

化学生命工学演習第二
計算化学 B, C レポート課題
(担当：石田教員)

2019 年 2 月 4 日提出

No.1610668 山口舞佳

1 原理

1.1 反応の位置選択性と配向性

フロンティア軌道論によれば、求電子的、求核的、ラジカル的反応の起こる位置は、
(a)求電子的な場合は、その分子の HOMO の 2 電子の電子密度
(b)求核的な場合は、その分子の LUMO の 2 電子の電子密度
(c)ラジカル的な場合は、(a)、(b)で述べた二つの軌道の 1 電子による電子密度の和
の反応指数が大きい位置であると予想される。a、b、c はそれぞれ求電子、求核、およびラジカル反応指数と定められる。求電子あるいは求核反応の場合は、HOMO または LUMO を描くことで、その大きなローブを有する原子が反応性の高い原子であると理解することができる。

1.2 反応熱の算出

MOPAC の特徴は、定量性を追求しているところである。MOPAC の計算では、生成熱を求めることができる。生成熱はその定義からもわかるように、異なる物質間相互でも比較することができる量であるが、実験装置の水準が高いため計算機実験により代用し、分子構造の再現を行う。

2 実験操作

2.1 使用ソフト

- ・ ChemDraw
- ・ Chem3D

2.2 操作

パソコンで、ChemDraw を用いて構造式を描き、Chem3D 上に構造式を挿入し計算を行った。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

3 実験結果・課題

3.1 (B)反応の位置選択性と配向性

得られた測定結果を、以下の表にまとめた。

表 1. 各化合物の生成熱と軌道エネルギー

化合物	生成熱 / kcal · mol ⁻¹	軌道準位	軌道エネルギー / eV
ニトロベンゼン	14.43	HOMO (N=23)	-10.6
		LUMO(N=24)	-1.13
ナフタレン	40.56	HOMO(N=24)	-8.84
		LUMO(N=25)	-0.41
アントラセン	61.50	HOMO(N=33)	-8.25
		LUMO(N=34)	-0.97
フェノール	-21.75	HOMO(N=18)	-9.18
		LUMO(N=19)	0.29
2-ナフトール	-4.36	HOMO(N=27)	-8.65
		LUMO(N=28)	-0.44

(i)芳香族化合物の振る舞い

芳香族化合物にニトロ化を行うとき、芳香族化合物は電子の供与側として振る舞い、軌道は HOMO の電子密度を考える。

また、芳香族化合物にアシル化を行うとき、芳香族化合物は電子の受容側として振る舞い、軌道は LUMO の電子密度を考える。

(ii)部位の反応性

等高線の値を初期値 0.01 から 0.02 に変更した際の、ナフタレンの HOMO および LUMO を図 1 に示した。これより、C1、C4、C5、C8 部位で電子密度が高いため、ここで反応すると考えられる。

等高線の値を初期値 0.01 から 0.02 に変更した際の、アントラセンの HOMO および LUMO を図 2 に示した。これより、C9、C10 部位で電子密度が高いため、この部位で反応すると考えられる。

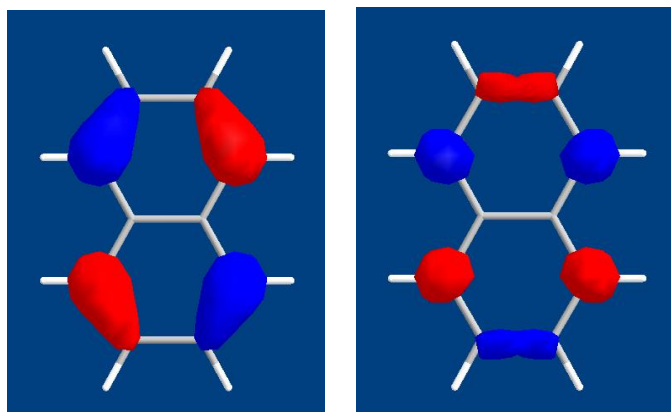


図 1. ナフタレンの HOMO 軌道(左)と LUMO 軌道(右)

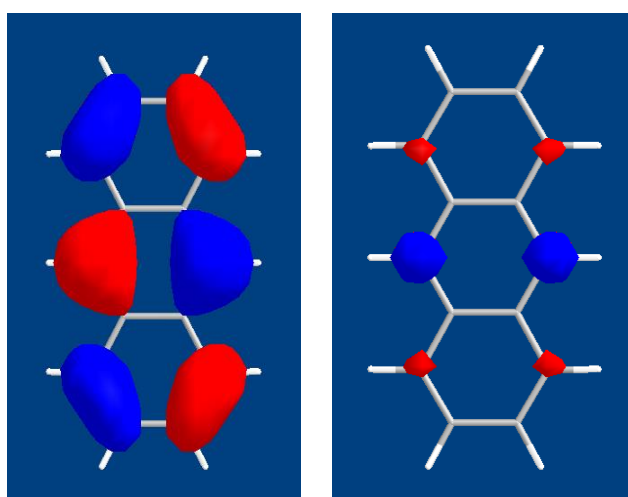


図 2. アントラセンの HOMO 軌道(左)と LUMO 軌道(右)

(iii) ナフタレンの反応部位

図 1 より、ナフタレンにおける HOMO と LUMO で電子密度が高い部位は一致している。したがって、反応性が高い部位も一致するである。

(iv) フェノールの配向性

フェノールの HOMO 分子軌道を次に示した。これより、C1, C5 部位(オルト位)と C3 部位(パラ位)に位相が現れているのが見て取れる。したがって、フェノール性水酸基は、ニトロ化に対して o-, p-配向性を示す。

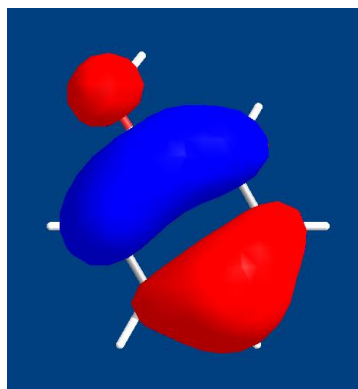


図 3. フェノールの分子軌道

(v)アゾカップリングの反応部位

アゾカップリングは求電子反応を起こすことより、2-ナフトールは HOMO を考え、次にその分子軌道を示した。これより、C1 部位の電子密度が大きいため、その部位が大きく反応すると予想される。

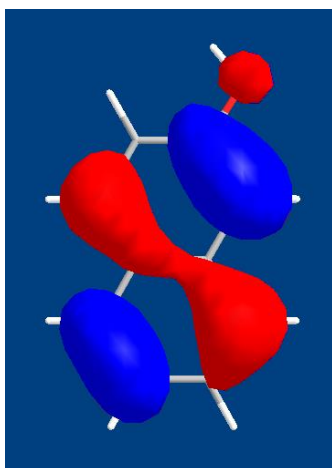


図 4. 2-ナフトールの分子軌道

3.2 (C)反応熱の算出

得られた測定結果を、以下の表にまとめた。

表 2. 各化合物の生成熱

化合物	生成熱 /kcal・mol ⁻¹
1-ブテン	1.38
トランス-2-ブテン	-3.82
シス-2-ブテン	-3.60
メチルシクロプロパン	8.50
シクロヘキセン	-4.95
シクロヘキサ-1,3-ジエン	20.61
ベンゼン	25.08
シクロヘキサン	-31.11

表 3. 各化合物の結合長と結合角

化合物	部位	結合長	結合角
シクロヘキセン	C4-C5	1.334	-
	C3-C4, C5-C6	1.487	-
	C1-C2	1.519	-
	C6-C1, C2-C3	1.521	-
シクロヘキサ-1,3-ジエン	C2-C3, C4-C5	1.338	-
	C3-C4	1.449	-
	C1-C2, C5-C6	1.484	-
	C6-C1	1.527	-
	C3	-	120.84
ベンゼン	全辺	1.386	-
	全角	-	120.00
シクロヘキサン	全辺	1.521	-

(i)熱力学的な安定性

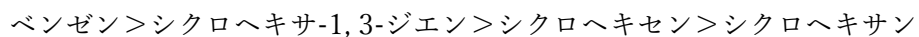
化合物は、生成熱が低ければ低いほど安定性が高まる。

よって表 3 より、1-ブテン、トランス-2-ブテン、シス-2-ブテン、メチルシクロプロパンの安定性の順序は次のようになる。

トランス-2-ブテン>シス-2-ブテン>1-ブテン>メチルシクロプロパン

(ii) 二重結合数による反応熱の変化

題意の三つの化合物の反応熱は表 2 に示した。反応熱の高さの順番は、



であり、重結合の数が増えるほど反応熱が高くなっている。

シクロヘキセンの水素付加反応におけるエンタルピー変化は、

$$-130.7 - (-20.81) = -109.89 \text{ kJ/mol}$$

となる。シクロヘキサ-1, 3-ジエンの水素付加反応におけるエンタルピー変化は、

$$-130.7 - 86.56 = -217.26 \text{ kJ/mol}$$

となる。ベンゼンの水素付加反応におけるエンタルピー変化は、

$$-130.7 - 105.3 = -236 \text{ kJ/mol}$$

となる。

内部エネルギー変化が大きくなればなるほど、結合力は強くなり安定となる。したがってベンゼンが最も安定である。

(iii) 各化合物の結合長と結合角およびベンゼンの構造の特徴

各化合物の結合長と結合角は表 3 にまとめた通りである。

ベンゼンに関しては、全ての部位の結合長と結合角が等しい、正六角形の平面構造である。