

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)

1. 研究目的・内容

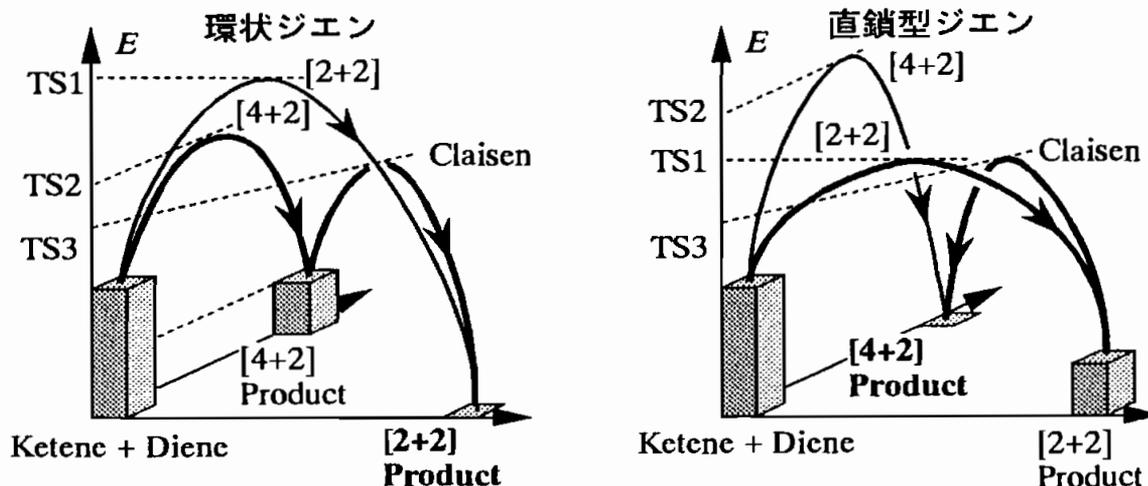
ジエンは、一般的にケテンと [2+2] 環状付加反応を起こし、シクロブタノンを生成することが知られている。昨年、ケテンとシクロペンタジエンの反応は2段階の反応であることを報告した。本年度は、この2段階の反応機構が一般的かどうかを調べるために、ケテンと環状ジエンおよび直鎖型ジエンの反応経路について非経験的分子軌道計算により考察した。

2. 研究方法・計算方法

分子軌道計算においては、ケテンとしてジフェニルケテンを、環状ジエンとしてシクロペンタジエンとシクロヘキサジエンを、直鎖型ジエンとして2、3-ジメチルブタジエンと1-メトキシブタジエンを用いた。これらの4つの反応系について、[2+2] 付加、[4+2] 付加、クライゼン転位の遷移状態 (TS) の構造とエネルギーおよび反応中間体と生成物の構造とエネルギーを求めた。

3. 研究成果

分子軌道計算の結果、これら4つの反応はすべて2段階の反応であることが確かめられた。しかし、環状ジエンと直鎖型ジエンの反応機構と生成物は全く異なったものであることが分かった。図1にその結果を示した。環状ジエンの場合は、まず [4+2] 付加が起こり、次にクライゼン転位が起こり最終生成物の [2+2] 付加体が生成する。一方、直鎖型ジエンの場合は、まず [2+2] 付加が起こり、次に逆クライゼン転位が起こり [4+2] 付加体が生成する。



4. 発表・出版実績

Minato, Yamabe, Hasegawa, Machiguchi, *Tetrahedron*, **51**, 2507 (1996)