

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 (教養部教授)
<p>1. 研究目的・内容</p> <p>本年度は、メトキシトロポンとマロノニトリルの反応によるアズレン生成について考察した。本研究の目的は、分子軌道法によりこの反応の反応機構を明らかにするとともに、なぜこの反応が多く素反応を持っているにもかかわらず収率よく容易に進行するかを明らかにすることにある。</p> <p>2. 研究方法・計算方法</p> <p>分子軌道法による計算は、PM3法を用いて行った。全反応経路の追跡は、フロンティア軌道論に基づき行った。</p> <p>3. 研究成果</p> <p>今回の分子軌道計算から、このアズレン生成反応は大きく分けると下図に示した2段階の反応と考えられる。</p> <p>第1段階の反応においては、まず反応基質の2位で求核置換反応が起こる。次に、シアノ基により活性化されたプロトンが塩基により引き抜かれる。アニオン中心が酸素原子上に移動し、この酸素原子が求核付加的にシアノ基の炭素原子を攻撃し閉環反応が起こる。さらにプロトン付加が起こり中間体が生成する。</p> <p>第2段階の反応では、まずマロノニトリルアニオンが中間体の8a位に求核付加する。次にプロトン化が起こり、シアノ基により活性化されたプロトンを用いてE1cb型の脱離反応が起こり、5員環が開環する。第1段階と同様にアニオン中心の移動が起こり閉環反応が起こる。最後に、E1cb型の脱離反応により置換基が追い出されてアズレンが生成する。</p> <p>このアズレン生成反応の容易な進行と収率のよいアズレン合成の原因は7員環によるアニオン中心の移動の容易さにあることが明らかになった。</p> <div style="text-align: center; margin-top: 20px;"> <p style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> 第1段 中間体 第2段 アズレン </p> </div> <p>4. 発表・出版実績</p> <p style="text-align: center;">Yamabe, Dai, Minato, <i>J. Am. Chem. Soc.</i>, 117, 10994 (1995)</p>	