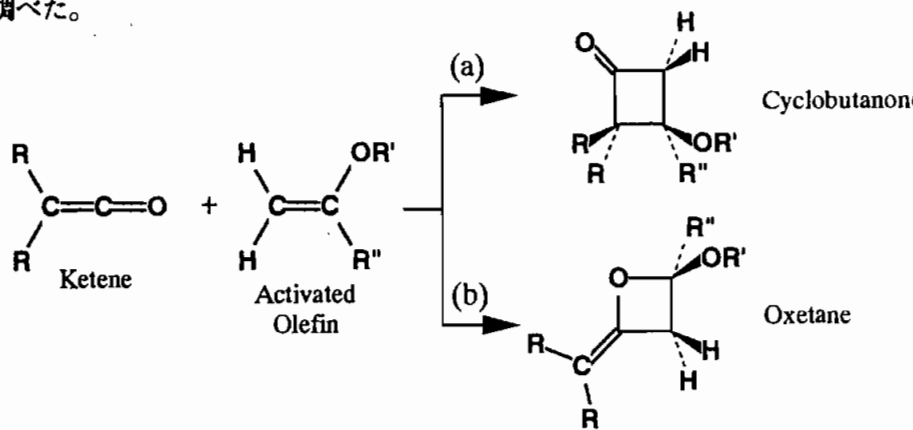


# 利 用 報 告 書

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><b>1. 研究目的・内容</b></p> <p>通常ケテンはオレフィン相手に [2+2] 環化付加を起こし、シクロブタノンを生産する。しかし、最近我々はビストリフルオロメチルケテンがエチルビニルエーテルと反応し、もう1つの [2+2] 付加を通して4員環オキセタンを排他的に生成することを見出した。今回、“対称禁制”と呼ばれる [2+2] 環化付加について、この選択性を理論的に調べた。</p>  <p style="text-align: center;"> <chem>R2C=C=O + H2C=C(OR')R'' &gt;&gt; [a] Cyclobutanone + [b] Oxetane</chem> </p>	
<p><b>2. 研究方法・計算方法</b></p> <p>反応1 (R=CF<sub>3</sub>, R'=Et, R''=H)、反応2 (R=Ph, R'=Et, R''=H)、および反応3 (R=Ph, R'=Me, R''=Me) について、遷移状態の構造を分子軌道計算で求めることにより付加経路 (a), (b) の優劣を比較した。</p> <p><b>3. 研究成果</b></p> <p>反応1では経路(a)は存在せず、オキセタンへの付加経路のみ求まった。反応2では経路 (a), (b) とともに求まったが、活性化エネルギーの値から経路(a)の方が有利であることが分かった。反応3は反応1と同様に経路(a)は存在せず、経路(b)のみ求まった。この計算結果は、我々の実験結果と一致した。</p> <p>フロンティア軌道相互作用の観点からは、経路(a)を取るべきである。しかし、経路(a)では、反応後期にケテンの置換基 R と活性オレフィンの R'' が立体障害を引き起こす欠点がある。このため、本来は経路(a)が自然な経路であるが、4員環生成のため、しかたなく経路 (b) を取らざるを得ない反応があることを見出した。</p> <p><b>4. 発表・出版実績</b></p> <p>1) Yamabe, S. and Minato, T. <i>J. Phys. Chem.</i> in press.</p>	