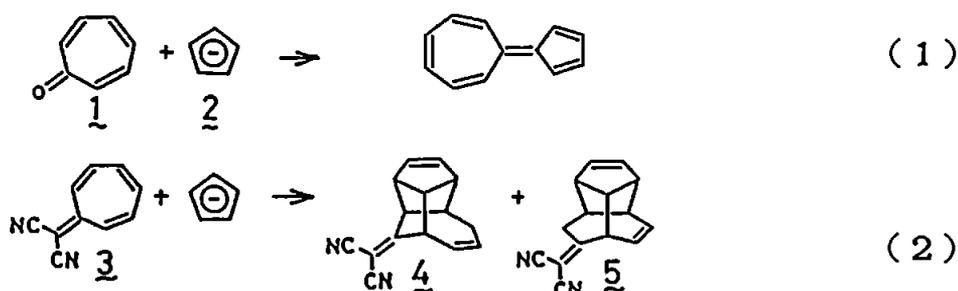


利用報告書

課題名	化学反応の経路に関する理論的研究
	Theoretical Study on Chemical Reaction Paths
利用者名	湊 敏 (教養部助教授)

1. 研究目的・内容

トロポロン (1) はシクロペンタジエニドアニオン (2) との付加反応によりセキスフルバレンを与えるが、8, 8-ジシアノヘプタフルベン (3) と 2 との反応では、新規な 2 種類のカゴ型分子 (4、5) を生成する。この反応性の差を MNDO 法とフロンティア電子論により考察した。



2. 研究方法・計算方法

分子軌道計算は、MOPACにより行った。反応に関与する分子・中間体・遷移状態の構造は、すべて MNDO 法により最適化した。中間体か遷移状態かは振動解析により得られる負の振動数の数により決定した。

3. 研究成果

反応 (2) は、フロンティア軌道の位相から 1 段の反応でないことが確かめられた。即ち、反応 (1)、(2) は多段の反応であり、反応初期はともに 1 中心付加であることが分かった。この 2 つの反応に大きな差があらわれる理由は、2 段目の反応で反応 (1) ではプロトンが酸素原子を攻撃するが、反応 (2) ではプロトンは 7 員環の炭素原子を攻撃するためである。このため反応 (2) では、**normal electron demand** の条件に合致して分子内ディールス・アルダー反応が起こりカゴ型分子が生成する。図 1 に反応 (2) のエネルギー・ダイアグラムを示した。

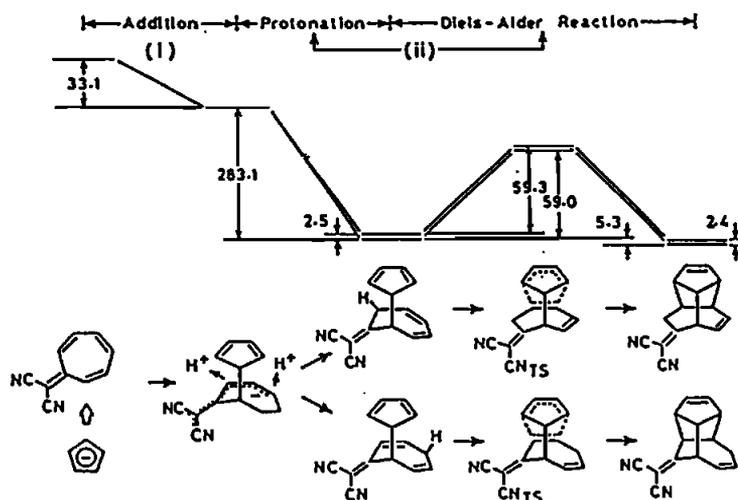


図 1. 反応 (2) のエネルギー・ダイアグラム

4. 発表・出版実績

市ノ瀬, 湊, *Chaos, Solitons & Fractals*, 2, 147 (1992).

町口, 山辺, 湊, 長谷川, 浅尾, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 1669 (1993).