

# 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

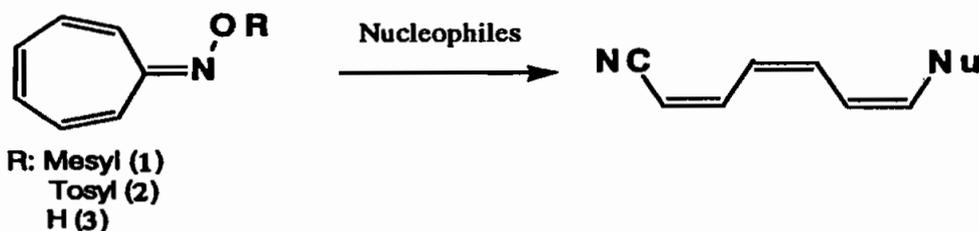
トロポノイド化合物は、種々の反応において7員環骨格を保持する。しかし、トロポノキシムメシレート(1)およびトシレート(2)は、種々の求核試薬によって容易に環開裂反応を起こす。本年度はこの原因を明らかにするために分子軌道計算を行い、この環開裂反応の機構を理論的に明らかにした。

## 2. 研究方法・計算方法

分子軌道計算は、MOPACを用いて CONVEX-C3420 により行った。計算方法は、PM3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

アミン、アルコール、チオラート、グリニヤール試薬などの種々の求核試薬を1および2に作用させると、容易に環開裂反応を起こし、選択的に(Z,Z,Z)ヘキサトリエンカルボニトリル類を収率よく生成する。一方、トロポノキシム(3)自体はまったく環開裂反応は示さない。



分子軌道計算によってこれらの環開裂反応はマイゼンハイマー型の中間体における分子内電荷移動がひきがねになっていることを見いだした。この分子内電荷移動は、中間体におけるHOMOから $\sigma^*$ への1電子伝達相互作用によって引き起こされる。図1に分子軌道計算によって求められた種々のトロポノイドのHOMOと $\sigma^*$ (FMO)のエネルギー差と活性化エネルギーの相関を示した。図1から1および2は、3に比べて小さな活性化エネルギーを有し、容易に環開裂反応が進行することが分かる。

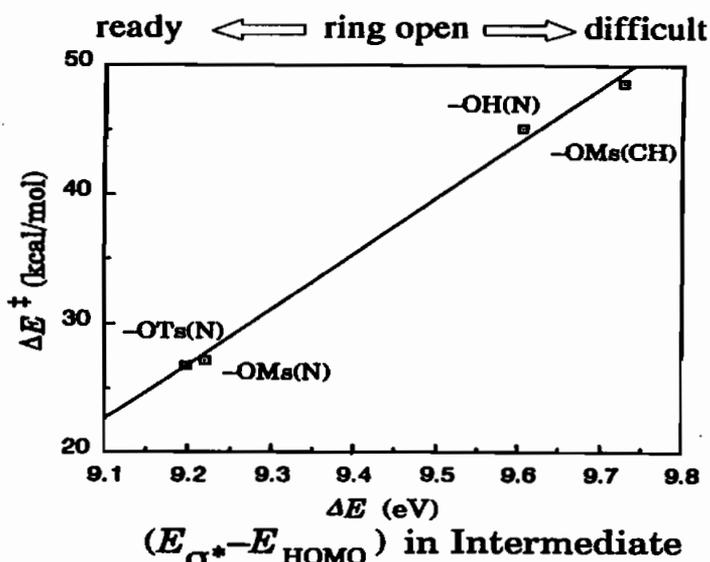


図1. エネルギー差と活性化エネルギーの相関

## 4. 発表・出版実績

Machiguchi, Wada, Hasegawa, Yamabe, Minato, Nozoe, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 1258 (1995).