

化学生命工学演習第二  
計算化学 レポート課題 1  
(担当：石田教員)

No.1610668 山口舞佳

## 1 目的

MOPAC を用いて、分子軌道の計算法を体験する。

## 2 原理

シクロペンタジエンと無水マレイン酸は簡単に協奏的[4+2]環化付加反応が生じることが知られている。2 カ所の炭素結合は完全に同時に生成し、反応中間体を経由しないことがわかっている。

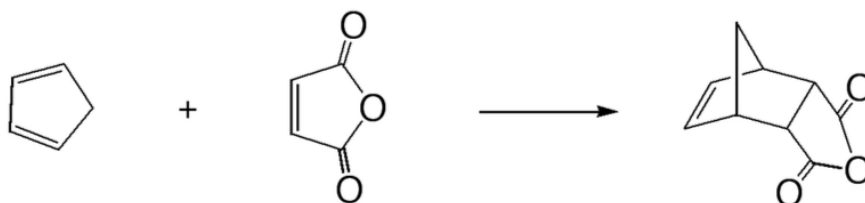


図 1. 協奏的環化付加反応

フロンティア軌道論によれば、主として分子軌道に制御される反応は、その反応初期過程に HOMO-LUMO 相互作用が必要である。一方の分子を電子供与側と見て、数ある分子軌道の中から HOMO を選びだし、もう一方を受容側と見て、その分子軌道の中から LUMO を選び出して反応機構を考える。相互作用は軌道同士の重なりに起因し、両者の対称性が合致し十分に重なることが必要となる。また両者のエネルギー準位が近いほど強く相互作用する。分子軌道同士の相互作用の生じ方は、等核二原子分子で学んだ時の如く、原子軌道同士の相互作用の議論を分子系へ拡張したものとなる。フロンティア軌道論では、反応を電子密度分布だけに求めるのではなく、空軌道の役割を指摘している点に注意する。

## 3 実験操作

### 3.1 使用ソフト

- ChemDraw
- Chem3D

### 3.2 操作

ChemDraw を用いて構造式を描き、Chem3D にそれをコピー・ペーストし、計算を行った。計算に用いた設定は以下の通りである。

・ Minimize Energy

Property: Heat of formation と Molecular Surfaces

Theory: PM3

## 4 実験結果・課題

### 4.1 軌道エネルギー

得られた結果を、以下の表にまとめた。

表 1. 各化合物の生成熱及び軌道エネルギー

化合物	生成熱 / kcal · mol <sup>-1</sup>	軌道準位	軌道エネルギー / eV
シクロペンタジエン	31.696	HOMO (N=13)	-9.233
		LUMO(N=14)	0.324
無水マレイン酸	-90.155	HOMO(N=18)	-11.708
		LUMO(N=19)	-1.548
シクロペンテン	2.957	HOMO(N=14)	-9.524
		LUMO(N=15)	1.135
ブタジエン	30.989	HOMO-1(N=10)	-11.984
		HOMO(N=11)	-9.468
		LUMO(N=12)	0.264
		LUMO+1(N=13)	2.144
エチレン	16.609	HOMO(N=6)	-10.642
		LUMO(N=7)	1.228

## 4.2 分子軌道

### (i) シクロペンタジエンの HOMO

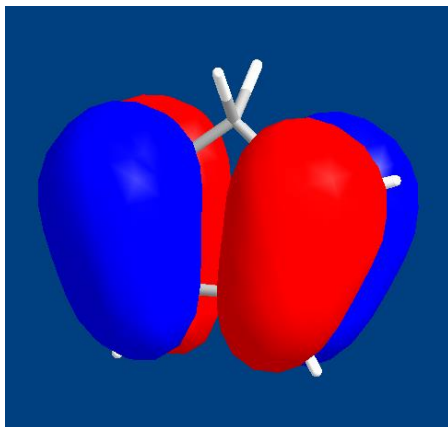


図 2. シクロペンタジエンの HOMO

シクロペンタジエン( $C_5H_6$ )は、価電子数 4 の炭素と価電子数 1 の水素からなるので、総価電子数は、

$$4 \times 5 + 1 \times 6 = \underline{26 \text{ 個}}$$

である。

電子配置図を描いた時、シクロペンタジエンの HOMO は  $N=13$  より、下から 13 番目の軌道である。

### (ii) 無水マレイン酸の LUMO

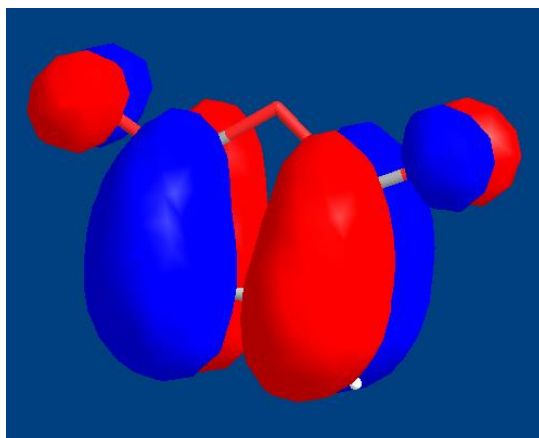


図 3. 無水マレイン酸の LUMO

無水マレイン酸( $C_4H_2O_3$ )は、価電子数 4 の炭素と価電子数 1 の水素、価電子数 6 の酸素からなり、総価電子数は、

$$4 \times 4 + 1 \times 2 + 6 \times 3 = \underline{36 \text{ 個}}$$

である。

電子配置図を描いた時、無水マレイン酸の LUMO は  $N=19$  より 下から 19 番目の軌道である。

### (iii) シクロペンタジエンと無水マレイン酸の分子軌道

シクロペンタジエンと無水マレイン酸が接近し、遷移状態へ向かうと想定する。シクロペンタジエンと無水マレイン酸の位相より、二つの化合物が HOMO/LUMO 係数の大きい反応点による軌道相互作用から安定を示すので、結合性軌道ができえる。よって (i) (ii) の分子軌道の重なりは有効であると考えられる。

### (iv) シクロペンテンの HOMO

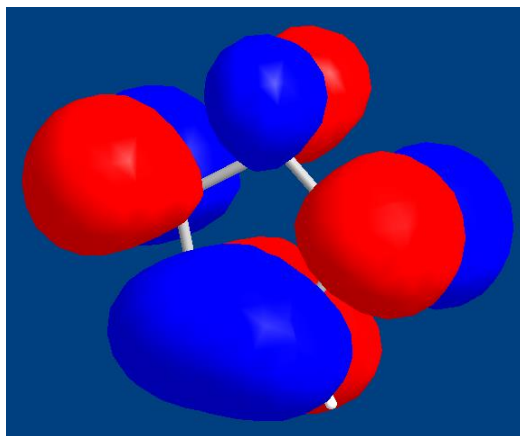


図 4. シクロペンテンの HOMO

シクロペンテンと無水マレイン酸は、位相の対称性が一致せず軌道同士の相互作用がないため、反結合性軌道ができてしまい不安定となる。よってこの二つの化合物の分子軌道の重なりは無効であると考えられる。Woodward-Hoffmann 則は以下のようになっている。

(v) ブタジエンの HOMO

表 1 より、ブタジエンの HOMO の軌道エネルギーは-9.47 eV、シクロペンタジエンの HOMO の軌道エネルギーは-9.23 eV である。比較すると、シクロペンタジエンの方が 24 eV だけ大きい。電子供与基は分子軌道のエネルギーを上昇させるので、シクロペンタジエンの方が電子供与性は大きいと考えられる。

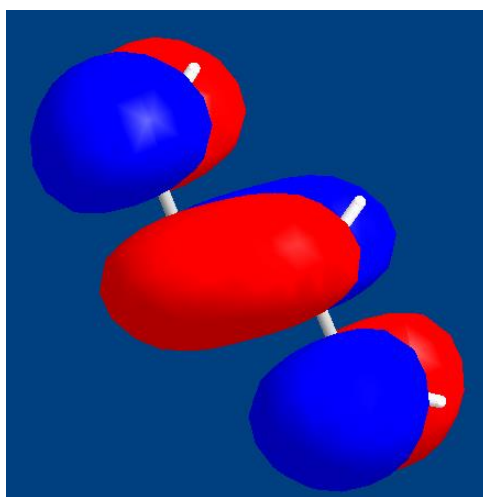


図 5. ブタジエンの HOMO

表 1 より、エチレンの LUMO の軌道エネルギーは 3.89 eV、無水マレイン酸の LUMO の軌道エネルギーは-1.55 eV である。エチレンの方が 5.44 eV だけ大きい。電子求引基は分子軌道のエネルギーを低下させるので、無水マレイン酸の方が電子求引性は大きいと考えられる。

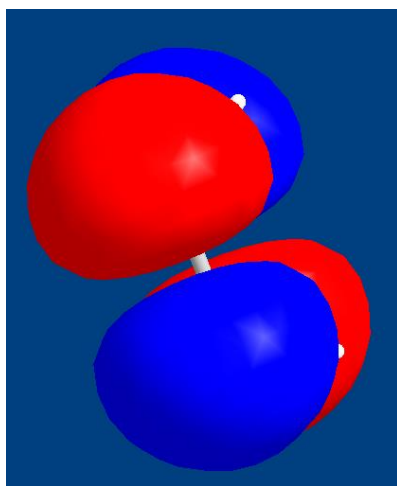
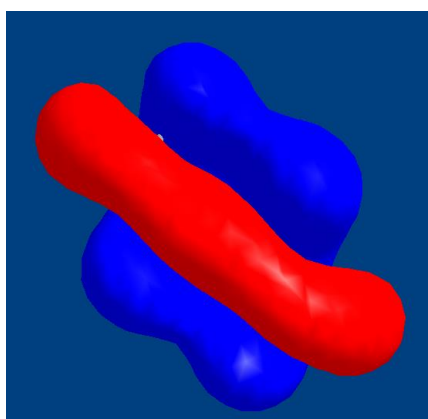


図 6. エチレンの LUMO

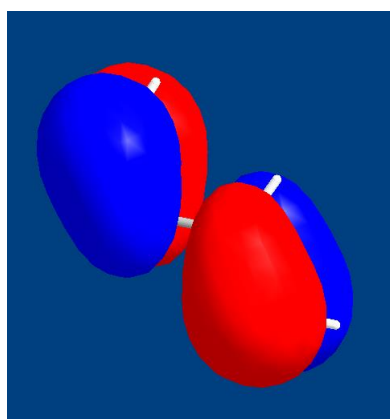
Diels-Alder 型反応において、 $2\pi$  の試薬の方(ジエノフィル)に電子求引基が結合していると反応が容易に進行する。その理由は、電子求引基によってジエノフィルの分子軌道エネルギーが下がることで、HOMO と LUMO のエネルギー準位が近づき、軌道準位の差  $\Delta E$  が小さくなり、強い結合になるためであると考えられる。

vi) Hückel 計算の信頼性

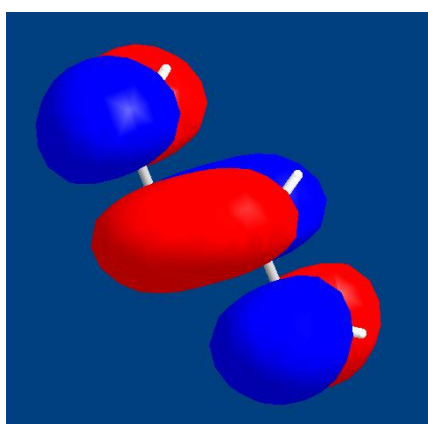
ブタジエンの HOMO-1、HOMO、LUMO、LUMO+1 の分子軌道を以下に示す。これらが予習問題 B-2 と等しくなることから、信頼性があると考えられる。



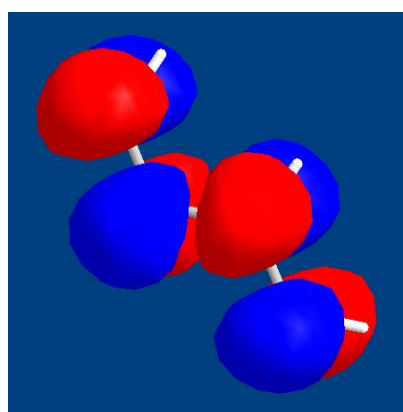
HOMO-1



HOMO



LUMO



LUMO+1

図 7. ブタジエンの立体構造