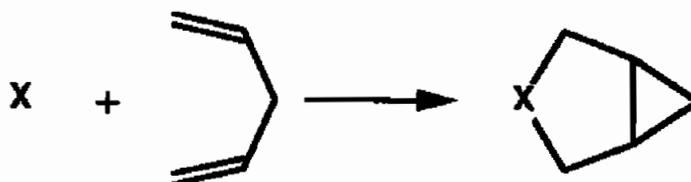


利 用 報 告 書

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)

1. 研究目的・内容

これまでキレトロピー反応については、主としてその分解過程に注目された理論的研究が行われてきた。逆に、キレトロピー試薬 (X) が 1, 4-ペンタジエン骨格をもつ反応基質に付加する反応においては、大きな歪をもつシクロプロパンリングを生成する可能性がある。本研究では、キレトロピー反応において、シクロプロパンリングの生成が可能かどうかを理論的に研究した。



2. 研究方法・計算方法

キレトロピー試薬としては、CO, SO₂, C-H, PCl₃, CCl₄, SiCl₄, の 5 つを、反応基質としては、1, 4-ペンタジエンおよび tricyclo [5. 3. 1. 0^{1,2}] undeca-2, 5-diene を選び、10種類の反応経路とその活性化エネルギーを求めた。反応経路の追跡には、B3LYP/6-31G (d) 法を用いた。遷移状態の構造は、振動解析および IRC 計算により確認した。

3. 研究成果

計算結果から、本研究で取り上げた10種類の反応はすべて1段の協奏的反応であることが分かった。キレトロピー試薬が CCl₄, SiCl₄, の場合、その遷移状態の構造は Woodward-Hoffmann (H-F) 則が予測するC₂の対称性をもったものから大きくずれていることが示された。この原因は、フロンティア軌道論から反応基質の電子供与性とキレトロピー試薬の電子受容性の大きさにあることが示された。即ち、電子供与性が大きく、かつ/または電子受容性の大きい場合は、遷移状態の構造はH-F則の予測に従わないことが分かった。実際に、電子供与性が大きくかつ電子受容性の大きいモデル系について調べると、反応は協奏反応ではなく中間体を経る2段の反応になることが分かった。

また、シクロプロパンリング生成の可能性を調べると、反応基質のHOMOとキレトロピー試薬のLUMOのエネルギーレベルの差が小さければシクロプロパンリングの生成が可能であることがわかった。

4. 発表・出版実績または予定

- 1) Yamabe, S.; Tsuchida, N.; Minato, T.; Machiguchi, T. *Theor. Chem. Acc.* 2005, 113, 95-106.