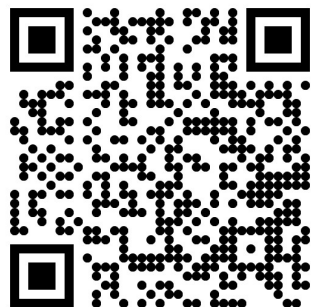


講義資料

<https://yamlab.net/lect-ac3>



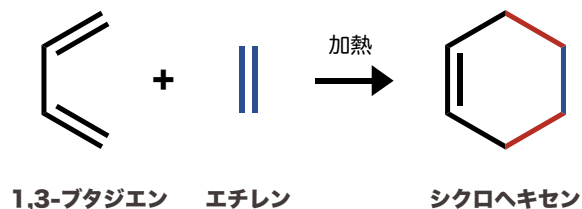
応用化学実験3：量子化学実験

Diels-Alder反応の解析

この実習で学ぶことは？

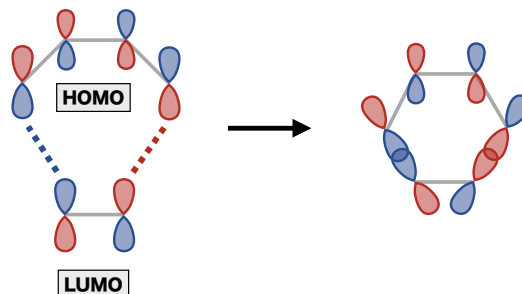
Diels-Alder反応とは？

共役ジエンにアルケンが付加して6員環構造を生成する [4+2] 環化付加反応の代表例



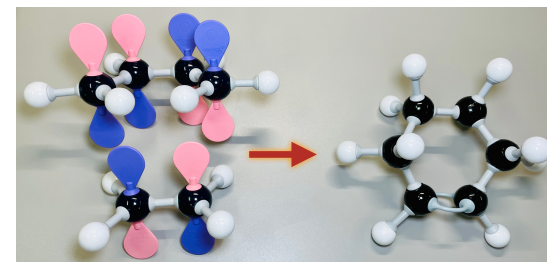
Diels-Alder反応を分子軌道で考える

ブタジエンの HOMO と エチレンの LUMO が相互作用することで、環化（結合形成）が起こる



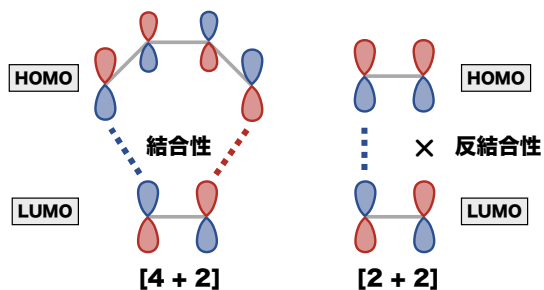
Diels-Alder反応を分子模型で考える

ブタジエンの HOMO と エチレンの LUMO が相互作用することで、環化（結合形成）が起こる



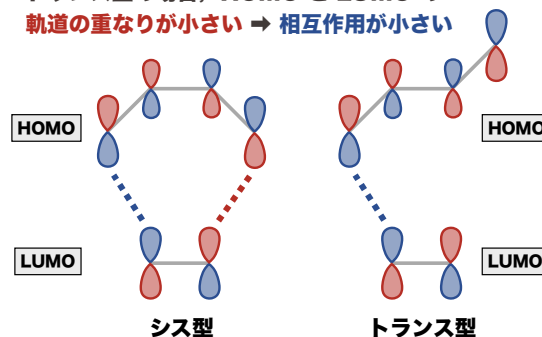
Diels-Alder反応を分子軌道で考える

エチレン同士の場合、HOMO と LUMO の位相がそろわない → 結合を形成しない

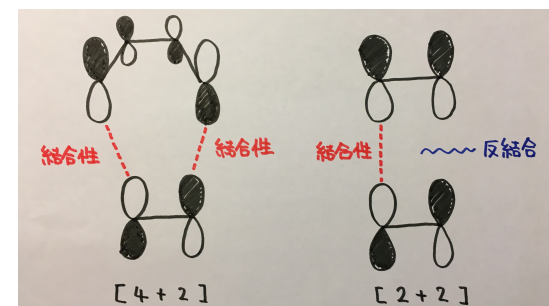


Diels-Alder反応を分子軌道で考える

トランス型の場合、HOMO と LUMO の軌道の重なりが小さい → 相互作用が小さい

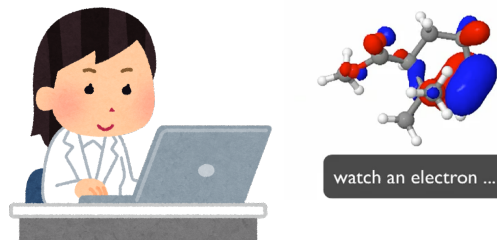


できる化学者は 図 や 模型 で考えて、
量子化学計算 で 理論的に解析 する！

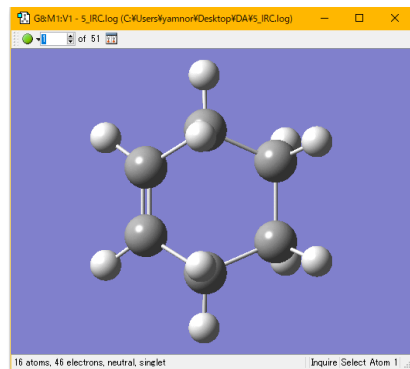


量子化学計算 とは？

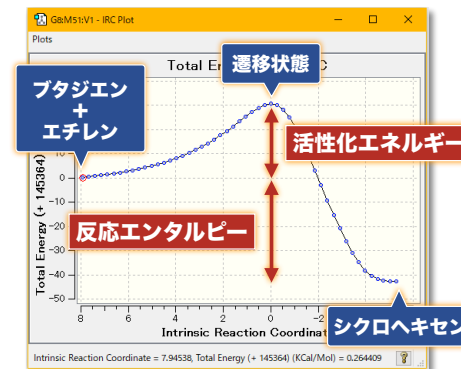
シュレディンガー方程式をコンピュータを用いて
まあまあ厳密に解くことで、**定量的な精度**で、
研究開発の実際的な問題解決ができる強力な方法



Diels-Alder反応をシミュレーション



Diels-Alder反応のエネルギー曲線



今日の課題

- ・ブタジエンを計算する
- ・エチレンを計算する

分子構造を自分で作る

- ・遷移状態を計算する
- ・シクロヘキセンを計算する

入力ファイルを利用する

- ・反応経路を解析する

出力ファイルを利用する

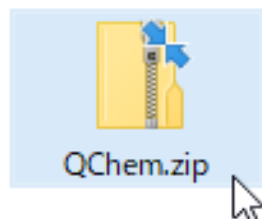
パソコンにログインする

- ・初期パスワードは **MARINE** アカウントカード
(入学式で配布)に記載されています
- ・パスワードが不明な場合、**7号館 2階 準備室** で
初期化の手続きができます (**学生証** が必要)

実習の準備

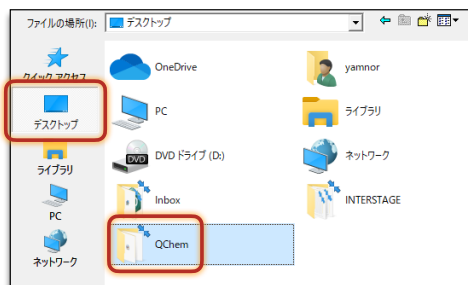
デスクトップにファイルを展開する

- QChem.zip** をダウンロード
- 右クリック
- すべて展開 (保存先を**デスクトップ**に指定する)



全てのファイルの保存先

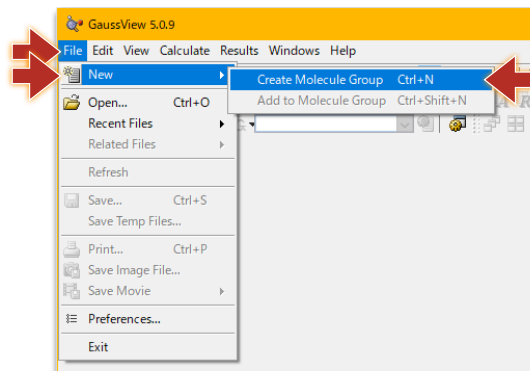
今日作成する全てのファイルは、
デスクトップ の **QChem** フォルダ に保存する



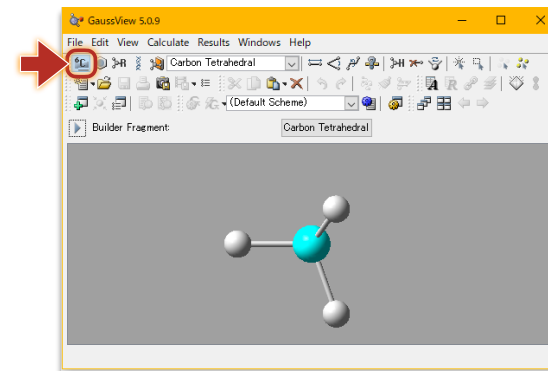
休憩時間：**5** 分

ブタジエンの量子化学計算

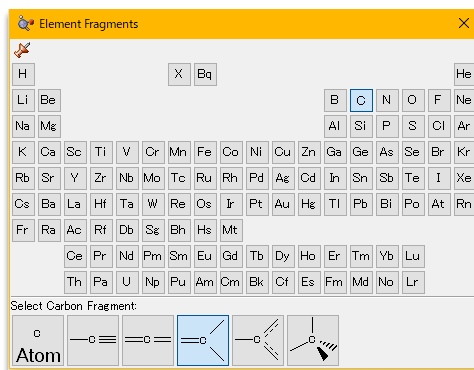
分子構造を作成する



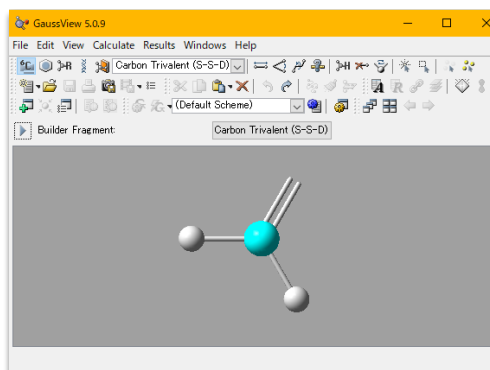
分子構造を作成する



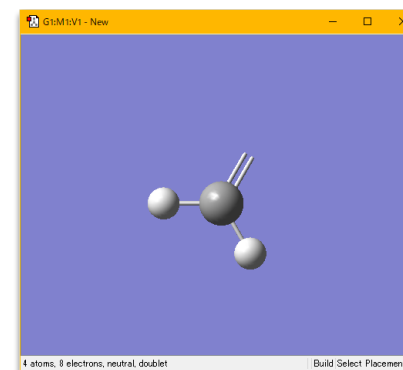
分子構造を作成する



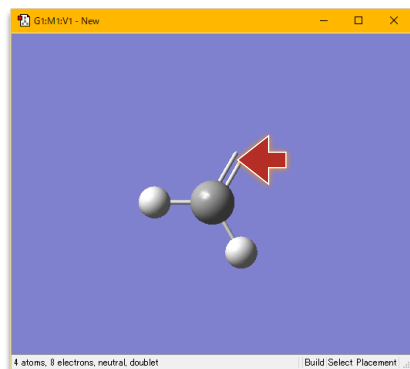
分子構造を作成する



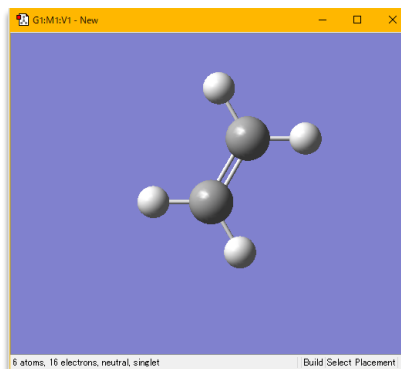
分子構造を作成する



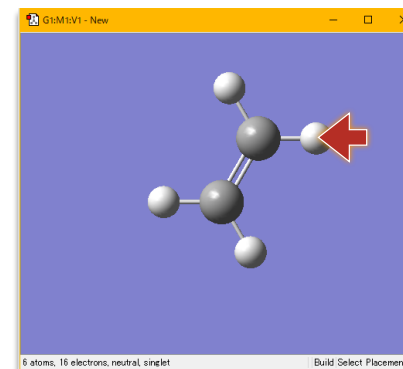
分子構造を作成する



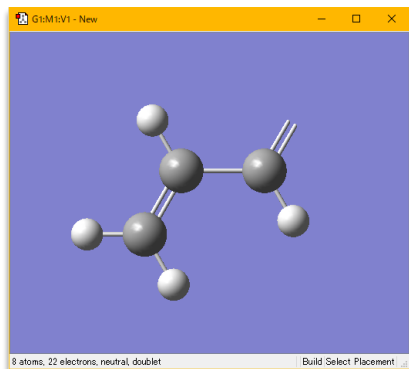
分子構造を作成する



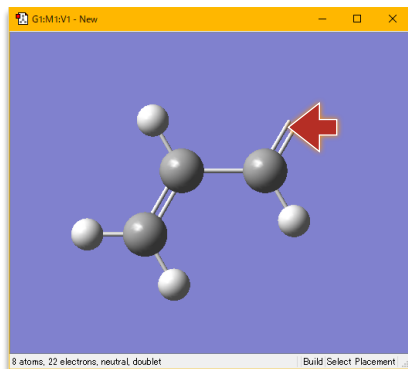
分子構造を作成する



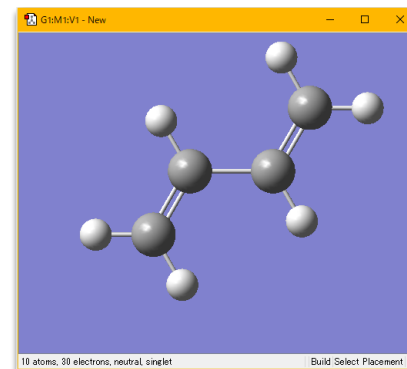
分子構造を作成する



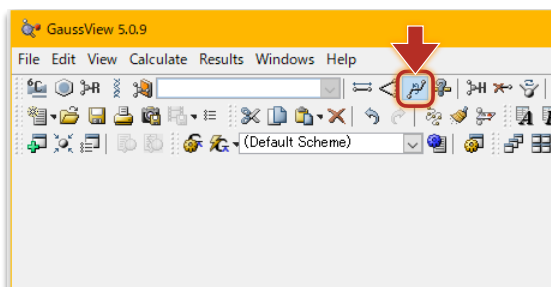
分子構造を作成する



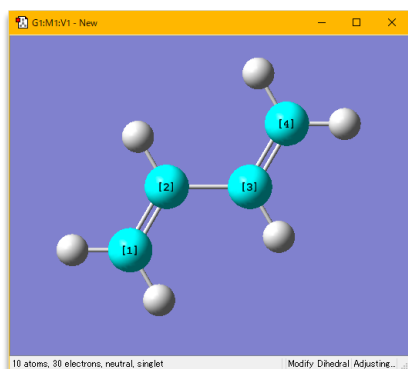
分子構造を作成する



分子構造を作成する



分子構造を作成する



分子構造を作成する

G1:M1 - Dihedral Semichem SmartSlide (tm)

Displacement:

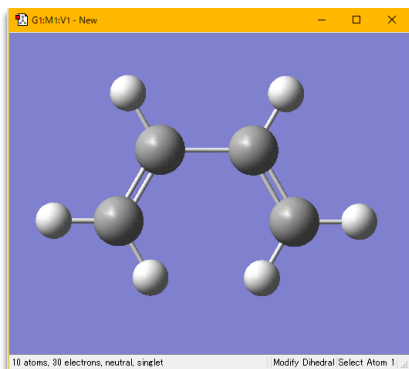
Atom 1: Rotate groups Atom 4: Rotate groups

-180.000 0.00000 180.000

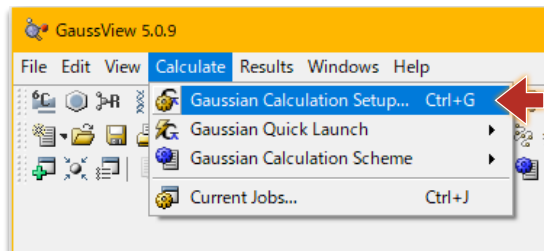
0を入力する

View Along Ok Cancel Help

分子構造を作成する



構造最適化



構造最適化

G1:M1V1 - Gaussian Calculation Setup

Title

Keywords: # hf/3-21g scrm-connectivity

Charge/Mult: 0 1

Job Type Method Title Link 0 General Guess NBO PBO Solvation Add Inp.

Energy

Optimization

Frequency

Opt Freq

IR

Scan

Stability

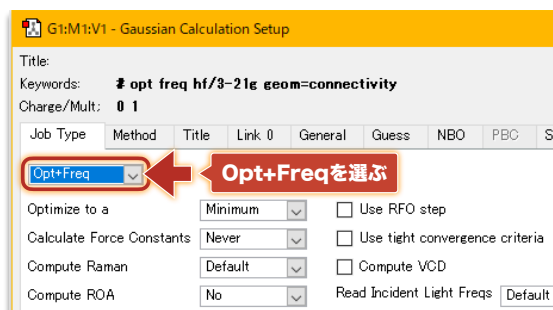
NMR

Additional Keywords: Update

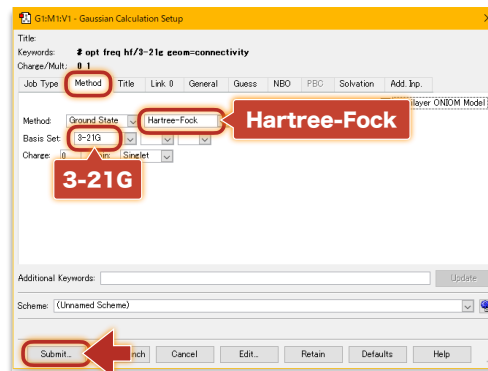
Scheme: (Default Scheme)

Submit... Quick Launch Cancel Edit... Retain Defaults Help

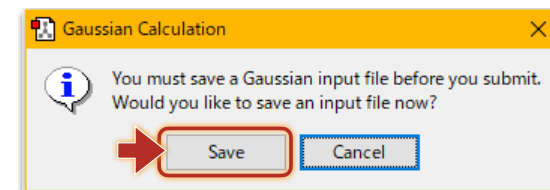
構造最適化



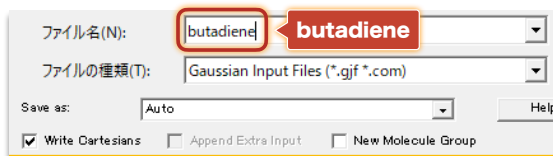
構造最適化



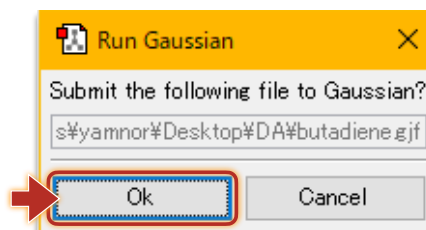
構造最適化



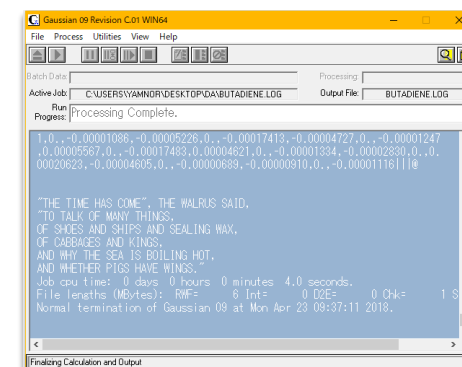
構造最適化



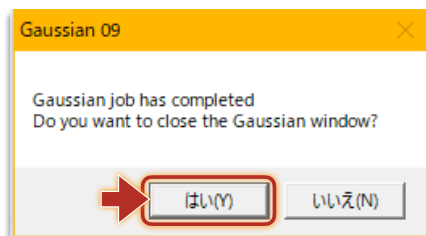
構造最適化



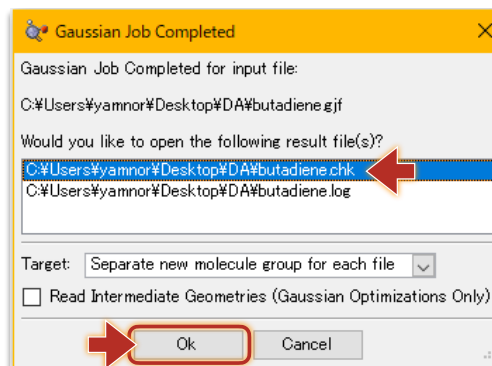
構造最適化



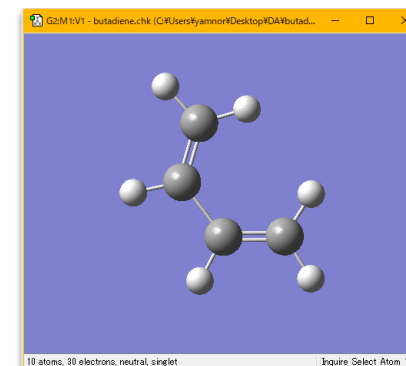
構造最適化



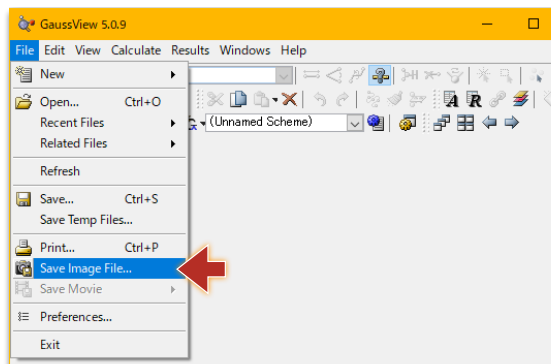
構造最適化



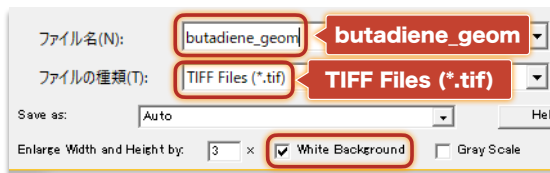
構造最適化



画像を保存する（分子構造）

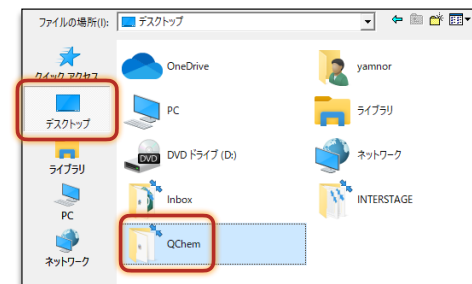


画像を保存する（分子構造）

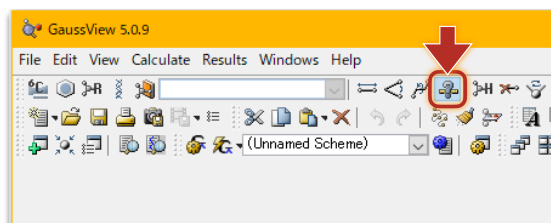


全てのファイルの保存先

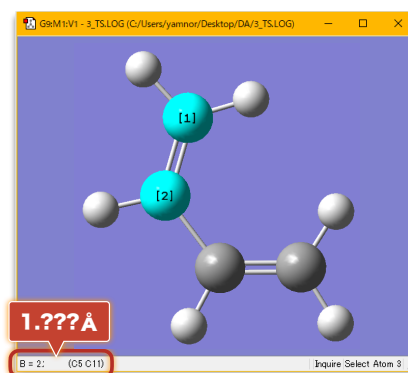
今日作成する全てのファイルは、**デスクトップの QChem フォルダ**に保存する



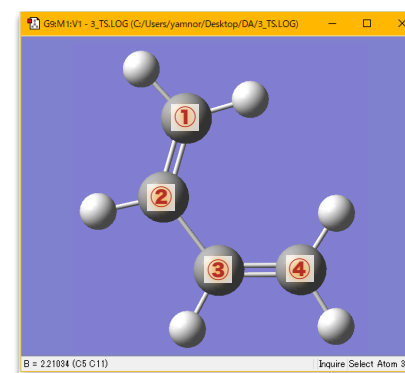
原子間距離を調べる



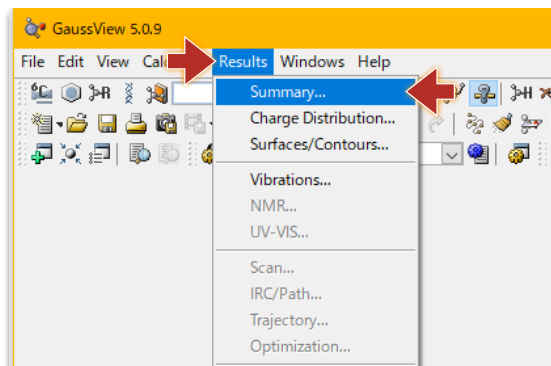
原子間距離を調べる



各原子の番号（ラベル）



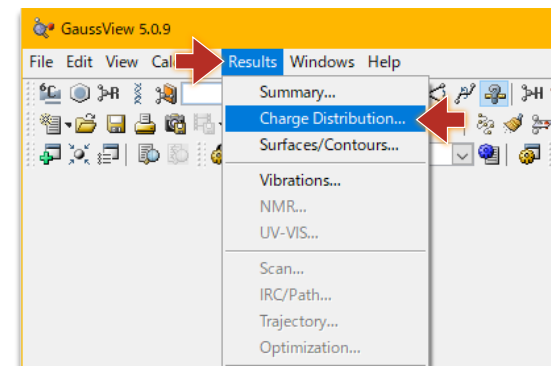
全エネルギーを調べる



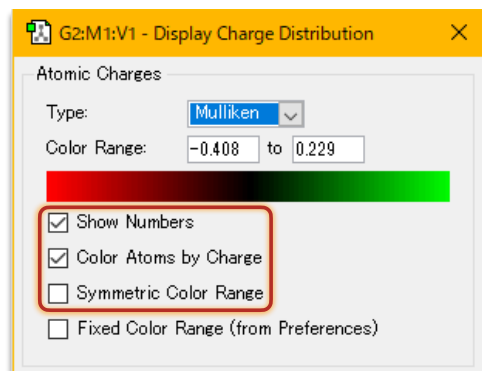
全エネルギーを調べる

Title Card Required		
File Name	butadiene	
File Type	chk	
Calculation Type	FREQ	
Calculation Method	RHF	
Basis Set	3-21G	
Charge	0	
Spin	Singlet	
Total Energy	-154.	a.u.
RMS Gradient Norm	0.00007852	a.u.
Imaginary Freq		
Dipole Moment	0.0342	Debye
Point Group		

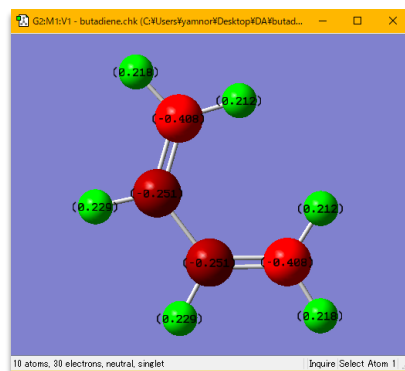
電荷分布を調べる



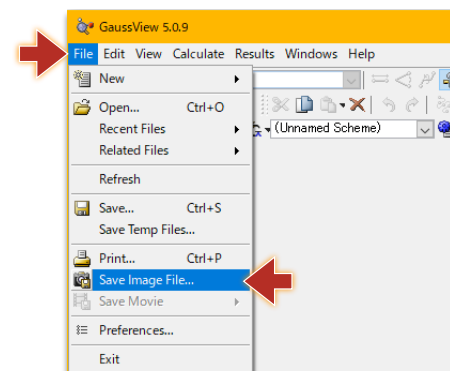
電荷分布を調べる



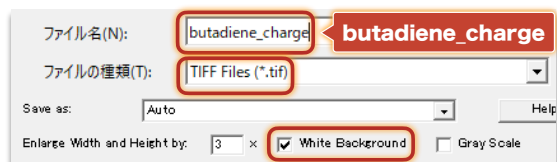
電荷分布を調べる



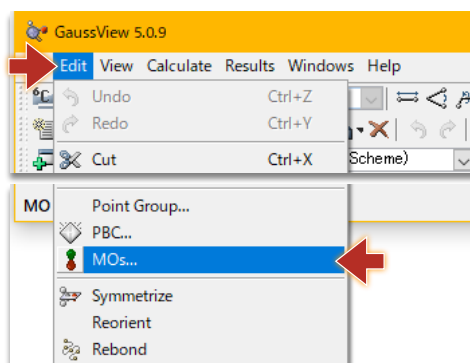
画像を保存する (電荷分布)



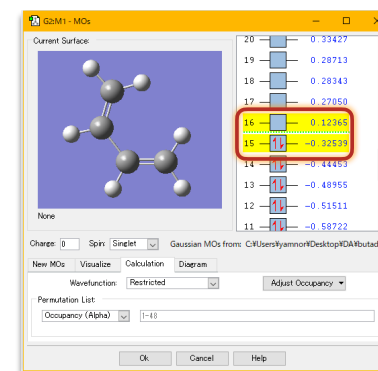
画像を保存する (電荷分布)



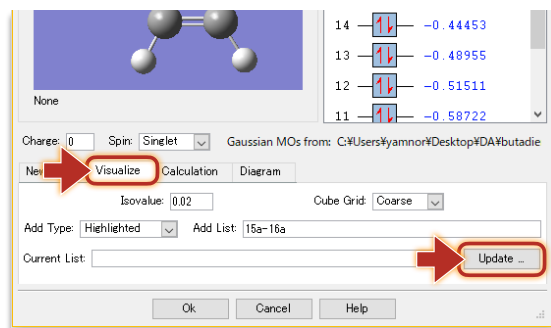
分子軌道を調べる



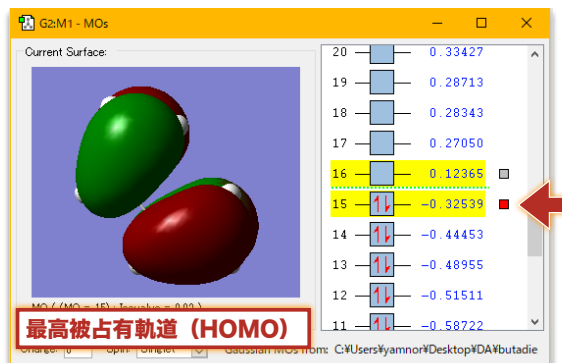
分子軌道を調べる



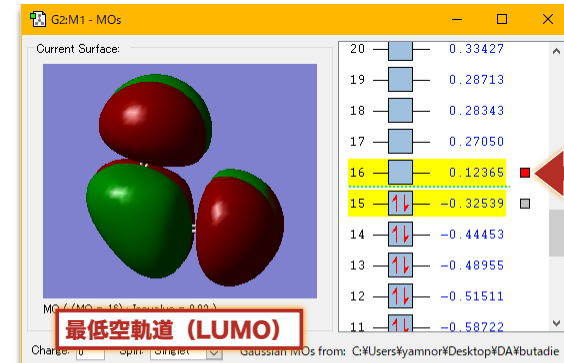
分子軌道を調べる



分子軌道を調べる



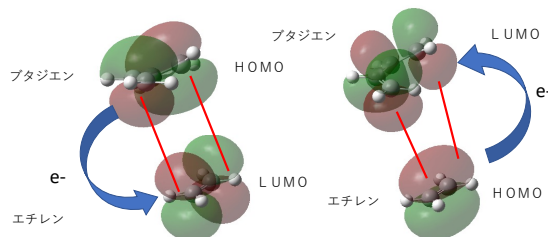
分子軌道を調べる



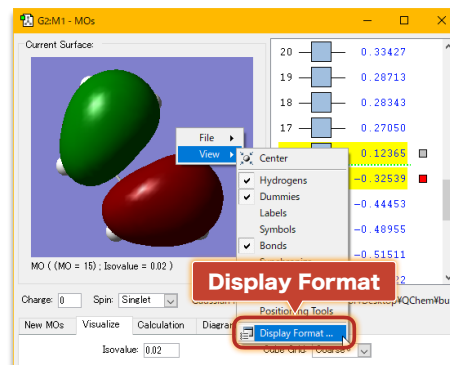
レポートを書くためには

ブタジエンとエチレンの **分子軌道の重なり** が
化学反応を考えるとときに重要！（考察のポイント）

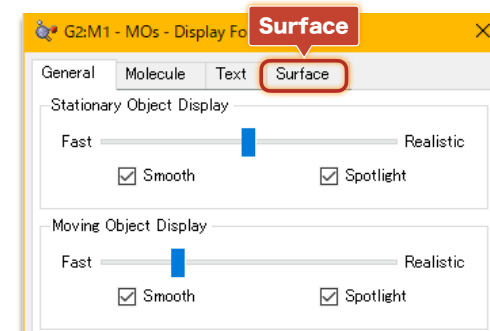
→ **分子軌道の重なり** が分かるような図を作る



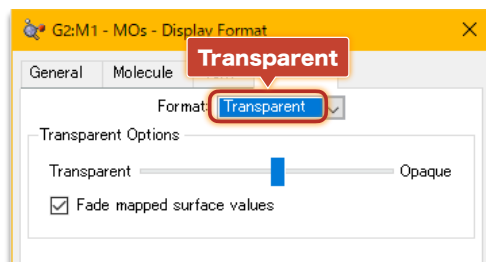
分子軌道の表示方法を変更する



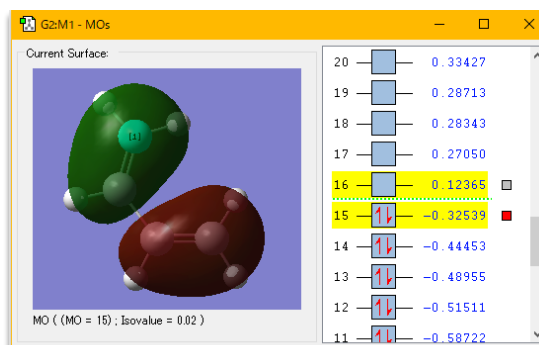
分子軌道の表示方法を変更する



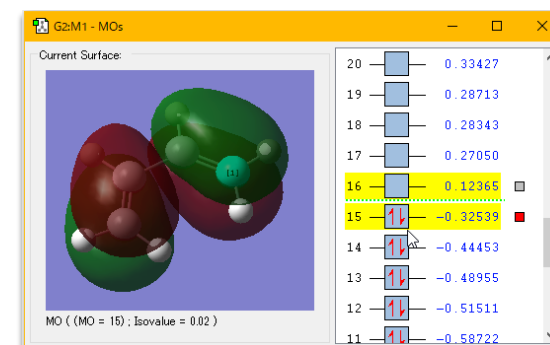
分子軌道の表示方法を変更する



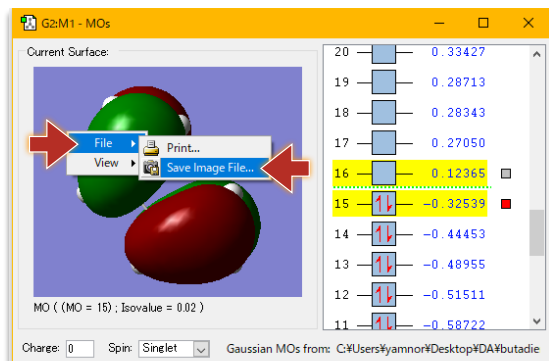
分子軌道の表示方法を変更する



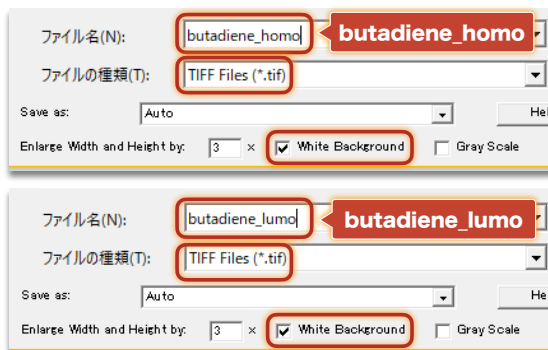
分子軌道の表示方法を変更する



画像を保存する（分子軌道）



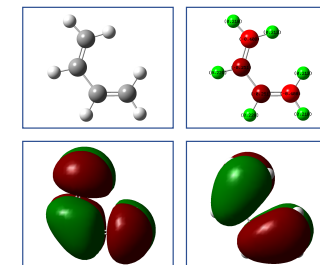
画像を保存する（分子軌道）



計算結果をまとめる（ブタジエン）

- 全エネルギーの値： _____ a.u.
- 炭素・炭素間距離： _____ Å

- 分子構造の図
- 電荷分布の図
- 分子軌道の図



計算結果をまとめる（エクセルシート）

・ manaba に 結果をまとめるエクセルシート

量子化学実験 第1回の資料

理論説明用資料

量子化学実験対称性に関する資料.pdf

2021量子化学実験（第1回）理論編資料210512.pdf

データ解析表

Diels-Alder解析表.xlsx

計算結果をまとめる（エクセルシート）

表3 各物質の全エネルギー [a.u.]				
	cis-butadiene	ethylene	TS	cyclohexene
Total E / a.u.				
C4H4 + C2H4	0.00000			
ΔH _{reac} [a.u.]	0.00000			
ΔH _{reac} [kcal/mol]				
ΔE* [a.u.]	0.00000			
ΔE* [kcal/mol]				

計算結果をまとめる（エクセルシート）

表2 反応にともなう結合距離 [Å] の変化				
	cis-butadiene	ethylene	TS	cyclohexene
C1-C2				
C2-C3				
C3-C4				
C4-C5				
C5-C6				
C6-C1				
C-C	1.54			
C=C	1.32			

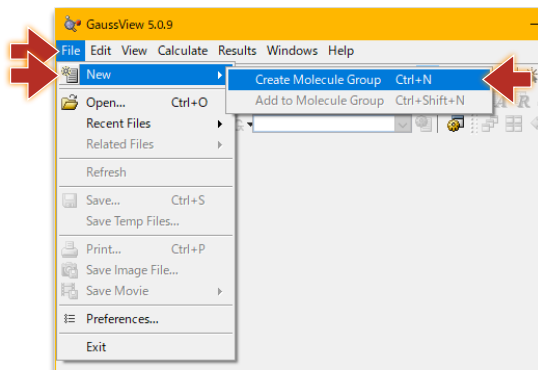
計算結果をまとめる（エクセルシート）

表1 反応にともなう各原子の電荷の変化				
	cis-butadiene	ethylene	TS	cyclohexene
C1				
C2				
C3				
C4				
C5				
C6				

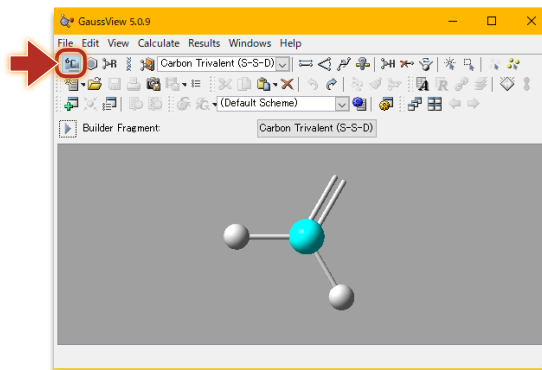
休憩時間：5分

エチレンの量子化学計算

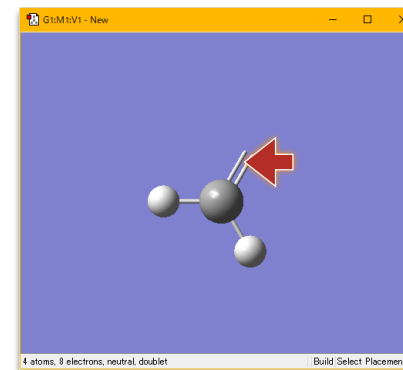
分子構造を作成する



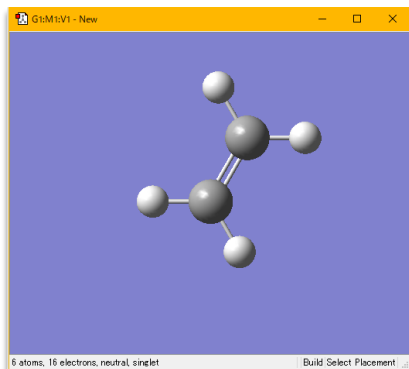
分子構造を作成する



分子構造を作成する



分子構造を作成する



構造最適化

G1:M1:V1 - Gaussian Calculation Setup

Title: Keywords: **# opt freq hf/3-21g geom=connectivity**
 Charge/Mult: **0 1**

Job Type Method Title Link 0 General Guess NBO PBC S

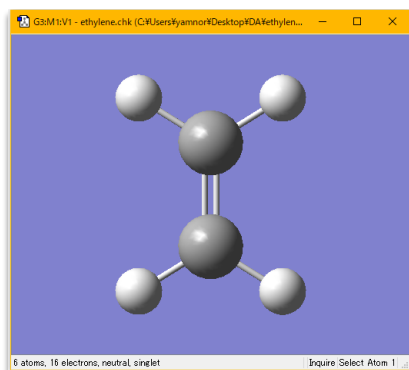
Opt+Freq ← **Opt+Freqを選ぶ**

Optimize to a Minimum ☐ Use RFO step
 Calculate Force Constants Never ☐ Use tight convergence criteria
 Compute Raman Default ☐ Compute VCD
 Compute ROA No Read Incident Light Freqs Default

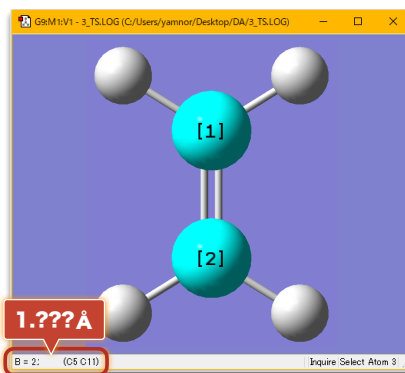
構造最適化

ファイル名(N): **ethylene** ← **ethylene**
 ファイルの種類(T): Gaussian Input Files (*.gjf *.com)
 Save as: Auto
☒ Write Cartesian ☐ Append Extra Input ☐ New Molecule Group

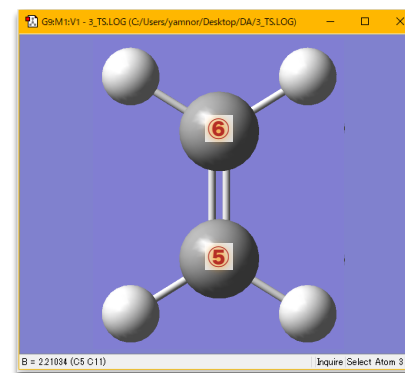
構造最適化



原子間距離を調べる



原子の番号 (ラベル)



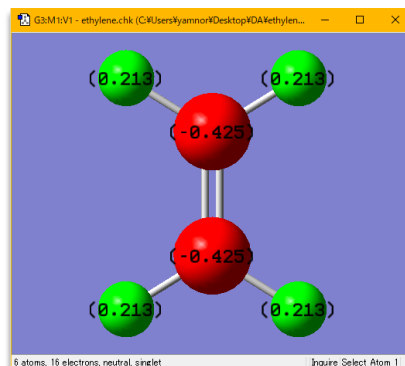
全エネルギーを調べる

G3:M1:V1 - Gaussian Calculation Summary

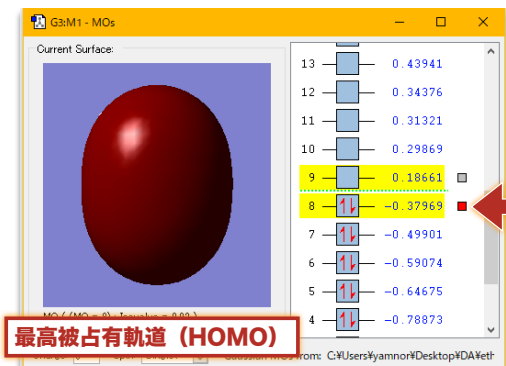
Title Card Required	
File Name	ethylene
File Type	chk
Calculation Type	FREQ
Calculation Method	RHF
Basis Set	3-21G
Charge	0
Spin	Singlet
Total Energy	-77.11111111 a.u.
RMS Gradient Norm	0.00009216 a.u.
Imaginary Freq	
Dipole Moment	0.0000 Debye
Point Group	

Ok View File Save Data

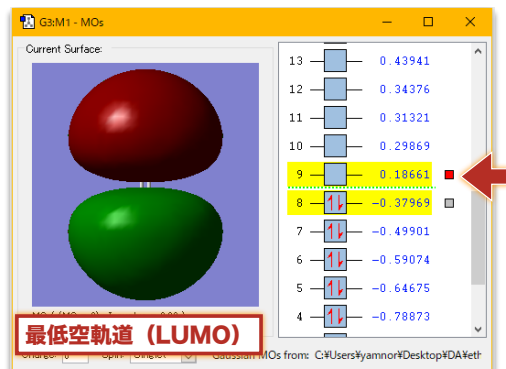
電荷分布を調べる



分子軌道を調べる

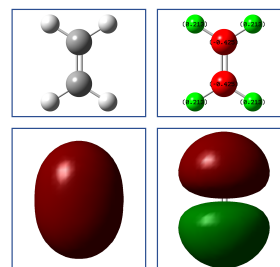


分子軌道を調べる



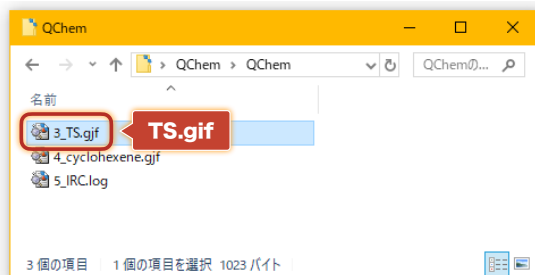
計算結果をまとめる (エチレン)

- 全エネルギーの値 : _____ a.u.
- 炭素・炭素間距離 : _____ Å
- 分子構造の図
- 電荷分布の図
- 分子軌道の図

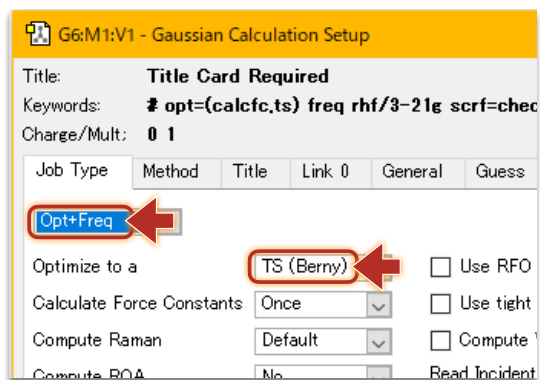


遷移状態を探索する

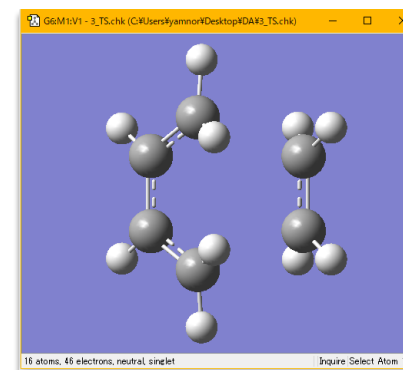
入力ファイルを開く



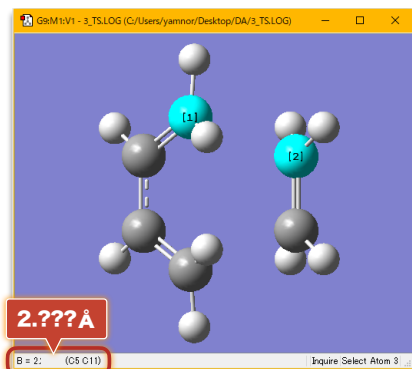
構造最適化



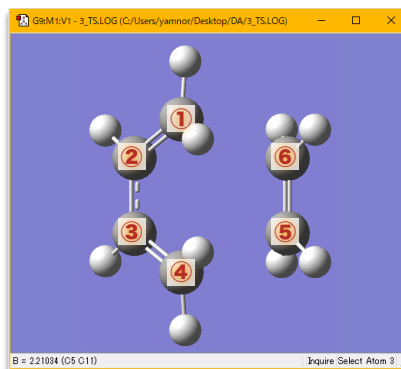
構造最適化



原子間距離を調べる



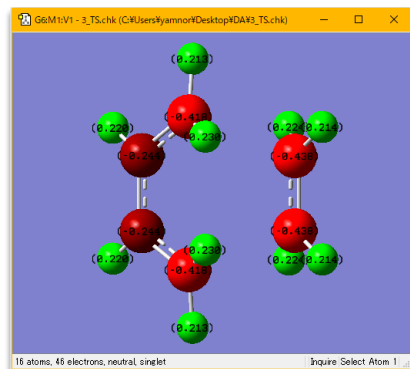
原子の番号 (ラベル)



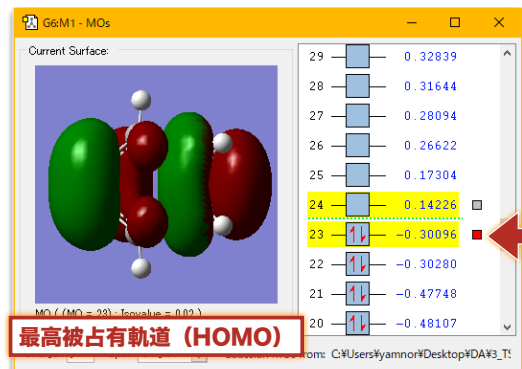
全エネルギーを調べる

Title Card Required		
File Name	3_TS	
File Type	.chk	
Calculation Type	FREQ	
Calculation Method	RHF	
Basis Set	3-21G	
Charge	0	
Spin	Singlet	
Total Energy	-231	a.u.
RMS Gradient Norm	0.00014630	a.u.
Imaginary Freq		
Dipole Moment	0.5748	Debye
Point Group		

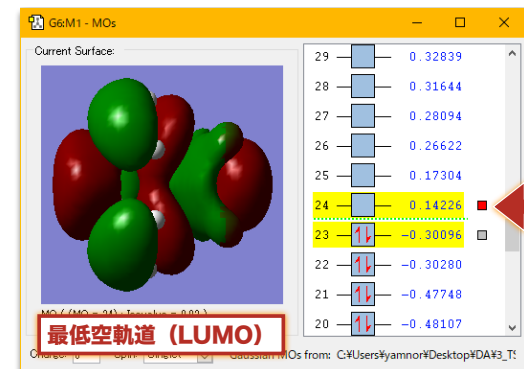
電荷分布を調べる



分子軌道を調べる



分子軌道を調べる

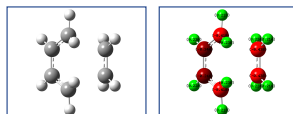


計算結果をまとめる (遷移状態)

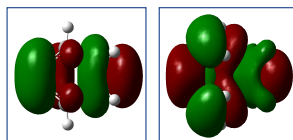
・ 全エネルギーの値 : _____ a.u.

・ 炭素・炭素間距離 : _____ Å

・ 分子構造の図



・ 電荷分布の図



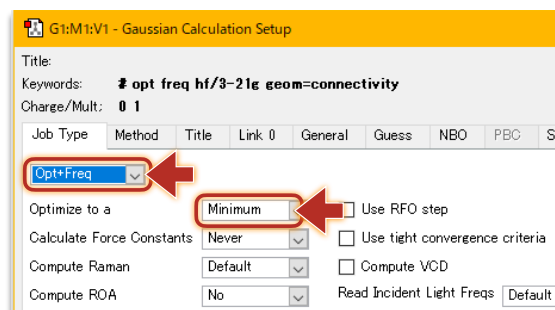
・ 分子軌道の図

シクロヘキセンの量子化学計算

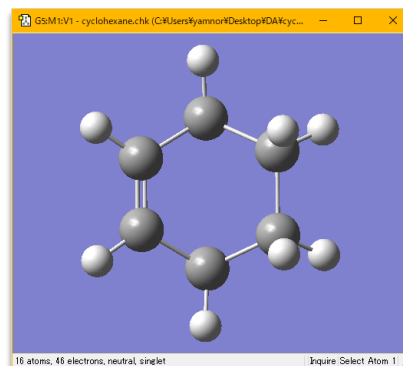
入力ファイルを開く



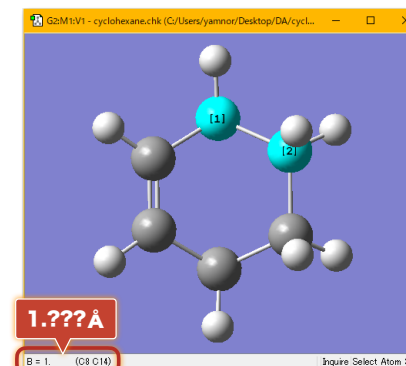
構造最適化



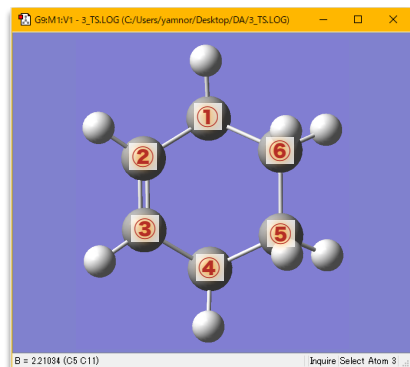
構造最適化



原子間距離を調べる



原子の番号（ラベル）



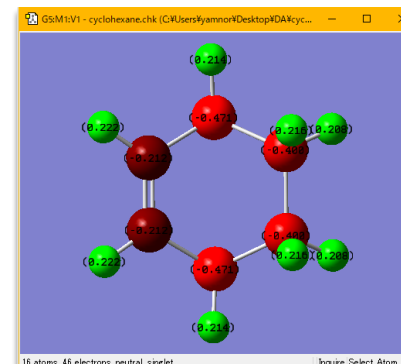
全エネルギーを調べる

GS:M1-V1 - Gaussian Calculation Summary

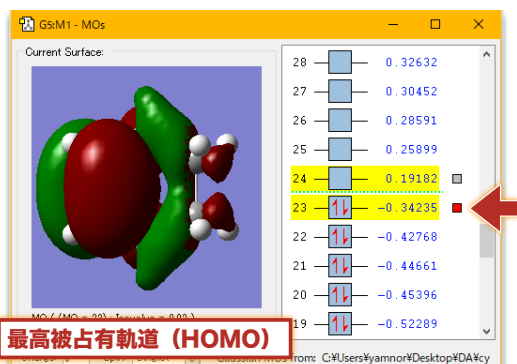
Title Card Required		
File Name	cyclohexane	
File Type	chk	
Calculation Type	FREQ	
Calculation Method	RHF	
Basis Set	3-21G	
Charge	0	
Spin	Singlet	
Total Energy	-231.	a.u.
RMS Gradient Norm	0.00000071	a.u.
Imaginary Freq		
Dipole Moment	0.2259	Debye
Point Group		

Ok View File Save Data

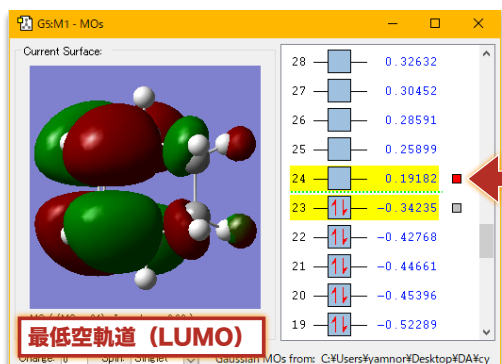
電荷分布を調べる



分子軌道を調べる



分子軌道を調べる

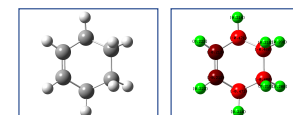


計算結果をまとめる（シクロヘキセン）

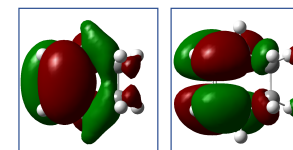
・ 全エネルギーの値： _____ a.u.

・ 炭素・炭素間距離： _____ Å

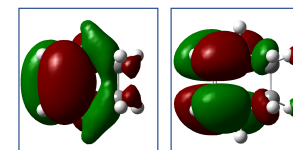
・ 分子構造の図



・ 電荷分布の図

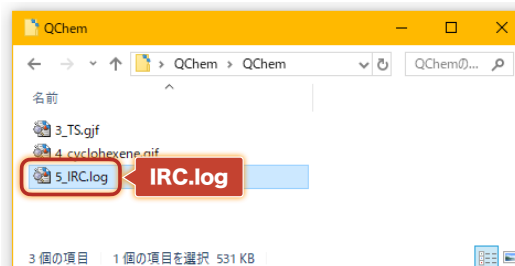


・ 分子軌道の図

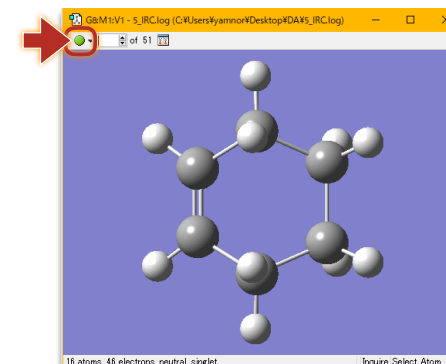


反応経路の解析

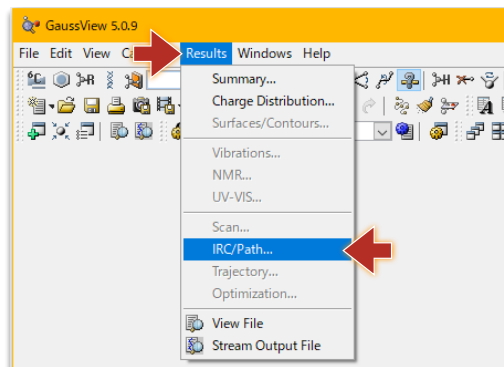
出力ファイルを開く



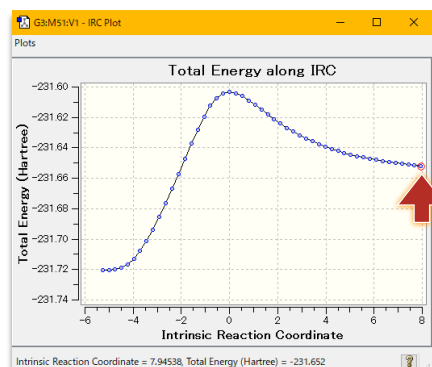
反応経路を調べる



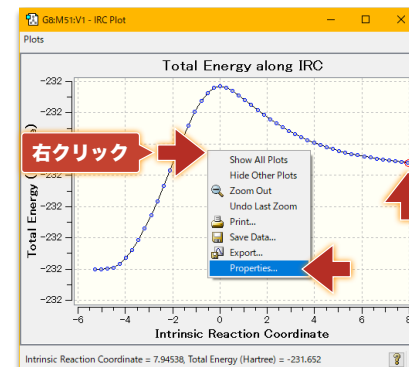
反応経路を調べる



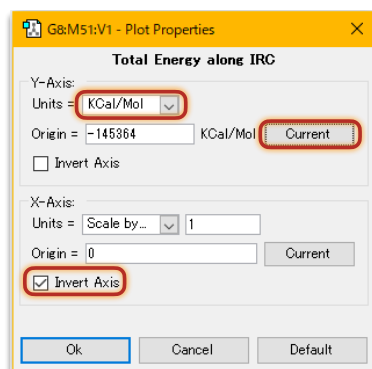
反応経路を調べる



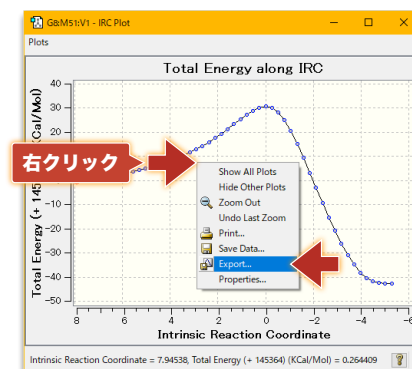
反応経路を調べる



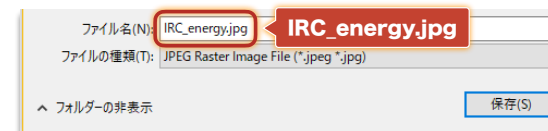
反応経路を調べる



画像を保存する（反応経路）



画像を保存する（反応経路）

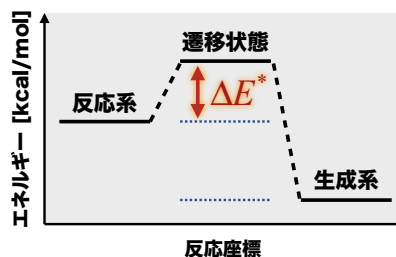


計算結果のまとめ

活性化エネルギーの計算

a.u. → kcal/mol

$$\Delta E^* = \left[E_{\text{TS}} - (E_{\text{butadiene}} + E_{\text{ethylene}}) \right] \times 627.5095$$



反応エンタルピーの計算

a.u. → kcal/mol

$$\Delta H = \left[E_{\text{cyclohexene}} - (E_{\text{butadiene}} + E_{\text{ethylene}}) \right] \times 627.5095$$

