

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

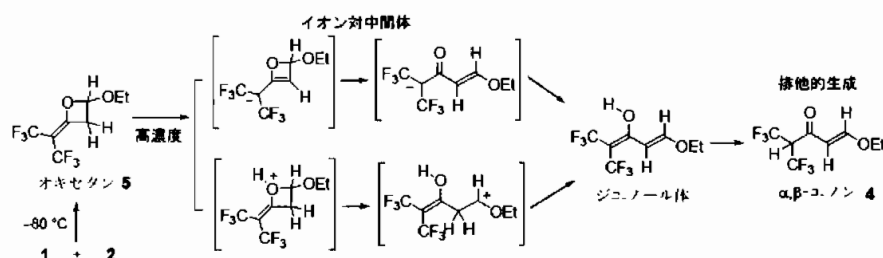
ケテン-オレフィン反応は、シクロブタノンの他に副生成物 (α, β -エノン) を生成することが報告されている。本研究では、副生成物である α, β -エノンがどのような反応機構で生成するかを研究した。

2. 研究方法・計算方法

ケテン-オレフィン反応の経路は、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) with SCRF) により求めた。

3. 研究成果

ケテン-オレフィン反応は、シクロブタノンの他に副生成物 (α, β -エノン) を生成する。この副生成物について検討した結果、これはケテン-オレフィン反応における主生成物であることを見出した。通常反応濃度かつ基質の置換基がかさ高くない場合は、定説通りシクロブタノンを排他的に生成する。一方、高濃度または基質の置換基がかさ高い場合は α, β -エノンを排他的に生成する。高濃度条件下の反応は、通常濃度の反応と異なり、オキセタンの分子間反応によるイオン対機構で進行することを見出した。すなわち本反応が基質の置換基および濃度条件に依存するプロダクト生成の選択性を示すことを見出した。



4. 発表・出版実績または予定

Machiguchi, T.; Okamoto, J.; Morita, Y.; Hasegawa, T.; Yamabe, S.; Minato, T. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 44-45.