

利 用 報 告 書

課 題 名 (英文名)	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>ケテンはオレフィンとの反応において [2 + 2] 型環状付加体であるシクロブタノンを生成する。従来、この機構については対称禁制を解除するため双性イオンを経た 2 段階機構が定説になっていた。この定説を確かめるため、ジフェニルケテンとエチルビニルエーテルおよびジフェニルケテンとメチルイソプロペニルエーテルの 2 つの反応系について分子軌道計算を行った。</p> <p>2. 研究方法・計算方法</p> <p>ケテンがオレフィンに付加する反応経路は、溶媒効果を含んだ 6-31G(d) 基底関数を用いた密度汎関数法 (B3LYP/6-31G(d)SCRF) により追跡した。また、溶媒としては実験と対応させるため塩化メチレンを用いた。</p> <p>3. 研究成果</p> <p>計算結果から、ジフェニルケテンとエチルビニルエーテルおよびジフェニルケテンとメチルイソプロペニルエーテルどちらの反応系においても、これらの反応は双性イオンを経た 2 段階反応ではなく、1 段階の協奏的反応であることがわかった。ジフェニルケテンとエチルビニルエーテルの反応においては置換基による立体障害が小さいため C=C 結合を用いた [2 + 2] 環状付加反応を起こし排他的にシクロブタノンを生成することが示された。一方ジフェニルケテンとメチルイソプロペニルエーテルの反応においては、フェニル基とメチル基の立体障害のため C=C 結合を用いた [2 + 2] 環状付加反応を起こせないで、C=O 結合を用いた [2 + 2] 環状付加反応を起こし排他的に α-メチレンオキシタンを生成することがわかった。</p> <p>また、これらの反応の活性化エントロピーを求めたところ共に負の値を示した。この結果は、実験で求められた結果と一致していた。</p> <p>以上のことから、ケテン-オレフィン反応は従来対称禁制とされてきたが、本研究により基底状態で 2 つの協奏的環化付加の経路をもち、立体効果により一方の経路を排他的にとることがわかった。</p> <p>4. 発表・出版実績または予定</p> <p>1) Machiguchi, T.; Okamoto, J.; Takachi, J.; Hasegawa, T.; Yamabe, S.; Minato, T. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2003, 125, 14446-14448.</p>	