

1011 有機化学力の増強へ向けた「有機分子の分子軌道計算と活用」を著わして

染川 賢一 鹿児島大学名誉(教授)
(890-0024 鹿児島市明和 2-46-32)

[目的]

「有機分子の分子軌道計算と活用」(九州大学出版会、2013.3)では、化学結合と有機分子およびその反応を、分子軌道(MO)法で表現し理解する。MO法の解析手順を、コンピュータソフトを添付し使用して示す。有機化学現象を数量と空間的表現で鮮明化する。

原子および分子の理解の歴史から入り、二原子分子および有機分子約20種の性質、反応の分類法、置換基効果、ヘテロ環中Nの効果、さらに合成反応の反応性と核酸塩基間水素結合などの動的挙動の解析手順と関与するエネルギー等を求め、その正確さと共に示す。パソコン画面上で分子軌道(フロンティア軌道など)の空間の様子や、電子密度の偏り、活性化エネルギーとその遷移状態構造などの定量的な情報が得られるので、“分子を実感する”ことができる。

なお著者らの本ソフト利用関係研究は *JCCJ*2010, 光化学討論会 2012 等に発表してきた。

[使用ソフトと利用法]

MO法ソフトはMOPACのSCIGRESS MO Compact 1.0.6(富士通)の本書限定版であり使用マニュアルを添付した。化学結合とその変化挙動のシミュレーションで理解を深くできる。

[内容と提案]

目次 11章と詳しい概要は下記の九州大学出版会HPに紹介されている。

<http://kup.or.jp/booklist/ns/science/1089.html>

1章(原子および分子の理解の歴史)では、ケクレやボーアから福井やポープルらに至る有機量子化学関係の発展史を説明する。有機化学で重要な各種スペクトルのことも記す。

2章(水素原子とシュレーディンガー方程式)では、水素原子のスペクトル現象をシュレーディンガーが数理的に完全に解析した、その手順を示す。ここでは原子核と電子の位置関係が極座標(3章ではZ-Matrix)で示され、それにより1s軌道(関数)、2p軌道等の存在や、量子数によるその形状とエネルギーそして電子スピンの説明される。3章以降ではこれらの軌道が利用される。

3章(二原子分子の分子軌道(MO)法と結合の性質)では、二原子分子5種(H₂、N₂、O₂(三重項)、HF、HCl)の違いを、構成原子の原子価電子の原子軌道の和で表すMOPAC法を用いて計算する。分子の入力(Z-Matrix表示)法と出力の水素等の分子軌道データを、説明する。

窒素分子の8個のMOは窒素の原子価電子の原子軌道、計8個の和の次式で表す。出力データでは各分子軌道の軌道エネルギーと軌道係数などが得られ、表示される。CH₄の例も示す。

$$\varphi_{\mu} = C_{1\mu}\chi_{2s(1)} + C_{2\mu}\chi_{2p_x(1)} + C_{3\mu}\chi_{2p_y(1)} + C_{4\mu}\chi_{2p_z(1)} + C_{5\mu}\chi_{2s(2)} + C_{6\mu}\chi_{2p_x(2)} + C_{7\mu}\chi_{2p_y(2)} + C_{8\mu}\chi_{2p_z(2)} \quad (\mu = 1, 2 \dots, 8)$$

酸素分子では三重項キーワード(TRIPLET)で常磁性の事実が証明される。また酸素分子の新しい共鳴式での表現を提案する。

4章(アルカン(飽和炭化水素メタン、ブタンなど)の構造と性質)では、MO法でn-ブタンの炭素4個での二面角を変化させる配座解析を行い、トランス配座とゴーシュ配座の生成熱の差を求め、¹HNMRデータとの一致を確認する。

5 章 (エチレンなど π 結合のヒュッケル法と MOPAC による取扱い) では、 π 共役系の基本分子の結合と反応性の事実を、結合次数やフロンティア電子密度などの指標で評価する。

6 章 (分子軌道データを用いた分子情報の活用と置換基の効果) では、まず計算値が実測値をどの程度再現出来ているかの正確さ (Accuracy) を、結合距離 (R)、イオン化エネルギー (IP) および生成熱 (HOF) につき、計算法による比較例を表示する。PM6 法 (2007 年) は、信頼性の定着しつつある B3LYP/6-31G*法と劣らないデータとなっている。ただし全面的ではない。HOF 値により、 C_4H_6 構造異性体間の安定性差、処理温度での多重結合の熱分解性差などがわかる。またエチレンおよびブタジエンに対する置換基の効果がフロンティア軌道 (HOMO と LUMO) のエネルギーと軌道係数値で整理され、図と表で示される。

7 章 (π 電子系の光吸収と電子吸収スペクトルの MO 解析) では、電子構造と電子遷移の基本を記した後、1,3-ブタジエンの吸収スペクトルのシミュレーションと遷移の同定を行う。

8 章 (芳香族化合物および複素環化合物の性質と置換基効果) では、ベンゼンなどと共に、非ベンゼン芳香族や反芳香族の化合物も共鳴法と分子軌道法での違いを示す。また MO 法でのシュレィヤーらによる新しい ASE 値 (芳香族安定化エネルギー) の定義、および NMR における磁気遮蔽定数を用いた NICS 表示を紹介している。

芳香族化合物への求電子置換 (S_E) 反応性では、ニトロやアミノ基等の大きな置換基効果例を中間体エネルギーを MO で評価して説明する。核酸塩基など複素環化合物で重要な、ピリジンとピロールの塩基性と反応性の違いを、フロンティア軌道と中間体の違いから説明する。

9 章 (有機化学反応の分類とイオン反応の分子軌道法による理解) では、まず有機分子が示す化学反応を系統的に分類する。その際 MOPAC 法による HOMO と LUMO の軌道エネルギーは、ピアソン (Pearson) による”硬軟酸・塩基 (HSAB) 理論”に利用できる。また CH_3Br などのよく知られた S_N2 置換反応や、 CN^- などの両性求核置換反応には、従来と違う LUMO の軌道が関与する軟らかい反応の機構が提案される。

10 章 (フロンティア軌道論とウッドワード・ホフマン (WH) 則) では、WH 則 (軌道対称性保存則) が適用される例を説明する。(1) 電子環状反応 (electrocyclic reaction) では 2,4,6-オクタトリエン (**1**) の熱による逆旋的閉環でシス体、と **1** の光照射下でのトランス体の生成がある。この例としてキノコの成分が日光に当てるとビタミン D_2 に変換することがある。(2) 付加環化反応 ($[4\pi+2\pi]$ 環化反応 (熱反応) と $[2\pi+2\pi]$ 環化反応 (光反応) には多くの合成反応例があり、付加配向性や置換基効果も軌道係数の大小などからよく説明される。

11 章 (分子の接近による遷移状態および水素結合の解析) では、先ず分子間接近による変化の可能性の 3 様 I、II、III を図示する。次いで遷移状態の見られる II の例として、11.2 ブタジエンとエチレンの $[4\pi+2\pi]$ 環化 (DA) 反応、11.3 シクロペンタジエンと無水マレイン酸の立体選択的 DA 反応の解析、を行いその手順を示す。反応点距離 2.5 Å からの接近を Z-Matrix 作成で行う。遷移状態 (TS)、基準振動 (FORCE) 次いで極限反応座標 (IRC) の解析をキーワードを入れて行う。活性化エネルギーと立体選択性の評価では PM5、PM6 法ともかなり優れている。

適度な接近で安定化する III の例として水素結合作用の 11.4 酢酸二量体形成と、11.5 核酸塩基間水素結合 (A-T, G-C) の解法の手順と結果を示す。いずれも PM6 法が実験値に近い水素結合値を与える。この分子接近によるエネルギーと構造の変化の計算は多様な現象研究に応用できる。

時田澄男埼玉大学名誉教授には原稿の査読で多くのご教示を頂いた。深く感謝申し上げます。