

課題名 (タイトル) :

有機化合物のコンホメーション、エネルギー解析

利用者氏名 : 平井 剛

所属 : 袖岡有機合成化学研究室

<p>1. 本課題の研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係</p> <p>我々は、天然有機化合物を元に新たな分子を設計・合成し、その生物活性を調べることを研究している。有機化合物は、しばしば柔軟な構造を持つため、どの形の構造 (コンホメーション) がどのようなエネルギー状態にあるのかを知るには、計算化学的手法が必要となる。本年度は、昨年度に引き続き新規天然有機化合物 (分子量 500 程度) のコンホメーション解析と予想される NMR 結合定数の算出と CD スペクトルの予測、さらにべつの天然物の軸不斉の有無に関するエネルギー計算を検討した。</p> <p>2. 具体的な利用内容、計算方法</p> <p>Gaussian 09 を利用し、各種有機化合物の構造最適化計算を実行した。計算法は主に HF 法、もしくは密度汎関数法を用い、基底関数は主に 6-31+G(d) もしくは 6-311+G(d,p) を用いた。また、NMR 結合定数の算出は、MPW1PW91 を汎関数に用いた。CD スペクトルの予測は、TDDFT 法を用いた。</p> <p>3. 結果</p> <p>新規天然有機化合物に関しては、昨年同様 NOE 情報をもとに Spartan'10 で構築した初期構造から最適化したコンホメーションにおいて、NMR の結合定数、CD スペクトルともに実験値と良い一致が見られた。これまでに 3 種の天然物のスペクトル予測を実施したが、すべて実験から推定された構造を支持する結果となった。</p> <p>また他の天然物に関しては、これまでの報告では軸不斉の有無が議論されていなかったため、回転障壁エネルギーを計算することで異性体が観測しうるかに関して見積もることとした。その結果、分子に軸不斉が存在し、一方の異性体が室温下ではほぼ単一物として存在しうるということが分かった。本知見は、有機合成研究にも活かされ、ごく最近</p>	<p>この天然物の全合成に至った。</p> <p>4. まとめ</p> <p>計算化学的に有機化合物のコンホメーションを見積もることが、当研究室の研究活動に大いに役立っている。</p> <p>5. 今後の計画・展望</p> <p>最近合成した天然物の鍵反応の遷移状態計算に取り組んでいこうと考えている。また新たな糖鎖アナログのコンホメーション予測にも取り組み予定である。</p>
--	---