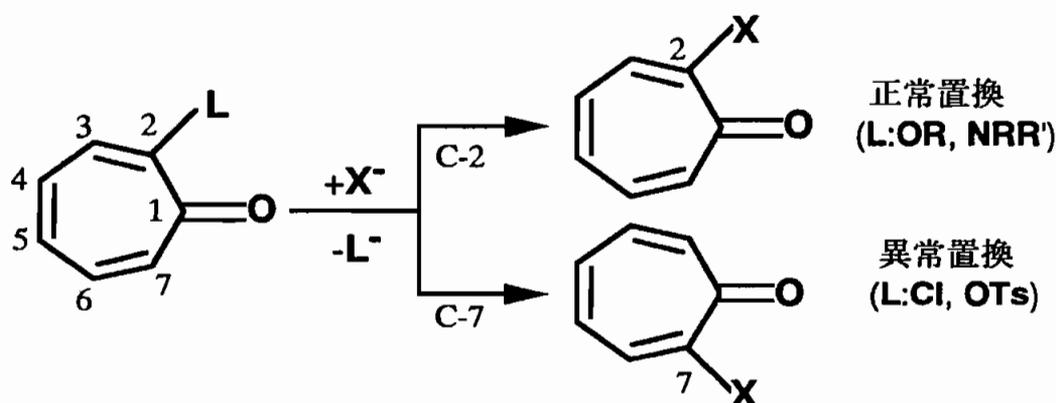


# 利 用 報 告 書

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 (情報処理センター教授)

## 1. 研究目的・内容

2位置換トロポン類は活性トロポノイドと呼ばれ、容易に求核置換反応を起こす。この求核置換反応においては、2位の置換基の違いにより、求核試薬が2位を攻撃したり（正常置換）、7位を攻撃したり（異常置換）することが知られている。



この正常置換反応と異常置換反応を起こす原因を明らかにするため、反応基質として2-フルオロトロポンと2-クロロトロポン ( $L=F, Cl$ ) を、反応試薬 ( $X$ ) としてメトキシアニオンを選んだモデル反応系で、その求核置換反応の経路を分子軌道法で追跡した。

## 2. 研究方法・計算方法

モデル反応系の分子軌道計算は、RHF/6-31+G(d)で行った。2-フルオロトロポンおよび2-クロロトロポンについて、メトキシアニオンの2位攻撃と7位攻撃の遷移状態の構造とエネルギーおよびこれらの経路に存在する4面体中間体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、このモデル反応系は正常置換反応と異常置換反応の差を明確に示すことが確かめられた。2-フルオロトロポンの場合はメトキシアニオンの付加の遷移状態も4面体中間体も共に正常置換反応の経路が有利であり、2-クロロトロポンの場合は付加の遷移状態も4面体中間体も異常置換反応の経路が有利であることが示された。この原因は、2位置換トロポンの2位および7位の  $\pi$  電子密度の差にあることが示された。

## 4. 発表・出版実績

S. Yamabe, T. Minato, T. Hasegawa, T. Machiguchi, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **1997**, 418, 197.

T. Hasegawa, T. Machiguchi, S. Yamebe, T. Minato, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **1997**, 418, 221.