでは、単量体・二量体同様に酒石酸 Na 型において、他の金属イオン型よりもイオン結合性の相互作用が弱く、共有結合性または配位結合性の相互作用が強いことが確認できた。

同時に、アセト酢酸メチル分子と酒石酸分子間の有効共有結合電荷は水素結合の強さの指標になると考えられるため、酒石酸 Na 型の複合体が最も強く水素結合が働く可能性が示唆された。

これらの結果から、それぞれの原子における電子状態をより詳細に解析するために、状態密度を算出し、単量体・二量体および複合体間での比較を行った。その結果、酒石酸分子のカルボキシ基に存在す

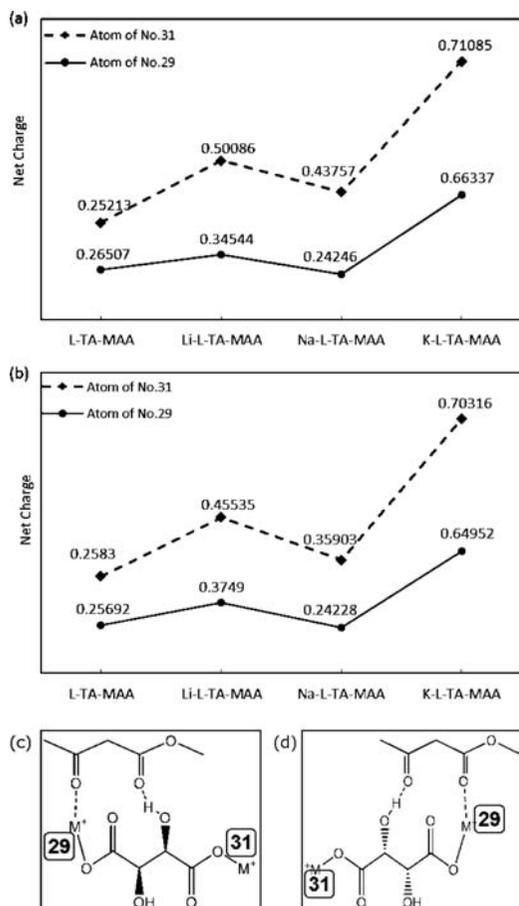


Fig. 1 Net charge value of metal ions in (a) each R-isomer type models and (b) each S-isomer type models. (c) Atom numbers in R-isomer type and (d) S-isomer type.

る酸素原子や金属イオンの部分状態密度には顕著な変化は認められず、アセト酢酸メチルのケト基およびエステル基に存在する C=O の酸素原子の部分

状態密度においてエネルギー位置が変化していた。このことから、複合体における電子状態および相互作用の強さに影響をおよぼしているのは主に分子構造（2つの酸素原子間の距離）を含めてアセト酢酸メチルの酸素原子である可能性が示唆された。

5. まとめ

今回の研究結果より、各酒石酸類およびそれらの複合体において、Na が関わるモデルでは他の金属イオン型の傾向とは異なる電子状態をとることが明らかとなった。実際の不斉合成の反応系において、酒石酸とともに臭化ナトリウムを添加することで光学収率が向上することが判明しているため、Na の電子状態が光学収率になんらかの影響をおよぼしていると考えられる。しかし、未だその根本的な要因にたどり着くことが出来ていない。今後は、溶媒や Ni との相互作用を考慮した上でより詳細な電子状態の解析を行う必要がある。

6. おわりに

二度目の同学会での発表ということもあり、終始落ち着いて発表できたと思う。私は今年修士課程の最終学年ということもあり、今回の学会で頂いた様々のご指摘・アドバイスを活かして、修士論文の執筆に向けて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。