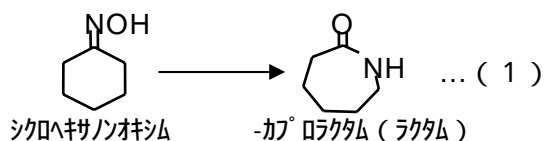


演 題	Mopacによる気相ベックマン転位反应用溶媒の最適化	
発 表 者 (所 属)	(宇部興産) 叶木朝則 後口隆 八尾滋	
連 絡 先	千葉県市原市五井南海岸 8 - 1 宇部興産株式会社高分子研究所基礎研究部	
キ ー ワ ー ド	Mopac、気相ベックマン転位反応	
開 発 意 図 適 用 分 野 期 待 効 果 特 徴 な ど		
環 境	適 応 機 種 名	
	O S 名	
	ソ ー ス 言 語	
	周 辺 機 器	
流 通 形 態 (右 の い ず れ か に を つ け て く だ さ い)	・日本コンピュータ化学会の無償利用 ソフトとする ・独自に頒布する ・ソフトハウス、出版社等から市販 ・ソフトの頒布は行なわない ・その他	具 体 的 方 法
	・未定	

Mopacによる気相ベックマン転位反応用溶媒の最適化

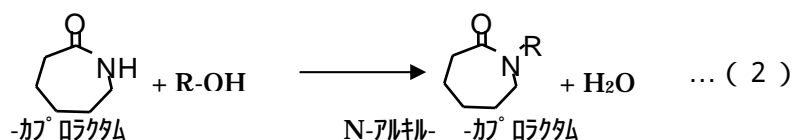
(宇部興産) 叶木朝則 後口隆 八尾滋

【緒言】シクロヘキサノンオキシム（オキシム）の気相ベックマン転位反応（式1）用溶媒として種々のものが検討されているが、ベンゼン、トルエン等は環境面からみて好ましくない。一方アルコールを溶媒とした場合環境的にも比較的好ましく、また他の溶媒に比べて活性が向上するという報告^{1,2)}がある。本研究では気相ベックマン転位反応における副反応（式2）の ΔH を計算することにより、副生物を抑制可能な溶媒を探索するとともに、実験による計算結果の検証を行った。



【計算方法】 ΔH の計算には半経験的量子化学計算である WinMOPAC3.0 プログラムを使用し、パラメータには PM3 近似を使用した。

【結果および考察】シリカアルミナを触媒として用い、気相ベックマン転位反応を行った。メタノールを溶媒としたところ、オキシムからラクタムへの収率は 36.1%であった。このとき N - メチル - ϵ -カプロラクタムが十数%副生していたことから、生成物であるラクタムとアルコールが反応して N - メチル - ϵ -カプロラクタムが副生する機構（式2）が考えられる。



次に、式2の反応を抑制可能な溶媒の探索を目的として、種々のアルコールを用いたときの ΔH （生成物系のエネルギー - 反応物系のエネルギー）を計算した。アルコールとして、CH₃OH、C₂H₅OH、n-C₃H₇OH、i-C₃H₇OH、n-C₄H₉OH、t-C₄H₉OH を検討したところ、CH₃OH では ΔH が -1.3kcal/mol となり、副反応が進行しやすいことがわかった。一方 i-C₃H₇OH および t-C₄H₉OH を溶媒としたときに ΔH が正に大きく（それぞれ、3.29kcal/mol および 6.71kcal/mol）、副反応が進行しにくい事が予想された。

CH₃OH、C₂H₅OH および i-C₃H₇OH においてのみ実験により検証したところ、ラクタム収率は i-C₃H₇OH のときに 57.7%、C₂H₅OH のときに 51.7%、CH₃OH のときに 36.1%となり、計算結果と矛盾しない事がわかった。

1) N. Kob and R. S. Drago, *Catal. Lett.*, 49, 229 (1997).

2) L. X. Dai, R. Hayasaka, Y. Iwaki, K. A. Koyano and T. Tatsumi, *Chem. Commun.*, 1071 (1996).