

## 酸性条件下におけるゼルンボンの E/Z 異性化反応に関する量子化学的研究

(埼玉医大<sup>1</sup>・近畿大院農<sup>2</sup>) ○土田 敦子<sup>1</sup>・渡辺 凌<sup>2</sup>・柏崎 玄伍<sup>2</sup>・北山 隆<sup>2</sup>  
 Theoretical study on the E/Z isomerization reaction of zerumbone under acidic conditions  
 (<sup>1</sup>Saitama Med. Univ., <sup>2</sup>Graduate School of Agriculture, Kindai University) ○Noriko  
 Tsuchida,<sup>1</sup> Ryo Watanabe,<sup>2</sup> Gengo Kashiwazaki<sup>2</sup> and Takashi Kitayama<sup>2</sup>

Zerumbone is a natural derived sesquiterpene having a unique frame structure. It has high reactivity and produces compounds with various carbon skeletons. Recently, (2E,6E,10E)-zerumbone was found to be isomerized to the (2Z,6E,10E)-isomer under light protected and acidic conditions. However, other E/Z isomers were not found in this reaction.<sup>1)</sup> DFT (B3LYP/6-31G(d)) calculations were performed to clarify why only the (2Z,6E,10E)-isomer was obtained. Isomerization of (2E,6E,10E)-isomer to (2Z,6E,10E) and (2E,6E,10Z) occurred with C=C elongation by proton addition to the carbonyl oxygen. The calculation results are shown in Fig.1. Although the activation energies are comparable, (2Z,6E,10E)-isomer is found to be thermodynamically more stable than (2E,6E,10Z) by 4.3 kcal/mol. This result is in good agreement with the experimental results that the (2Z,6E,10E)-isomer only was obtained.

**Keywords :** C=C rotation; isomerization pathway; zerumbone; acidic condition; DFT

ゼルンボンは、ユニークな炭素骨格を持ち、多様な炭素骨格の基盤となることが期待される化合物である。光を遮った酸性条件下において、(2E,6E,10E)-ゼルンボンは(2Z,6E,10E)-体に変性化する。この E/Z 異性化は 2 位のみで、他の異性体は得られていない。本研究では、密度汎関数法 (汎関数 B3LYP) を用いて E/Z 異性化機構を追跡し、他の異性体は得られていない理由を明らかにする研究を行った。2 位と 10 位の異性化経路は見かけ上よく似ており、両者ともプロトンのカルボニル基への付加により C=C 結合が伸長し回転する。反応障壁もほとんど差がなく約 41 kcal/mol であった (Fig.1)。しかしながら、この C=C 結合の伸長に伴う電子の流れは 2 位と 10 位では異なる。また、生成する異性体の安定性は(2Z,6E,10E)体の方が 4.3 kcal/mol 安定であり、そのため(2Z,6E,10E)体のみが生じたと結論づけた。当日は、2 位と 10 位の異性化の違いの詳細および 6 位の E/Z 異性化経路について報告する。

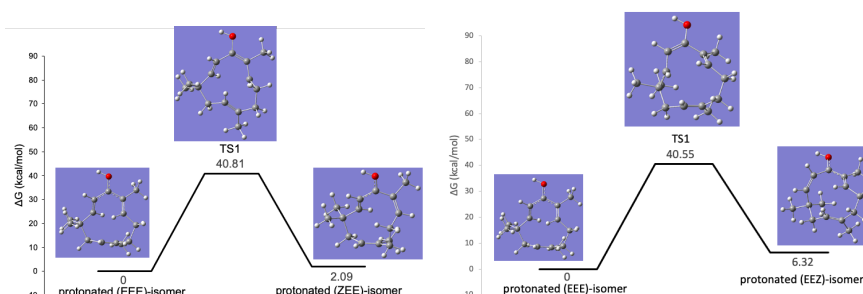


Fig. 1 Energy profiles and optimized geometries for E/Z isomerizations

1) G. Kashiwazaki et al., *Org. Biomole. Chem.*, **2021**, 47, 10444.