

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>ケテンと活性オレフィンの反応では、シクロブタノンが生成することが知られている。例外反応として、α, β-エノン生成反応が知られている。今回、ビス(トリフルオロメチル)ケテン(1)とトリメチルシリルビニルエーテル(2、3)との反応について、例外反応の可能性について検討した。</p> <p>2. 研究方法・計算方法</p> <p>反応1 (R=H)、反応2 (R=Me) について、遷移状態の構造およびその活性化エネルギーを分子軌道計算で求めた。その活性化エネルギーを比較することにより、シクロブタノンが生成する経路(a)とα, β-エノンが生成する(b)の優劣を調べた。計算方法は密度汎関数法を用い、基底関数は6-31G*を用いた。</p> <div style="text-align: center;"> <p> $(CF_3)_2C=C=O$ $+ CH_2=CROSiMe_3$ 2 : R = H 3 : R = Me </p> <p>(a) $R = H$</p> <p>(b) $R = Me$</p> </div>	
<p>3. 研究成果</p> <p>計算結果から、反応1では経路(b)は存在せず、オキサタンをへて排他的にシクロブタノンを生成することが予測された。一方、反応2では経路(a)は存在せず、オキサタンをへて排他的にα, β-エノンが生成することが予測された。この計算結果は、我々の実験結果と一致した。</p> <p>4. 発表・出版実績</p> <p>1) Yamabe, S. and Minato, T. <i>J. Phys. Chem. A</i> 2001, <i>105</i>, 7281-7286.</p>	