

# 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><b>1. 研究目的・内容</b></p> <p>ジェン (1) とオレフィン (2) の反応では、<math>[4+2]</math> 付加反応と <math>[2+2]</math> 付加反応が起こる可能性がある。フロンティア軌道論や Woodward-Hoffmann 則 (W-H則) では、<math>[1+2]</math> 付加反応が有利であることを予測し、多くの実験結果も <math>[4+2]</math> 付加反応が起こることを示している。実験では、<math>[2+2]</math> 付加反応も起こることは知られているが、この反応は例外と考えられてきた。本研究では、本当に <math>[2+2]</math> 付加反応が例外反応であるのかを反応経路を求めることにより理論的立場から考察した。</p> <div style="text-align: center;"> <p>The diagram shows the reaction of diene 1 (1,3-butadiene) and dienophile 2 (methyl acetylene). Two pathways are indicated: a <math>[4+2]</math> cycloaddition leading to a cyclohexene derivative, and a <math>[2+2]</math> cycloaddition leading to a bicyclic derivative.</p> </div>	
<p><b>2. 研究方法・計算方法</b></p> <p>ジェンとオレフィンの反応経路は、6-31+G(d)基底関数を用いたCASSCF(6,6)法 (CASSCF(6,6)/6-31+G(d)) により求めた。反応中間体および遷移状態の構造の確認は、振動解析を行うことにより行った。</p>	
<p><b>3. 研究成果</b></p> <p>CASSCF 計算の結果、この付加反応では <math>[2+2]</math> 付加反応は例外的な反応ではなく、確かに <math>[4+2]</math> 付加と <math>[2+2]</math> 付加の経路が存在することが確かめられた。<math>[4+2]</math> 付加反応は、フロンティア軌道論やW-H則が予測するように、1 段の協奏的反應であることが確かめられた。一方、<math>[2+2]</math> 付加反応は、まず最初に 1 中心付加反応が起こりピラジカル中間体が生成し、その後閉環する多段階の反應であることはわかった。<math>[4+2]</math> 付加反応と <math>[2+2]</math> 付加反応を決定する因子は、1 中心付加で生成するピラジカル中間体の安定性であることが分かった。すなわち、ピラジカル中間体が安定であれば <math>[2+2]</math> 付加反応を起こし、不安定であれば <math>[4+2]</math> 付加反応を起こすことが分かった。</p>	
<p><b>4. 発表・出版実績または予定</b></p> <p>未定</p>	