

# 利 用 報 告 書

課 題 名	化学反応の経路に関する理論的研究
(英 文 名)	Theoretical Study on Chemical Reaction Paths
利用者名	湊 敏 (情報処理センター)

## 1. 研究目的・内容

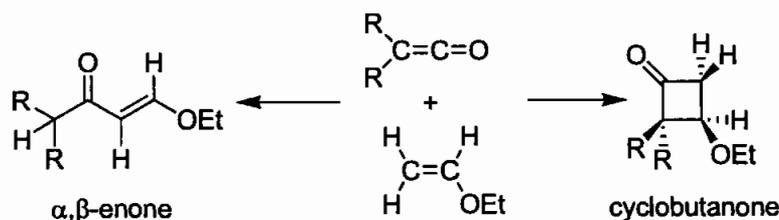
ケテンーオレフィン反応は、シクロブタノンの他に副生成物 ( $\alpha$ ,  $\beta$ -エノン) を生成することが報告されている。本研究では、副生成物である  $\alpha$ ,  $\beta$ -エノンがどのような反応機構で生成するかを研究した。

## 2. 研究方法・計算方法

ケテンー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

ケテンーオレフィン反応は、シクロブタノンの他に副生成物 ( $\alpha$ ,  $\beta$ -エノン) を生成する。この副生成物について検討した結果、この副生成物と考えられていた生成物は、ケテンー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  $\alpha$ ,  $\beta$ -エノンを排他的に生成する。高濃度条件下の  $\alpha$ ,  $\beta$ -エノンを生成する反応は、通常濃度の反応と異なり、オキセタン2分子が分子間反応を起こし、イオン対を生成する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スイッチング現象をおこす反応であることを見出した。



## 4. 発表・出版実績または予定

S.Yamabe, T.Minato, A.Ishiwata, O.Irinamihira, T.Machiguchi, *J.Org.Chem.*, 2007, 72, 2832-2841.