

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>一般に親電子性のオレフィンがトロポン (1) に付加する場合は、$[8+2]$ 付加でなく $[4+2]$ 付加を起こすことが知られている。今回、強い親電子性を持ったベンザイン (2) が 1 に付加する場合、親電子性のオレフィンと同様に $[4+2]$ 付加をするかどうかを非経験的分子軌道法で追跡した。これまでの実験では、付加生成物の解析から $[4+2]$ 付加が有利であることが示されている。</p> <p>2. 研究方法・計算方法</p> <p>分子軌道計算は B3LYP/6-31G* 法で行い、$[4+2]$ および $[8+2]$ の遷移状態と生成物の構造を求めた。</p> <p>3. 研究成果</p> <p>分子軌道計算の結果、2 が 1 に付加する場合は、親電子性のオレフィン異なって $[8+2]$ 付加の方が $[4+2]$ 付加よりも有利であることが示された。この結果は、既に知られている実験結果とも異なっている。しかし、今回の計算で得られた結果は、ベンザインのフロンティア軌道の広がりの方角とトロポンのカルボニル基の酸素上の平面内孤立電子対を考慮したフロンティア軌道の相互作用で説明することができる。</p> <p>また、実験でも $[8+2]$ 付加体を得ることができた。図 1 に 2 つの遷移状態の構造と相対エネルギーを示した。</p>	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-end;"> <div style="text-align: center;"> <p>[4+2]</p> <p>4.5 kcal/mol</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>[8+2]</p> <p>0 kcal/mol</p> </div> </div>	
<p>図 1. 遷移状態の構造と相対エネルギー</p>	
<p>4. 発表・出版実績</p> <p>1) Machiguchi, T.; Hasegawa, T.; Ishiwata, A.; Terashima, S.; Yamabe, S.; Minato, T. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 1999, <i>121</i>, 4771.</p> <p>2) Yamabe, S.; Kuwata, K.; Minato, T. <i>Theor. Chem. Acc.</i> 1999, <i>102</i>, 139.</p> <p>3) Yamabe, S.; Minato, T. <i>J. Org. Chem.</i> 2000, <i>65</i>, 1830.</p>	