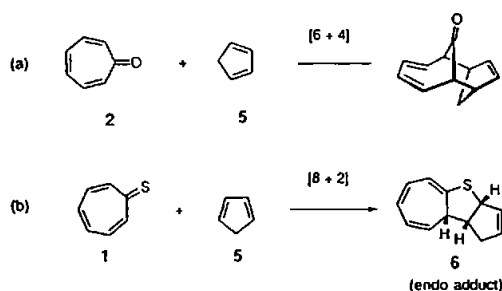


利用報告書

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

トロポチオン(1)がフルベンと環状付加反応を起こす場合は、トロポン(2)と異なって [8+2] 型の付加反応を起こす。この反応性の差を与える要因を明らかにするために分子軌道法で反応経路を追跡し、その結果に基づいて反応機構を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, GAUSSIAN92を用いてCONVEX-C3420により行った。計算方法は、PM3法及びRHF/3-21G*法を用いた。反応に関与する分子・遷移状態の構造はすべて最適化し、中間体か遷移状態かは、振動解析により確認した。

3. 研究結果

図1に遷移状態の構造及び活性化エネルギーを示した。活性化エネルギーの計算結果から、1とフルベンの反応は [8+2] 型が有利であり、2とフルベンの反応は [6+4] 型が有利であることが示された。

図2に1及び2のフロンティア軌道を示した。これらの軌道の広がりから1とフルベンの反応では、フルベンがまず硫黄原子を攻撃するため [8+2] 型の反応が起こることが分かる。一方、2とフルベンの反応では硫黄に対応する酸素原子上の広がりが小さいため、[6+4] 型の反応が起こる。

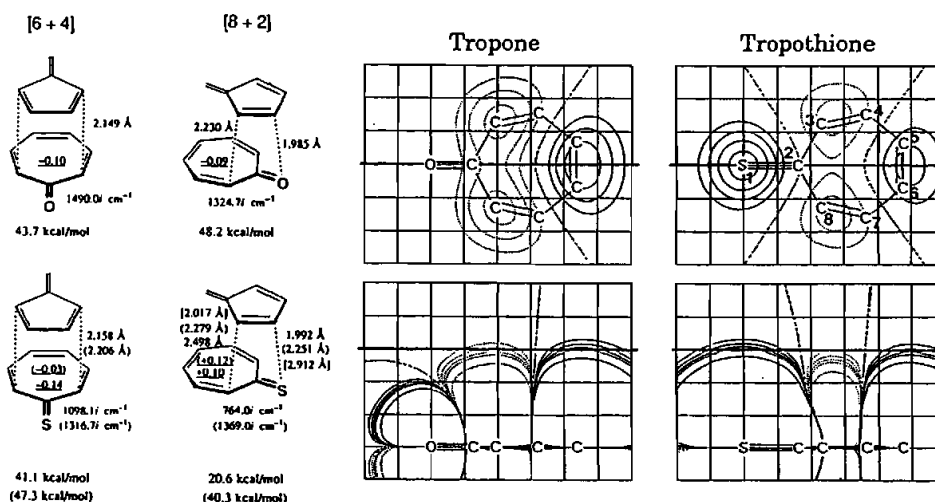


図1. 遷移状態の構造と活性化エネルギー

図2. フロンティア軌道

4. 発表・出版実績

町口、長谷川、石井、山辺、湊、J. Am. Chem. Soc., **115**, 11536 (1993).