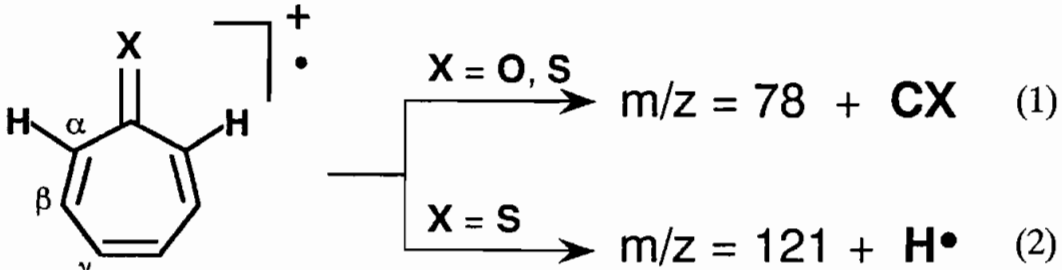


利 用 報 告 書

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)
<p>1. 研究目的・内容</p> <p>トロポン(1)とトロポチオン(2)は同じ価電子を有する共役環状化合物である。これらのマスペクトルを測定し、それぞれに特徴的なフラグメンテーションを見出した。1では、CO分子が脱離したベンゼン陽イオンラジカル$m/z=78$が排他的な大きな基準ピークであった。対して、2では、$m/z=78$が1と同様に基準ピークであるが、それに次ぎ、分子量より1小さい$m/z=121$のピークが出現した。2のどの位置の水素原子が脱離したのかを判定するために、α-D₂トロポチオンのマスペクトルを調べた。その結果、$m/z=121$に相当する$m/z=122$の大きなピークが現われ、α-水素が脱離していることが示された。</p> <div style="text-align: center;">  <p>$X = O(1), S(2)$</p> </div> <p>この1と2の分解過程の違いを明らかにするために、分子軌道計算により分解過程の反応機構を追跡した。</p> <p>2. 研究方法・計算方法</p> <p>分子軌道計算は、(U)B3LYP/6-31*で行った。反応機構を追跡するために種々の分解過程の遷移状態と中間体の構造とエネルギーを求めた。</p> <p>3. 研究成果</p> <p>分子軌道計算の結果、反応(1)、(2)は、共にノルカラディエン型の中間体を介在する異性化であることが分かった。1、2がこのままノルカラディエンに異性化すれば反応(1)が起こり、α-水素が酸素または硫黄原子に転位後ノルカラディエンに異性化すれば反応(2)が起こる。1の場合、排他的に反応(1)が起こるのは、反応(1)の律速段階の活性化エネルギーが反応(2)のそれに比べて異常に低いためである。2の場合は、反応(1)、(2)の律速段階の活性化エネルギーはほぼ同じ値であるので、(1)、(2)の反応が共に起こり、$m/z=121$が観測される。</p> <p>4. 発表・出版実績</p> <p>T. Minato, S. Yamabe, A. Ishiwata, T. Hasegawa, T. Machiguchi, <i>J. Mol. Struct. (Theochem)</i>, 461, 359, 1999.</p>	