

計算化学を活用した有機化学反応の可視化 カニッツァーロ反応の電子論的解析

○早藤 幸隆^A, 胸組 虎胤^A, 曾根 直人^A, 今倉 康宏^A

Hayafuji Yukitaka, Muneguni Toratane, Sone Naoto, Imakura Yasuhiro

鳴門教育大学^A

【キーワード】計算化学, カニッツァーロ反応, コンピュータグラフィックス, 反応機構

1 目的

これまでに我々は、理系を目指す高校生、現職教員を含む大学院生、理科教員を目指す学部学生を対象に、有機化合物の分子構造と発色との関連性及び種々の有機化学反応を電子論的に理解することを目指し、計算化学の手法を取り入れた教材を開発・実践を行っている¹⁾。

本研究は、興味ある酸化還元反応を示すベンツアルデヒドの反応性（カニッツァーロ反応²⁾）に注目し、計算化学的手法*を用いて、電子論的にその反応機構の可視化に成功したので報告する（*Scigress Explorer）。

カニッツァーロ反応は、ベンツアルデヒドのように、分子中にカルボニル基に隣接する炭素に水素を持たないアルデヒド化合物が、強塩基を触媒として、酸化体のカルボン酸（benzoic acid）と還元体のアルコール（benzyl alcohol）を同時に生成する大変ユニークな酸化還元反応である。（図1、図2）

2 方法

1) ベンツアルデヒドと強塩基との反応

benzoic acid, benzyl alcohol の単離、構造決定

2) 第一段階として、ベンツアルデヒドのカルボニル炭素への水酸化物イオンの求核付加反応について（図1）

3) 第二段階として、ベンツアルデヒドのカルボニル炭素への反応中間体におけるヒドリドイオンの求核付加反応について（図2）

4) 極限的反応座標を計算し、アニメーション表示による反応メカニズムの可視化（図3、図4）

3 結果

3.1 電子密度の分布の計算結果

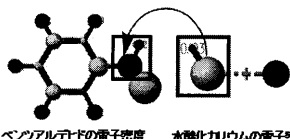


図1 電子密度分布によるベンツアルデヒドの酸化反応

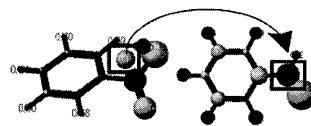


図2 電子密度分布によるベンツアルデヒドの還元反応

3.2 極限的反応座標の計算結果

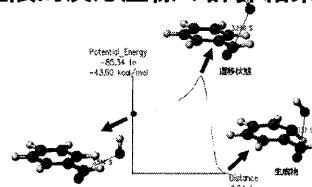


図3 ベンツアルデヒドの酸化反応での極限的反応座標

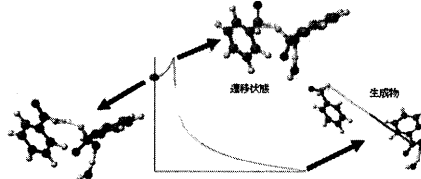


図4 ベンツアルデヒドの還元反応での極限的反応座標

4 考察

図1～図4に示すように、ベンツアルデヒドが、強塩基（カニッツァーロ反応）により、酸化体の芳香族カルボン酸と還元体の芳香族アルコールに誘導される酸化還元反応機構を電子論的に実証した。

5 まとめ

ベンツアルデヒドを反応モデルに用いて、カニッツァーロ反応の反応機構を電子密度分布及び極限的反応座標の計算結果に基づきながら分子論的に解析し、コンピュータグラフィックスによる反応アニメーションとして構築可能である事を明らかにした。現在、計算化学的手法を用いた種々の有機化学反応への有効性を検討している所である。

参考文献

- 1) 早藤幸隆, 中川 存, 今倉康宏, 「科学的に探究する能力と態度を育てる化学教材の開発(II)」, 化学と教育, 48 (12), 828-831 (2000) 等
- 2) Geissman, T. A., *Org. React.*, 2, p. 94, 1944