

反応解析実験

注意事項

ここに記載されている問題は、以下のテキストを参考に作成しています。著作権保護の問題があるので授業の学習用としてのみ使用し、第三者に再配布しないでください。また無断転載・掲載、商用利用は絶対にしないで下さい。本資料の内容は、教育段階に見合う正確さを確保するよう留意して作られていますが、その完全性を保証するものではありません。

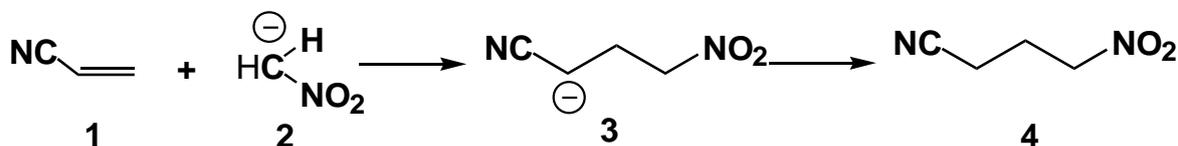
「計算科学実験」 堀 憲次/山崎玲子 著(丸善株式会社)

「分子軌道法でみる有機反応」-MOPAC 演習-
田辺和俊/堀 憲次 編(丸善株式会社)

「計算有機化学実験」
園田高明/友田修司/堀 憲次/平山俊一/千住孝俊 共訳(アイネック学術出版)

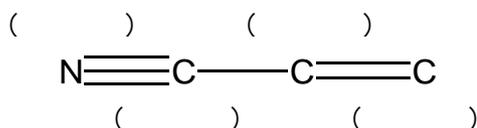
実験 Michael 反応

カルボアニオンが α, β -不飽和カルボニル化合物に対して β 位へ 1,4-共役付加する理由を次の式で示されるモデル反応を用いて説明する。

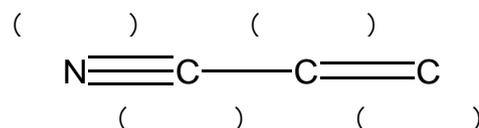


問1 <<有機電子論とフロンティア軌道理論による反応予測>>

1の構造を最適化し、水素以外の重原子の静電ポテンシャル値を比較せよ。また LUMO における各原子の軌道係数を比較せよ。それぞれの結果から求核攻撃を最も受けやすい位置を予想せよ。【キーワード: AM1, EF, PRECISE, VECTORS, ESP】



静電ポテンシャル電荷



LUMO の軌道係数

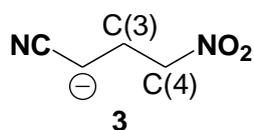
問2 生成系 3 の構造を最適化せよ。

【キーワード: AM1, EF, PRECISE, CHARGE=-1】

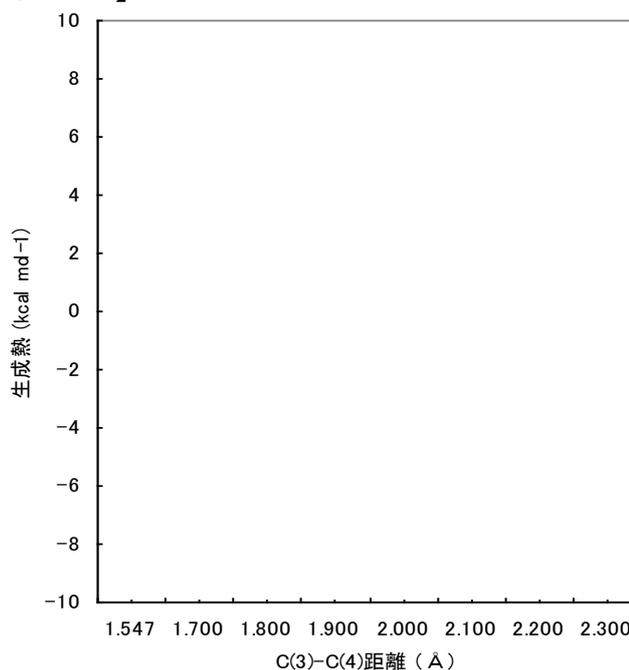
問3 <<反応座標の決定とポテンシャル曲線の極大探索>>

最適化された生成系 3 の構造をもとに C(3)-C(4) の距離を 0.1 Å ごとに最大 1.0 Å 伸ばす方向(結合が切れる方向)に変化させてポテンシャル曲線を描け。

【キーワード: AM1, EF, PRECISE, CHARGE=-1】



C(3)-C(4) (Å)	生成熱 (kcal mol ⁻¹)
1.547	
1.700	
1.800	
1.900	
2.000	
2.100	
2.200	
2.300	



問4 <<遷移状態の最適化>>

問3でポテンシャル曲線が最大となる構造を最も遷移状態に近い構造と考え最適化する。
【キーワード: AM1, TS, CHARGE=-1】

問5 <<振動解析>>

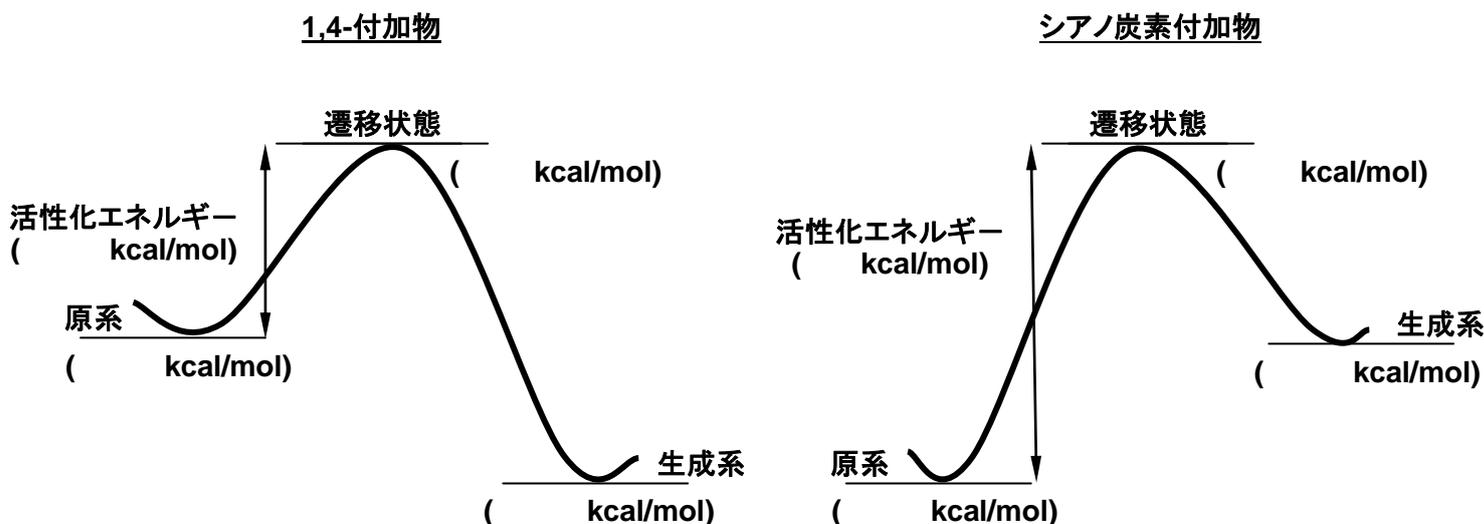
問4でえられた遷移状態の振動解析を行い、以下の2点を確認せよ。
【キーワード: AM1, FORCE, CHARGE=-1, LET】

- ①虚の振動数が一つしかないか。
- ②そのスペクトルが反応座標の方向を向いているか。

問6 <<IRC 解析>>

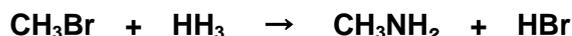
問4で得られた遷移状態のIRC解析を行い、目的とする反応の原系と生成系が得られるか確認せよ。
また、Michael反応のポテンシャル曲線を描き、活性化エネルギーを算出せよ。
【キーワード: AM1, IRC=01, CHARGE=-1, LARGE=100】

応用問題 同様の方法により、もう一方の反応の可能性としてシアノ基の炭素原子へカルボアニオンが付加する反応の活性化エネルギーを算出せよ。



実験 S_N2 反応

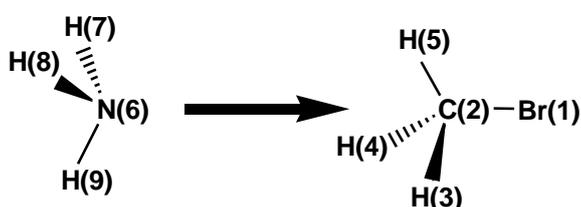
臭化メチルとアンモニアによる Menshutkin 反応の反応機構の詳細について解析する。



問 1 臭化メチルの構造を最適化せよ。

【キーワード: PM3, EF, PRECISE】

問 2 最適化された臭化メチルに, NH_3 を Br の反対方向から付加させた分子を作成する。



<<<<< 構造パラメーターとして以下の値を用いること >>>>>

- (1) $\text{C}(2)\text{-N}(6)=2.20 \text{ \AA}$, $\angle \text{Br}(1)\text{-C}(2)\text{-H}(3)=109.5^\circ$, $\angle \text{C}(2)\text{-N}(6)\text{-H}(7)=104.5^\circ$
- (2) $\text{H}(7)\text{-N}(6)\text{-C}(2)$ と $\text{N}(6)\text{-C}(2)\text{-H}(3)$ の二面体角を 180°
- (3) $\text{N}(6)$ と $\text{H}(7)$ を定義する参照原子は, $\text{N}(6)\text{-C}(2)\text{-H}(3)$

問 3 <<ミニマムエネルギーパス>>

問 2 で作成した分子を使ってミニマムエネルギーパスを計算する。

【キーワード: PM3, EF, PRECISE】

<<<<< 入力ファイル作成上の注意 >>>>>

- (1) $\text{C}(2)\text{-N}(6)$ 距離の最適化フラッグを-1とする。
- (2) additional data に $\text{C}(2)\text{-N}(6)$ 距離を変化させる値 ($2.2\sim 1.6 \text{ \AA}$ の範囲で 0.1 \AA きざみ)を入れる。

問 4 <<遷移状態の探索>>

横軸に C-N 距離, 縦軸に生成熱をとったポテンシャル曲線を作成する。

問 5 <<遷移状態の最適化>>

作成されたグラフから, 遷移状態に最も近いと思われる構造の検討をつける。アーカイブファイルから相当する構造を抜き出し, 遷移状態を探す。

【キーワード: PM3, TS, PRECISE】

※先に-1に設定した N 原子の最適化フラッグを 1 にすることを忘れないこと

問 6 <<振動解析>>

遷移状態計算のアーカイブファイルを用いて振動解析を行い, ①ただ一つの負の固有関数を有する基準振動があるか②その基準振動が反応座標の方向を向いているかことを確認する。

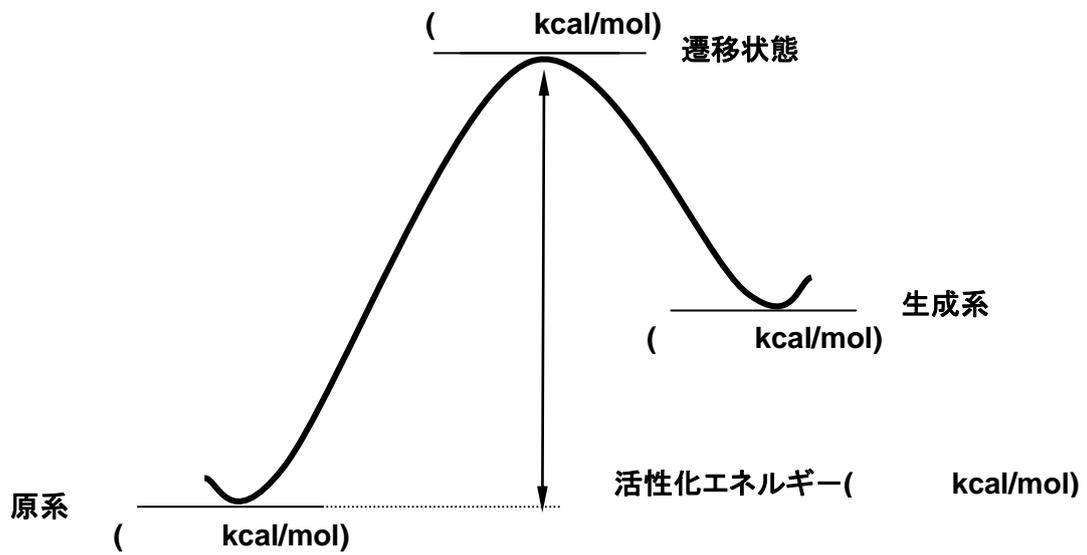
【キーワード: PM3, FORCE, PRECISE】

問7 <<IRC解析>>

最適化された遷移状態を使って、反応座標計算を行い、反応座標に沿った構造変化をみよ。

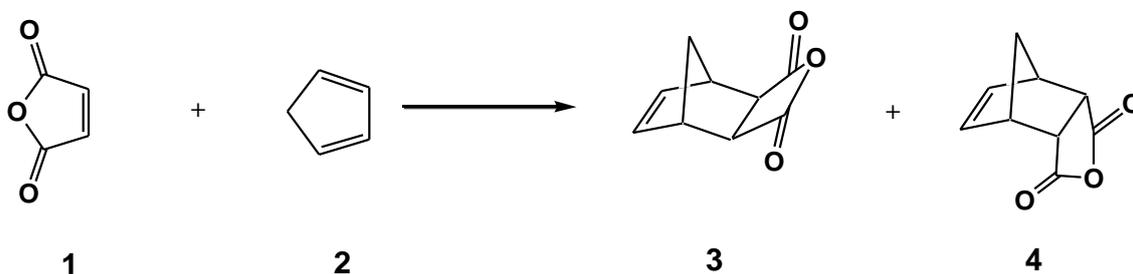
【キーワード:PM3, IRC=01, PRECISE, LARGE=100】

問8 IRC解析の結果から活性化エネルギーを算出せよ。



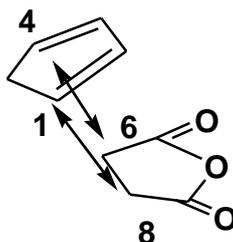
実験 Diels-Alder 反応

シクロペンタジエンと無水マレイン酸の Diels-Alder 反応の遷移状態を求め、反応座標の計算を行い、Endo 形と Exo 形の生成物を与える遷移状態を計算し、生成熱を比較せよ。



問 1 無水マレイン酸の構造を最適化せよ。
【キーワード: PM3, EF, PRECISE】

問 2 <<ミニмумエネルギーパス>>
最適化された無水マレイン酸にシクロペンタジエンを Endo 付加させた分子を作成せよ。
【キーワード: PM3, EF, PRECISE, SYMMETRY】



<<<<<< 構造パラメーターとして以下の値を用いること >>>>>>

- (1) 生成する C1-C8, C4-C6 結合を 2.1 および 2.3 Å に固定した構造の最適化を行う。
- (2) 協奏的機構 (C1-C8 と C4-C6 結合の同時形成) を再現するため、キーワード「SYMMETRY」を用いて入力を作成する。

問 3 <<遷移状態の探索 (SADDLE 計算)>>
問 2 で得られたアーカイブファイルを編集して、SADDLE 計算のための入力を作成する。
【キーワード: PM3, SADDLE】

<<<<<< 入力ファイル作成上の注意 >>>>>>

- (1) SADDLE 計算に用いる二つの Z-matrix は、同じ順序で同じ結合様式のものを使わなくてはならない。

問 4 <<遷移状態の最適化>>
問 3 で得られた構造を用いて、遷移状態の最適化を行う。
【キーワード: PM3, TS, PRECISE】

問 5 <<振動解析>>

問 4 で得られた遷移状態の振動解析を行い。以下の 2 点を確認せよ。

【キーワード: PM3, FORCE, LET】

- ①虚の振動数が一つしかないか。
- ②そのスペクトルが反応座標の方向を向いているか。

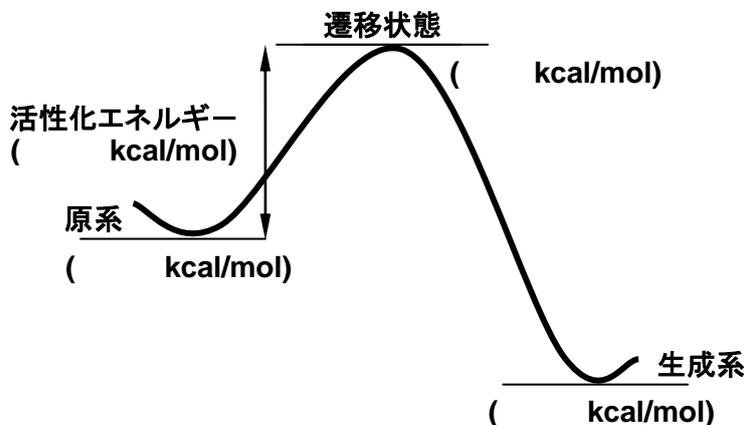
問 6 <<IRC 解析>>

問 5 で得られた遷移状態の IRC 解析を行い、目的とする反応の原系と生成系が得られるか確認せよ。また、反応のポテンシャル曲線を描き、活性化エネルギーを算出せよ。

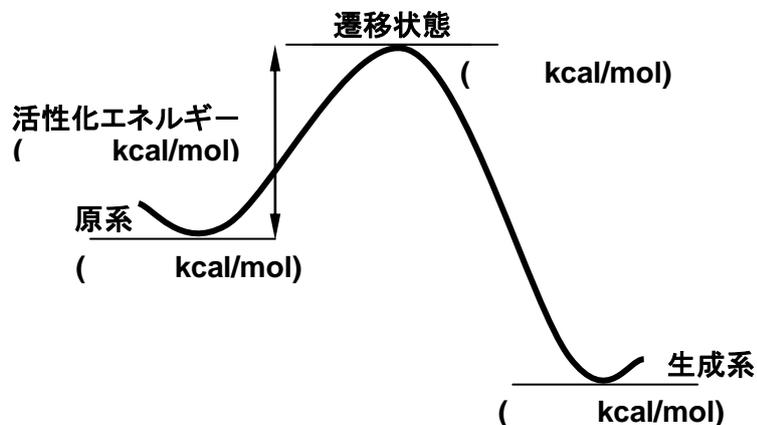
【キーワード: PM3, IRC=01, LARGE=100】

応用問題 同様の方法により、もう一方の可能性として Exo 付加反応生成物の活性化エネルギーを算出し比較せよ。

Endo 付加物



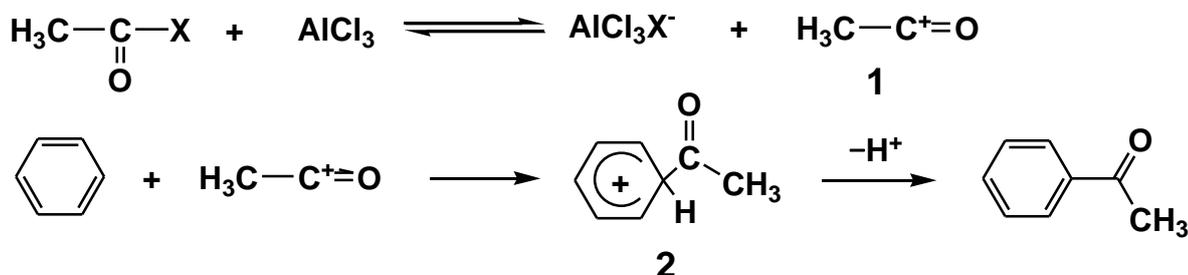
Exo 付加物



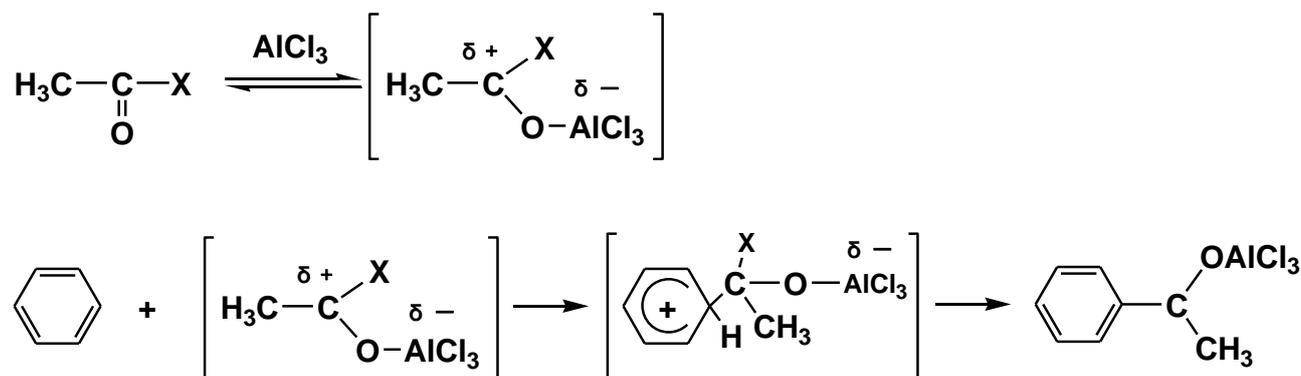
実験 Friedel-Crafts 反応

Friedel-Crafts 反応は芳香環に直接アルキル基やアシル基を導入する方法として有用である。Friedel-Crafts アシル化反応の反応機構としては、以下に示す二つがあげられ、これらは競争的に起きていると考えられる。ベンゼンのアセチル化反応について反応解析を行う。

(1) アシリウムカチオンが生成し、求電子体として作用する。



(2) ハロゲン化アシルと塩化アルミニウムの酸-塩基錯体が生成し、それが求電子体として作用する。



問 1 <<有機電子論とフロンティア軌道理論による反応予測>>

1 の構造を最適化し、水素以外の重原子の静電ポテンシャル値を比較せよ。また LUMO における各原子の軌道係数を比較せよ。それぞれの結果から求核攻撃を最も受けやすい位置を予想せよ。【キーワード: AM1, EF, PRECISE, CHARGE=1, VECTORS, ESP】



問 2 <<反応座標の決定とポテンシャル曲線の極大探索および遷移状態の最適化>>

アシリウムカチオン1とベンゼンとの求電子反応の遷移状態 2 を求めよ。

【キーワード: AM1, EF, PRECISE, CHARGE=1】【キーワード: AM1, TS, CHARGE=1】

問 3 <<振動解析>>

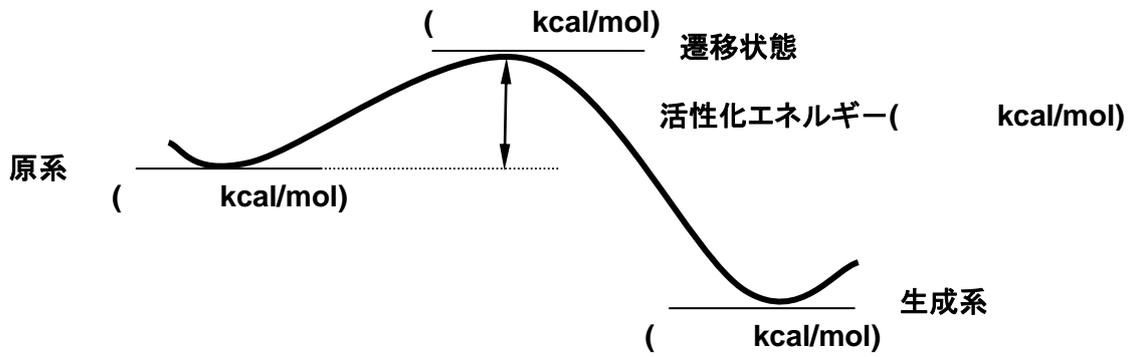
問 2 でえられた遷移状態の振動解析を行え。

【キーワード: AM1, FORCE, CHARGE=1, LET】

問 4 <<IRC 解析>>

問 3 で得られた遷移状態の IRC 解析を行い, Friedel-Crafts 反応のポテンシャル曲線を描き, 活性化エネルギーを算出せよ。

【キーワード: AM1, IRC=01, CHARGE=1, LARGE=100】

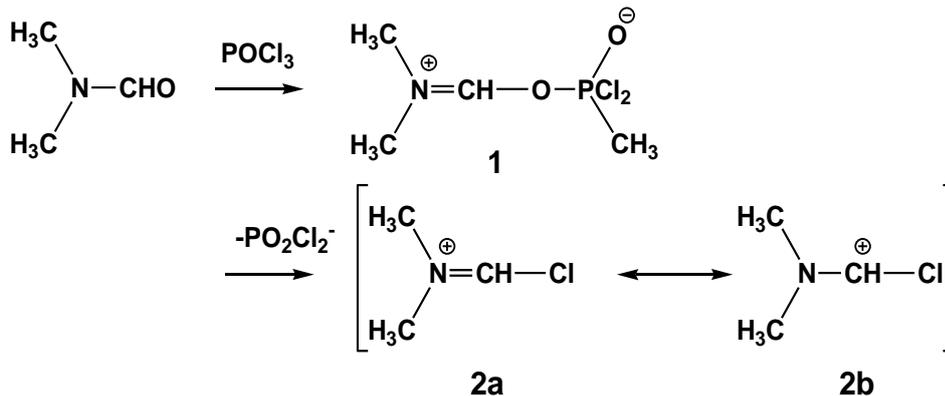


実験 Vilsmeier 反応

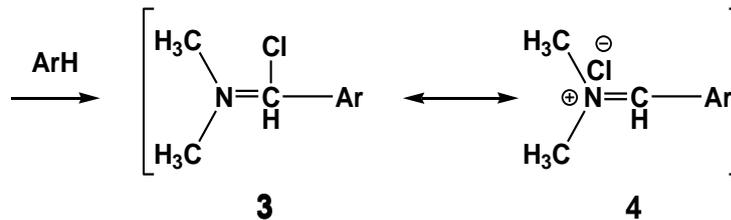
Vilsmeier 反応は、*N,N*-ジメチルホルムアミドと塩化ホスホリドを用いて、芳香族化合物、複素環化合物、オレフィン類におよびカルボニル化合物などをホルミル化する反応である。ベンゼンやナフタレンを基質にした場合、Vilsmeier 反応は進行しないが、ジメチルアミノ基、ヒドロキシル基、アルコキシル基を有する芳香環とは容易に反応し、相当するアルデヒドを与える。反応操作が簡単で温和な条件で反応が進行するために適用範囲が広く、ホルミル化合物の合成にしばしば用いられる。

ホルミル化の機構は次のように考えられる。

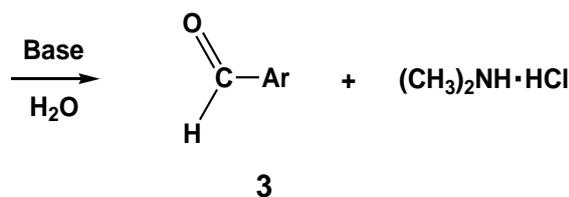
(1) *N,N*-ジメチルホルムアミドと塩化ホスホリルとから Vilsmeier 錯体 (1) を生成。



(2) 求電子的に芳香環などを攻撃してインモニウム塩を生成。

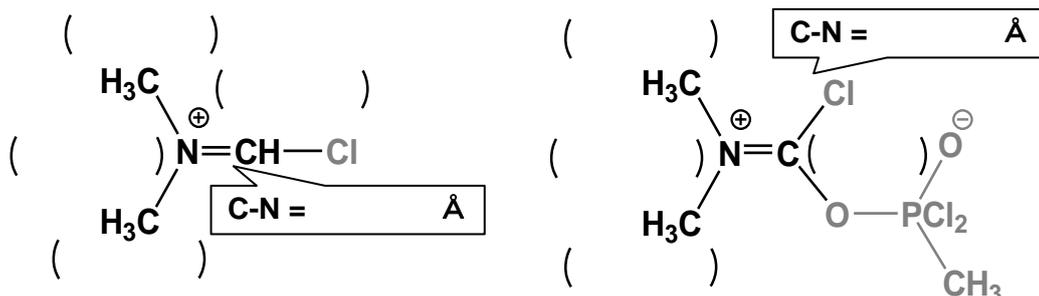


(3) 塩基で加水分解してアルデヒドを与える。

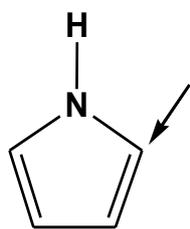


問 1 カチオン単独 (左下) と対アニオン (右下) を考慮した計算 (構造の最適化 & 静電ポテンシャル値) を行い、それぞれのカチオン部分の構造および電荷分布を求めよ。

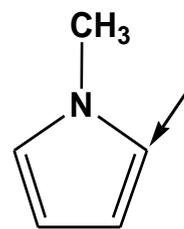
【キーワード: PM3, EF, PRECISE, CHARGE=1 or 0】



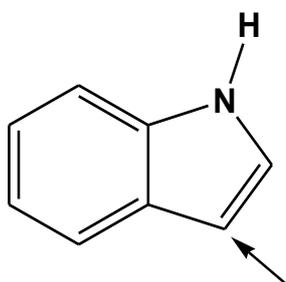
問 4 下図の化合物は、それぞれ矢印の位置に求電子攻撃を受ける。その位置選択性をフロンティア軌道理論で説明せよ。
【キーワード: PM3, EF, PRECISE, VECTORS, ALLVEC】



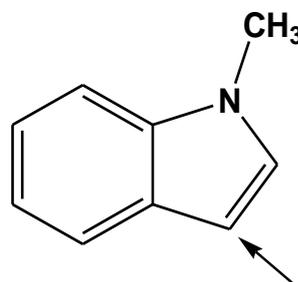
5



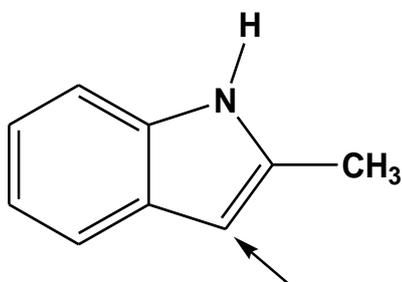
6



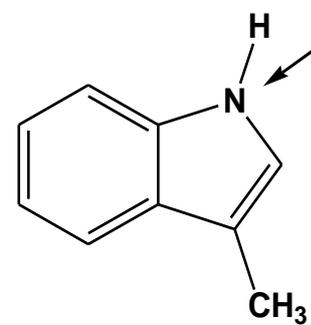
7



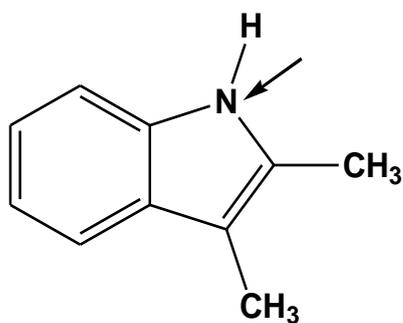
8



9



10



11