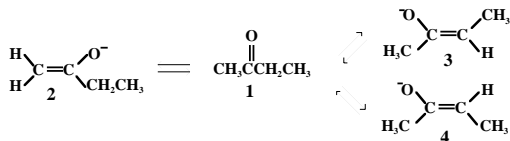


## 非経験的分子軌道法による活性アルキル基の反応性の検討 VII 2-Butanoneのdeprotonation過程における溶媒効果

池田 浩人<sup>1</sup>, 湯川 美穂<sup>1</sup>, 新矢 時寛<sup>1</sup>(<sup>1</sup>福岡大薬)

【目的】塩基触媒を用いた alkyl nitrite による活性アルキル化合物のニトロソ化反応は、deprotonation、C-N bond formation 及び elimination から成る 3 段階反応であることを提唱し、各段階の機構を非経験的分子軌道法により検討している。今回は 2-butanone(**1**)のCH<sub>3</sub>Oによるdeprotonationに関する溶媒効果を考慮した計算を行った。【方法】Gaussian98を用い、気相中での計算を行って遷移状態(TS)を求め、IRC計算で反応系のcomplex(C-I)と生成系のcomplex(C-II)を求めた。TS、C-I、C-IIの構造について、等密度分極連続体モデル(IPCM)法による溶媒効果を考慮したエネルギー計算を行った。構造最適化はHF/6-31G、エネルギー算出はMP3/6-31+Gで行った。【結果】本反応では3種のenolate anion(**2**、**3**、**4**)を生成し、その過程の活性化エネルギーの大小は**3**>**4**>**2**であり、enolate anionの安定性は、**3**>**2**>**4**の順であった。



【考察】本研究により、速度論的支配条件下では**2**が、熱力学的支配条件下では**3**が優先的に生成することが示唆され、溶媒効果を取り入れた分子軌道計算を行うことで、本反応の反応性や位置選択性を合理的に説明できるという新しい知見を得た。