

1 1 . 計算化学

緒言

本実験の目的は、MOPAC を用いて分子軌道の計算方法を体験することである。計算機実験として熱化学へも応用してみる。このようなプログラムパッケージは、理論化学を専門としない人を対象にしており、そのおかげで、実験化学者、特に有機系の研究者、学生にとっても計算化学という分野が身近なものになってきた。未知の分子、実在しない分子であっても計算することはできる。新素材、医薬品の研究開発の現場では、実際の合成を行う前に、標的化合物の性能評価を行うことが常套手段となりつつある。

理論化学を専門にしない人にとっても、計算の信頼性や精度を正しく評価できるだけの能力を養うことは重要である。今回利用する MOPAC の全てを black box として扱うのではなく、最低限の計算の原理を知っておく必要がある。また、どの計算方法(つまりどのハミルトニアンを選択するか)が、どのような実験の再現に適しているかという得手不得手の問題にも留意する必要がある。

分子軌道図の読み方、計算のあらまし

- 1) 原子軌道 χ は既知であるとして、LCAO 近似の連立方程式を解く。求めた分子軌道 (ϕ_i は、下から i 番目の分子軌道の意味)

$$\phi_i = C_{1i} \chi_1 + C_{2i} \chi_2 + C_{3i} \chi_3 + \dots$$

における各係数の 2 乗は、その原子の属する原子の周りの電子密度への寄与を表す。また、係数の符号には次のような意味がある。

C_{mi} と C_{ni} が同符号 原子軌道 m, n 間は結合性

C_{mi} と C_{ni} が異符号 原子軌道 m, n 間は反結合性

- 2) 原子軌道の軌道密度分布 (χ_{μ})² を考えると、 χ_{1s} , χ_{2s} などの s 軌道は球対称だから等値曲面は球面になる。 χ_{2px} , χ_{2py} , χ_{2pz} の場合の等値曲面は涙滴型のローブを二つくっつけた形にして、片方のローブに斜線を入れる。 χ_{2px} の位相の情報は重要だから、 $(\chi_{2px})^2$ のつもりで描いた場合でもそれを記すのである。
- 3) 分子軌道の軌道密度分布を描く場合にも、原子軌道の描き方を頭に入れておいて、たとえば LCAO 係数が 0.3 なら、0.3 倍した原子軌道を描き、係数が正なら白抜き、負なら斜線を入れる(同/異符号の区別が重要、正負符号は任意)。ローブの大きさは係数の大きさを反映しているで、原子軌道が分子軌道へ寄与する程度が一目瞭然となる。

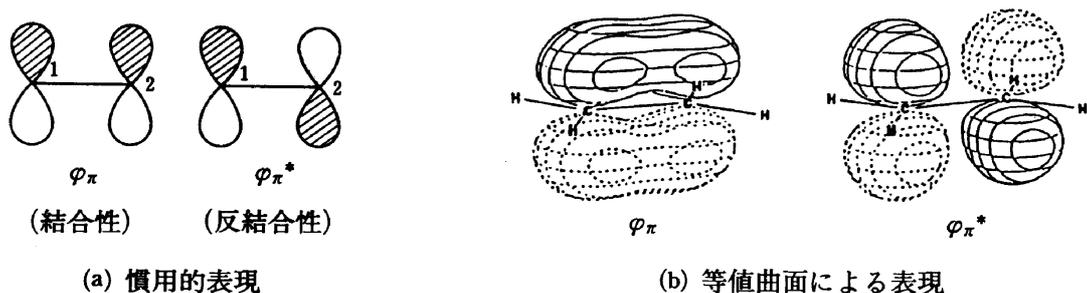


図1 エチレンの π, π^* 軌道

エチレンの π と π^* の分子軌道は、 χ_1, χ_2 をそれぞれの炭素の χ_{2pz} とすると、

$$\varphi_{\pi^*} = 0.7071 \chi_1 - 0.7071 \chi_2$$

$$\varphi_{\pi} = 0.7071 \chi_1 + 0.7071 \chi_2$$

となる。これに対して図1に黒板に描くときの表現法と、コンピュータに描かせるときの等値曲面法で描いた。 φ_{π^*} に電子があると節面で隔てられている結合は弱くなる。 π^* は「反結合的」の意味で用いる。一般に節の数の多い軌道は少ない軌道より高エネルギーであることは、弦の振動の類推で理解できる。

- 4) 図1(b)に記したように、 π と π^* の軌道は、 $2pz$ 軌道が主成分であることが直ちに見てとれる。一方、他の原子軌道 $C\ sp^2$ や $H\ 1s$ はどこで使われているかという、 π や π^* の結合の形成に用いられており、 π と π^* の軌道には混ざってこない。 π や π^* の分子軌道のエネルギー準位は π と π^* のもっと下や上の方にある。
- 5) このような原子軌道の使い分けが起こる理由は、原子軌道の重なり方の対称性が一致したものだけが相互作用するという原理に基づいている。

π 型の重なり (2原子を含む平面に対して、鏡面反対称性を持つ) は π や π^* 軌道を、 σ 型の重なり (2原子を結ぶ直線の回りに円筒対称性を持つ) は σ や σ^* 軌道をそれぞれ形成する。その結果、ある分子軌道に対し、特定の原子軌道が特に大きく寄与したり (係数が大きい)、対称性の不一致のために係数がほとんどゼロになるということが起こる。

- 6) 電子近似計算は、ひとえに上記の原理の賜物であり、単純 Hückel 法が、大変粗い近似の導入であっても電子系の解釈に依然として有用な事実は驚くにあたらない。

なお、今回用いる MOPAC は π 軌道も n 軌道も計算に含ませるが、内殻電子は含めない。内殻電子は価電子にとって核荷電を遮蔽しているだけだとしてパラメータ化する。この計算方法は価電子近似と呼ばれる。

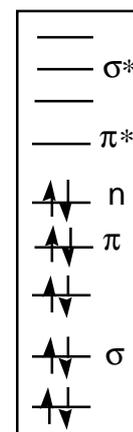


図2 分子軌道準位の一例

- 7) 相互作用は、軌道の重なり大きいものほど強く起こる。型の重なりの方が、型の重なりよりも大きいので、図2に示すように、一般に結合軌道の準位は結合軌道の準位より低くなる（逆に*結合軌道の準位は*結合軌道の準位より高くなる）。
- 8) O や N などの非共有電子対（ローンペア）は、軌道の重なる相手がいないわけだから、一般には相互作用を起こしにくい。その軌道準位は、原子軌道の準位からあまり変化せず、結合性軌道と反結合性軌道の間に入り、非結合性軌道（n電子軌道）と呼ばれる。特定の原子軌道が圧倒的に寄与してひとつの分子軌道を形成する状況を、その分子軌道はその原子に局在している、と表現する。
- 9) 計算機が n だとか n だとかを知って計算しているのではない。入力データは単に原子の座標と分子の電荷であり、混成の情報も多重結合の情報も入れない。打ち出された結果に意味を与えるのは、あくまでも人間である。計算者は計算結果を評価する能力を磨いて下さい。
- 10) 計算機は、軌道のエネルギー ϵ_i と係数 C_{mi} を行列の対角化計算によって求める。これはサイズの差こそあれ、授業中に手計算させる Hückel 法と原理的に変わりが無い。しかしある初期値を使って繰り返し計算を行わせるところがトリッキーなところである。 C_{mi} には初期値が必要であり、 C_{mi} の初期値と計算で出てきた値とは異なる。この差が許容範囲内で一致するまで計算を繰り返す。この操作を、iterative に SCF 解（self-consistent field での解）を求める、という。LCAO 法や Hückel 法で1電子軌道を用いることの欠点は電子相関の概念が欠落していることである。簡単な例では、ベンゼンでは中性分子、ベンゼンラジカルカチオン ($C_6H_6^{+\cdot}$)、ベンゼンラジカルアニオン ($C_6H_6^{\cdot-}$) のいずれも全く同じ軌道エネルギーを持つことになる（Hückel 法）が、これは現実と合わない。アニオン中の電子はカチオン中に較べて電子2個過剰な分だけ電子の反発を受けているからである。SCF 法は繰り返し計算をすることによって、電子が作る場と電子との相互作用が考慮される。すなわち、電子間反発を間接的に取り入れる。これによってベンゼンのアニオンとカチオンとでは軌道のエネルギーは異なってくる。したがって、SCF 法を取り入れた MOPAC の計算は Hückel 計算に比べて格段に定量性が高まっている。
- 11) MOPAC2002 には、積分の計算の仕方やパラメータの強化の仕方によって名付けられた MINDO/3, MNDO, MNDO-d, AM1, PM3, PM5 法が採用されており、計算するときにそのうちの一つを選ぶ。その順に開発されてきたことを反映して、計算のパフォーマンスは概ねその順に良くなっている。一例として生成熱の計算値と実験値との比較を図3に示す。

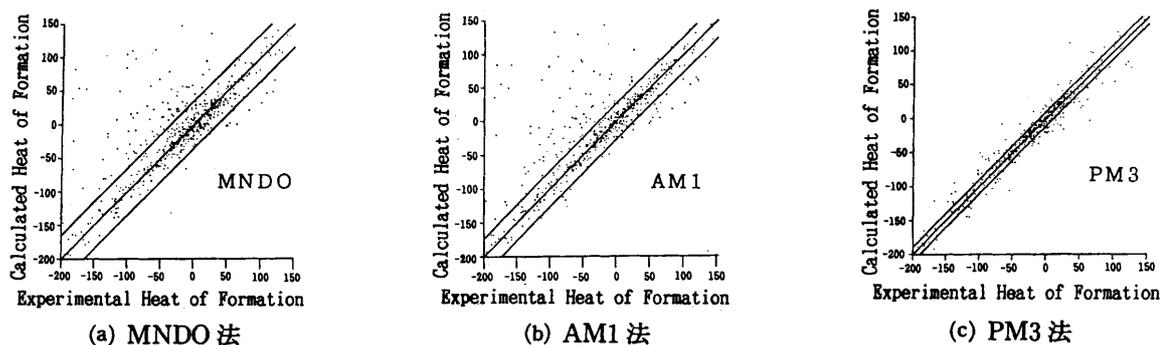


図3 生成熱の計算値（縦軸）と実験値（横軸）との比較。斜めの直線の両側に標準偏差の幅をつけて誤差を示した。

半経験的分子軌道法では、いくつかの積分の値に実験値に基づいたパラメータを代入して解いており、パラメータ化は実測値を再現することを目指している。半経験的手法が多くの問題に対して正しい答えを与える能力を持っているのは、よく似た化学種の間で計算結果を較べる場合には共通の誤差が相殺されること、近似計算で系統的に混入する誤差をパラメータに含ませることができること、などによるところが大きい。

- 12) 構造最適化を行う場合、分子構造も収束するまで計算を繰り返す。エネルギーの一次微分として、各原子に働く力を求めて、力の方向へ原子を動かす。一方、実験的に求められた構造に対して分子軌道計算を行う場合はこの手順は行わない。原子座標を固定するという入力ができる。

MOPAC から得られる情報

現在の MOPAC では次の物理量が求められる。

- a) 固有値 ϵ
1 電子軌道エネルギー、イオン化ポテンシャル、電子親和力、励起エネルギー
- b) 固有ベクトル c (ある固有値 ϵ_i に対応した係数 C_{mi} を並べたもの)
分子軌道の形...フロンティア軌道密度と配向原理、局在化軌道
密度行列...電子密度、結合次数、正味電荷、Mulliken Population 解析
- c) 最適化構造；平衡構造、遷移状態の構造、反応座標の追跡
- d) エネルギー分割 (ENPART サブルーチン)；1 中心、2 中心 (結合) エネルギー
- e) ポテンシャル局面
- f) エネルギーの一次微分 (つまり力) 構造の変形
- g) エネルギーの二次微分 (つまり力の定数) 基準振動 (赤外、ラマン)
零点振動エネルギー、エンタルピー、エントロピー、比熱

自由エネルギー、分配関数、遷移状態の判定、反応速度定数

- h) 一次元高分子の最適化構造、強度、ヤング率、2、3次元のバンド構造
- i) 分極率、静的および周波数依存の超分極率、非線形応答
- j) Electrostatic Potential 法による有効正味電荷の計算
- k) COSMO 法による溶液中の計算

その他の計算化学

量子化学授業の教材として役に立っているものとして単純 Hückel 法がある。これは電子軌道だけを扱ったもので、行列方程式が手計算の可能なサイズになる。化学系大学生ならば、練習課題として、アリルラジカル、1,3-ブタジエン、シクロブタジエンなどを体験しておこう（予習問題を解け）。MOPAC は、 n や n 電子も考慮して計算精度を向上させ、" " や " " で伏せられていた定数に数値を与え、定量性を目指したものである、と位置づけることができる。例えばアリルラジカルであれば、単純 Hückel 法では 3×3 行列の固有値問題であるが、MOPAC では 3×4 (C の L 殻) + 5×1 (H の K 殻) = 17 個の AO を用いることになり、 17×17 行列を対角化しなければならない。しかも SCF 収束のために繰り返し計算をやる。もし up-spin と down-spin が異なる軌道に入るという取り扱い (UHF 法) ならば 34×34 行列となる。計算化学の進歩はコンピュータの発達とともにあったことが理解できるだろう。

歴史的にはもう一つの化学結合の解釈の方法があり、原子価結合法 (VB 法) と呼ばれている。VB 法は、『始めに電子ありき』。電子が結合を形成するときに軌道が発生する。この考え方は高校の化学の教科書に使われており、「 NH_3 は、窒素の対電子 3 つと対電子 1 つをもつ水素原子 3 個が結合してできたものである」などと書いてある。原子価を理解するときと分子の構造を予測するときには、この考え方は大変有用であるが、MO 法の勉強の現場では VB 法の考え方を捨てねばならない。分子軌道法 (MO 法) は、『始めに軌道ありき』。まず軌道を作り、それに電子を埋めていくという立場に立っている。例えばベンゼンのように「電子が六員環上を非局在化している」という描像については、6 個の炭素原子にまたがった分子軌道を考えることの方が自然であり、その点で MO 法が優れている。

分子構造だけを決めたいとき、分子力場計算 (MM 法、molecular mechanics) というやりかたがある。この計算は 1 年次のときの学生実験で経験している。原子と原子の間にバネが働くというような古典力学を適用する。この計算からは、電子構造に関する情報は一切得られないが、計算が速く、最適構造に対する信頼性は高い。パラメータセットには MM2 と MM3 がある。構造未知の分子に対してまず MM 法により構造を推定し、それを分子軌道計算の初期構造に用いることが多い。

予習問題

- (1) 単純 Hückel 法における、1,3-ブタジエンの永年方程式を記せ。実際に方程式を解くことは要求しない。以下の四角囲みに Hückel 計算結果の出力の一部を記した。炭素原子は順に 1 ~ 4 番とする。
- (2) エネルギー準位図を描き、電子を配置せよ。各分子軌道が、結合性軌道、非結合性軌道、反結合性軌道のどれに該当するかを付記せよ。
- (3) 各分子軌道を、図 1 (a) のようにローブで描け。
- (4) 以下の量を、算出する方法の説明を添えて、答えよ。
 - (i) 炭素 1 と炭素 2 における 電子密度
 - (ii) 炭素 1 -炭素 2 間と炭素 2 -炭素 3 間の 結合次数

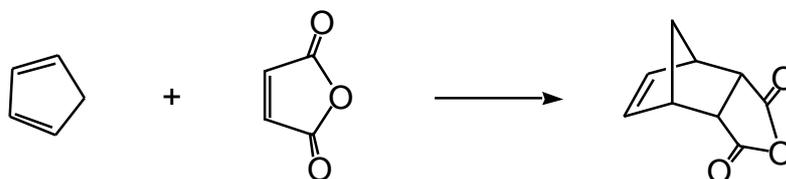
Orbital Energies			
1.6180	0.6180	-0.6180	-1.6180
LCAO Coefficients			
0.3717	-0.6015	-0.6015	-0.3717
0.6015	-0.3717	0.3717	0.6015
0.6015	0.3717	0.3717	-0.6015
0.3717	0.6015	-0.6015	0.3717

課題

報告書には、初期構造に用いた分子力場（使った場合）、MOPAC で用いたハミルトニアンを必ず記録すること。計算機実験の再現性のためには、何を報告すべきかをよく考えよう。有効数字にも留意せよ。幾度かの計算の結果、再現する桁までを有効数字と見ればよいだろう。

A. 協奏的環化付加反応

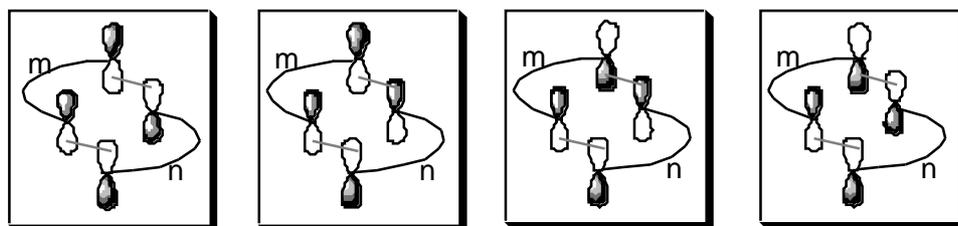
シクロペンタジエンと無水マレイン酸は容易に協奏的 [4+2] 環化付加反応 (Diels - Alder 反応) を行うことが知られている。2ヶ所の C-C 結合は完全に同時に生成し、反応中間体 (イオンやラジカル) を経由しないことがわかっている。



フロンティア軌道論によれば、主として分子軌道により制御される反応（「やわらかい」反応）は、一方の分子の HOMO（最高占有軌道）と、他方の分子の LUMO（最低非占有軌道）との相互作用の結果引き起こされる。HOMO-LUMO 相互作用を考えるとき、一方の分子を電子供与側とみて、数ある分子軌道のうちから HOMO を選び出し、他方を受容側とみて、その分子軌道のうちから LUMO を選び出して考える必要がある。相互作用は軌道同士の重なりに起因する、すなわち両者の対称性が合致して十分に重なることが必要である。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起こり方は、分子内の原子軌道同士の相互作用の起こり方と、まったく同様に考えてよい）。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も注意してほしい。

- i) シクロペンタジエンの HOMO を描き、軌道のエネルギーを記せ。シクロペンタジエンについて、計算に用いられた総価電子数を手計算により求めよ。テキスト本文中の図 2 のような電子配置図を描いたときに、HOMO は下から何番目の軌道であるかを記せ。
- ii) 無水マレイン酸について LUMO を描き、そのエネルギーを記せ。同様に総価電子数を求め、LUMO は下から何番目の軌道であるかを記せ。
- iii) 上の反応で、反応物質が接近していき遷移状態へ向かうことを想定しよう。新しい C-C 結合が生成する箇所で、(i, ii) で求めた二つの分子軌道の重なりは有効か、無効か。軌道の位相を考慮して答えよ。
- iv) シクロペンテン(あるいは単にエチレン)と無水マレイン酸は、容易には [2+2] 環化付加反応を起こさない。この反応の違いをシクロペンテンの HOMO を求めて、軌道の対称性から論ぜよ。

なお、[m+n] 環化付加反応に対して一般化したものが Woodward-Hoffmann 則である。一般的な下図を参考にしなさい。(iii, iv) はどの場合に該当するか。



- v) 電子供与基は一般に分子軌道のエネルギーを上昇させる。逆に、電子求引基は一般に分子軌道のエネルギーを下げる。ブタジエンとシクロペンタジエンの HOMO

の軌道エネルギーを比較してみよ（ $-\text{CH}_2-$ は電子供与基である）。エチレンと無水マレイン酸の LUMO の軌道エネルギーを比較してみよ（カルボニルは電子求引基である）。通常、Diels-Alder 型反応では、2 の試薬の方（求ジエン試薬（ジエノフィル）という）に電子求引基が結合していると、反応が容易に進行する。その理由を考えよ。

B. 反応の位置選択性と配向性

さらに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次の反応指数（フロンティア電子密度；空軌道の場合もあるから軌道密度ともいう）の大きい位置であると予想できる。

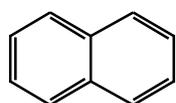
問題にしている分子に対して試薬の攻撃が、

- 求電子的な場合は、その分子の HOMO の 2 電子の軌道密度、
- 求核的な場合は、その分子の LUMO の 2 電子の軌道密度、
- ラジカル的な場合は、a), b) で述べた二つの軌道の 1 電子軌道密度の和、

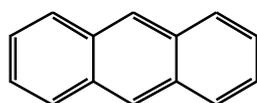
を、それぞれ求電子、求核、およびラジカル反応指数と定める。

求電子あるいは求核反応の場合には、HOMO あるいは LUMO を描くことにより、その大きなローブを有する原子が反応性が高い原子であると理解することができる。反応指数を数値として算出せず、描画を見るだけで判断してみよう。

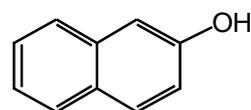
- 芳香族化合物にニトロ化（試薬は NO_2^+ ）やアシル化（試薬は $\text{R}-\text{C}^+=\text{O}$ ）などを行うとき、芳香族化合物は電子の供与側として振る舞うか、受容側として振る舞うか。このような反応では、芳香族化合物のどの軌道の軌道密度を考えるべきか。
- ナフタレンやアントラセンは、上記のような反応を行うとき、どの部位で反応しやすいと予想されるか。それぞれの分子軌道を描いて答えよ。
（分子軌道の等高線（等値曲面）の高さの数値を大きくするとわかりやすい）
- 求電子反応と求核反応の反応部位は一般には異なることが普通である。ところが、ナフタレンではそれが一致するという。分子軌道を描いて説明せよ。
- フェノール性水酸基は、ニトロ化などの反応に対して、o,p- あるいは m- 配向性のどちらを有するか。フェノールの分子軌道を描いて答えよ。
- 2-ナフトールと塩化ベンゼンジアゾニウムとの反応からアゾカップリングを行うとき、2-ナフトールのどの部位で反応するかを、計算により予想せよ。



naphthalene



anthracene



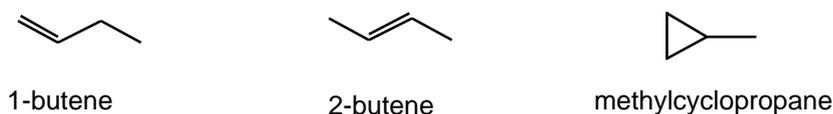
2-naphthol

注意) この取り扱いは福井のフロンティア軌道論に基づくもので、原著論文では (iii) を取り扱っている。一般には、反応における選択性や配向性については反応原料の性質だけで議論できるとは限らない。反応の遷移状態における計算は MOPAC でももちろん行えるが、やや advanced な内容なので割愛する。

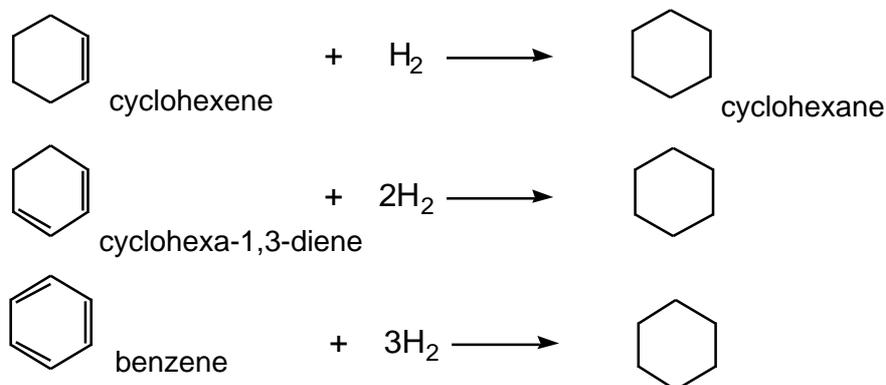
C. 反応熱の算出

MOPAC は定量性を追求しているところに特徴がある。テキスト文中、図3で示したように、MOPAC の計算では標準生成エンタルピー (生成熱、heat of formation) を求めることができる。生成熱は、その定義からわかるように、異なる物質間相互でも比較することのできる量である。本来、熱化学の実験は、断熱状態に置いたボンベ熱量計を用いて行われるべきものであるが、残念なことにこの装置は学生実験の水準で扱えるものではない。このような場合に計算機実験の実用的意義が高い。また、構造最適化により求められた分子構造の結合長や結合角は、現実の分子構造をよく再現する。結合長は例えば X 線結晶構造解析などにより実測されるものである。これも教室において実現することは困難なので、計算機実験により代用することにする、と位置づけて計算してみよう。なお、図3を参考にして、本計算に最適なハミルトニアンを選択しなさい。

i) つぎの異性体について、熱力学的な安定性の順序を調べよ。



ii) 次の3つの水素添加反応について、反応熱をそれぞれ求めなさい。二重結合の数が1, 2, 3個となるに従って、反応熱はどのように変化するか。それに基づいてベンゼンが特別に安定であることが示されているかどうかを考察せよ。なお、水素分子の標準生成エンタルピーは定義によりゼロである。



- iii) 左辺の三種の化合物について、一重結合と二重結合の結合長、および二重結合に挟まれた一重結合の結合長を測定せよ。関連する結合角も測定せよ。ベンゼンにおけるそれらの特徴を述べよ。

注意 1) 分子の熱力学的諸量を議論する場合、いくつかの配座異性体が存在するときには、それらの分布に基づいた加重平均を求める必要がある。しかし、今回は議論を簡潔にするために、最安定な構造のみを考慮すればよいことにする。従って、例えばシクロヘキサンは椅子型構造を調べればよいことにする。

注意 2) 計算の初期構造によっては、最安定構造に至らない場合がある。言い換えると、エネルギー曲面上の極小値にトラップされて最小値にたどりつけないことがある。その場合には、初期構造を大きく変えてから計算し直す。シクロヘキセンやシクロヘキサジエンについて平面構造が現れたら、それは最安定構造ではない。最安定か準安定であるかは、それぞれの生成熱を読み取り、その大小で判断する。

参考書

- (1), (2) は、量子有機化学の入門書である。(3), (4) は MOPAC のマニュアルである。
- 1) 「量子化学入門(上下)」米沢貞次郎ほか著(化学同人、1983)
 - 2) 「有機反応と軌道概念」藤本博ほか著(化学同人、1986)
 - 3) 「計算化学ガイドブック」Tim Clark 著、大沢映二ほか訳(丸善、1988)
 - 4) 「分子軌道法 MOPAC ガイドブック 2 訂版」平野恒夫、田辺和俊著(海文堂、1991)

メモ : Chem3D (Cambridge Soft) を用いた計算の実際

2つのソフトを同時に開いて、ChemDraw (入力データ作画用) copy&paste Chem3D (MO 計算とその結果の 3D 表示)、という流れの繰り返しである。

Chem3D の中で分子軌道法による計算は、MOPAC Minimize Energy Property で Heat of Formation (と Molecular Surfaces) Theory で PM3 RUN。メッセージウィンドウを開いて、Heat of formation の収束値を読み取る。

最安定構造かどうかチェックには、MM2 Molecular Dynamics RUN 下部 ボタンで熱振動ストップ MOPAC。Heat of Formation の最も小さいものを真の最安定構造として選ぶ。

分子軌道の表示は、View Molecular Orbitals HOMO または LUMO を選択 Show Surfaces。軌道のエネルギーはこのウィンドウから読みとる。等高線 (isocontour) を大きくすることにより、最大の係数をもつ原子を探することができる。