

コンピューターによる分子の電子雲の視覚化 反応機構解析への応用

情報処理センター 湊 敏

Visualization of Molecular Electronic-Clouds by Computer.
Application to Studies on Reaction Mechanisms

Tsutomu Minato (Computer Center)

本報告の目的は、分子の電子雲の視覚化が化学反応機構の解析にどのように役立つかを明らかにすることにある。近年、目で見ることのできない原子・分子の世界をコンピューターを用いることにより、目で見ることができるようになるという試みが数多くなされてきている。¹⁾ 原子・分子の世界の視覚化は、“分子グラフィックス”と呼ばれ、この分子グラフィックスへの関心は色々な分野で高まってきている。

あらゆる物質は分子からできている。我々を取り巻く自然も、身のまわりの品々も、我々生物さえも分子からできている。したがって、分子を理解するということは、自然を理解し、また生命を理解することに役立つと考えられる。もちろん分子の複雑な本当の姿はコンピューターによる分子グラフィックスでも描きつくすことはできない。しかし、理論と実験に加えてコンピューターを駆使することにより、我々は分子の実態に限りなく近づくことはできる。このため、分子グラフィックスは、化学の分野だけでなく、薬学、分子生物学、生化学、基礎医学などの幅広い分野の研究者達にとって、新しい強力な道具になりつつある。

分子構造の視覚化に関しては、現在ではORTEP²⁾ という非常に有用なプログラムが開発されている。これまで分子構造については、分子を構成する原子の化学記号と棒で3次元の構造を持つ分子ですら2次元的に表わしてきた。しかしORTEPでは、分子を構成する原子を球で表わし、これらの原子を結びつける化学結合を棒で表わし、分子構造を3次元的に表示することができる。ORTEPを用いることにより、多くの原子から構成された複雑な構造を持つ蛋白質分子でさえ3次元的に表示できるようになってきている。

本報告では、分子構造ではなく、分子の持つ性質を決める重要な因子となる分子の電子状態、特に分子軌道をコンピューターにより視覚化することを試みた。

I. 視覚化の方法

原子は、“軌道” というものを持っている。原子の軌道（原子軌道）は、惑星等の軌道（線で表わすことができる）と異なり“空間的な広がり”と“位相（正と負の領域）”を持っている。分子の軌道（分子軌道）は原子軌道の1次結合で表されるので、分子軌道も空間的な広がりと位相を持っている。原子・分子の電子分布、即ち電子雲はこれらの原子軌道・分子軌道の2乗または2乗の和で表される。本報告では、電子分布ではなく、原子及び分子軌道の持つ空間的な広がりと位相を表示するために軌道そのものの視覚化を行なった。視覚化にあたっては、特定の平面上での原子軌道及び分子軌道のとる特定の値の等高線を表示した。

コンピューターによる原子軌道及び分子軌道の表示に関しては、FORTRAN言語を用いて、等高線及び等高線を3次元化した図形を本センターの日本語プリンターに出力するプログラムを作成した。分子軌道はAM1法³⁾を用いて求めた。

II. 結 果

原子軌道の視覚化にあたっては、原子を含む平面上での原子軌道の特定の値の等高線を表示した。原子としては、有機化学の分野でよく現れる、水素（H）、炭素（C）、窒素（N）、酸素（O）、弗素（F）、珪素（Si）、磷（P）、硫黄（S）、塩素（Cl）を選んだ。これらの原子は水素原子をのぞきs軌道とp軌道を持っている。水素原子はs軌道だけしか持っていない。s軌道は空間的に球型に広がった電子分布を持っている。p軌道はアレイ型に広がった電子分布を持っている。図1に上に述べた原子の原子軌道の等高線図及び等高線を3次元化した図を示した。

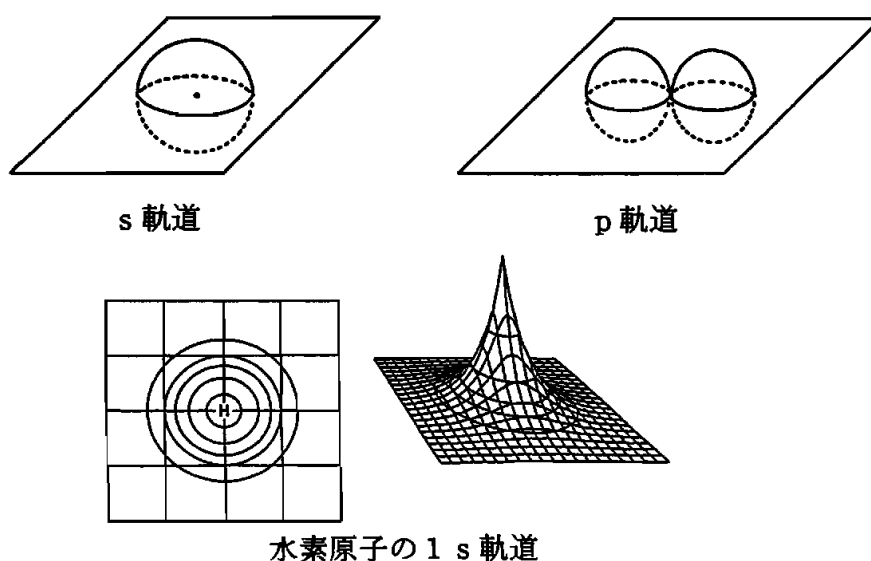
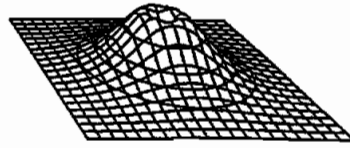
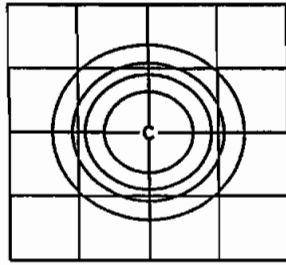
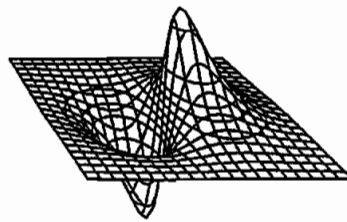
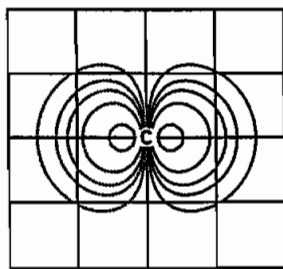


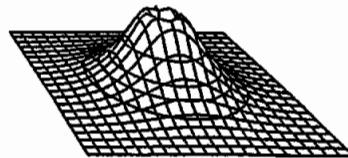
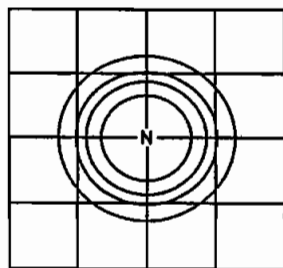
図1. 原子軌道の等高線図と等高線の3次元化図（つづく）



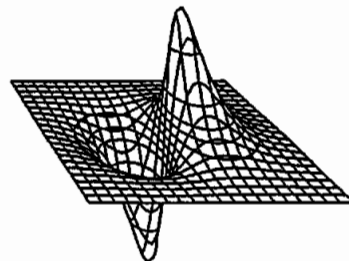
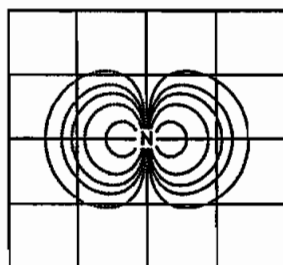
炭素原子の 2 s 軌道



炭素原子の 2 p 軌道

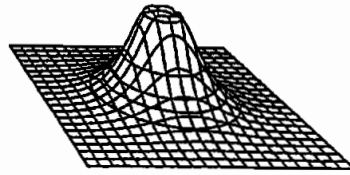
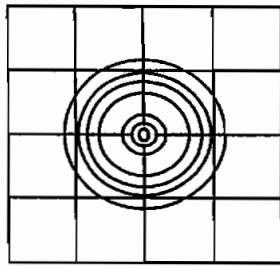


窒素原子の 2 s 軌道

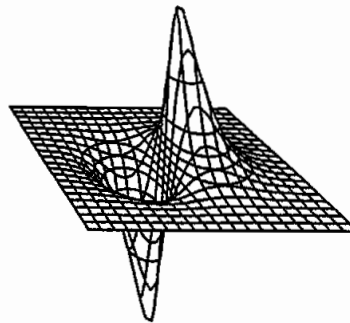
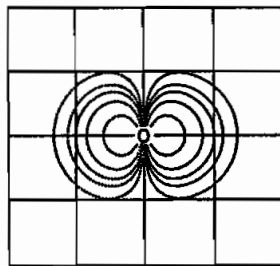


窒素原子の 2 p 軌道

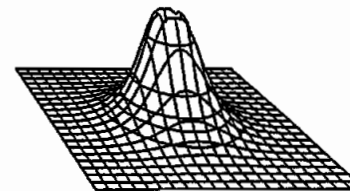
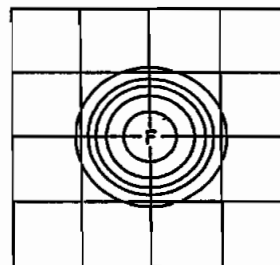
図 1. 原子軌道の等高線図と等高線の 3 次元化図 (つづく)



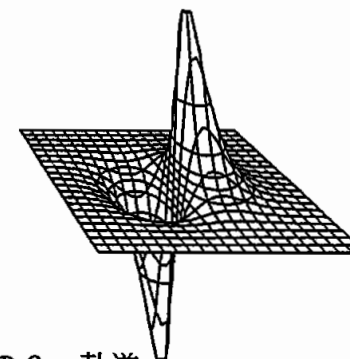
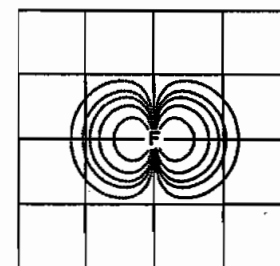
酸素原子の 2 s 軌道



酸素原子の 2 p 軌道

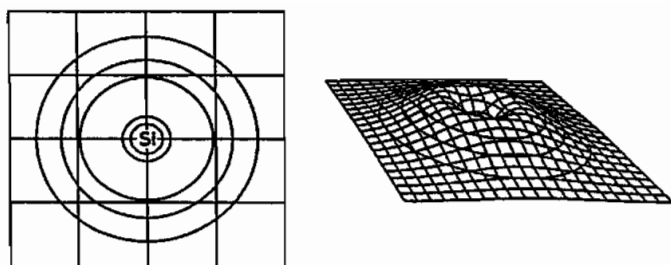


弗素原子の 2 s 軌道

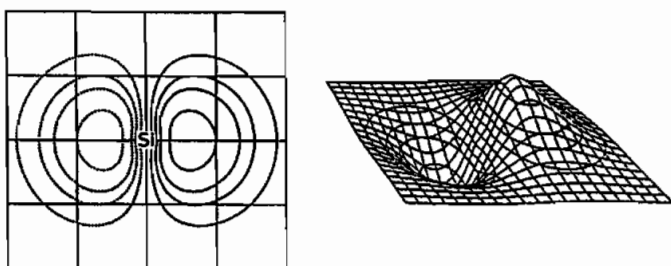


弗素原子の 2 p 軌道

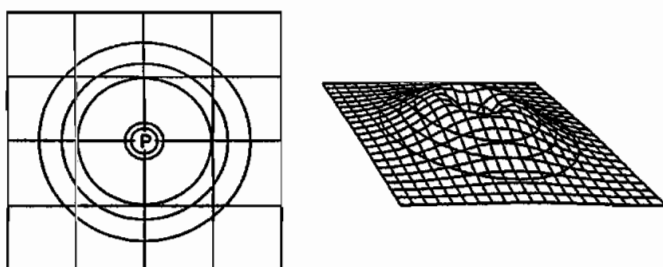
図 1. 原子軌道の等高線図と等高線の 3 次元化図 (つづく)



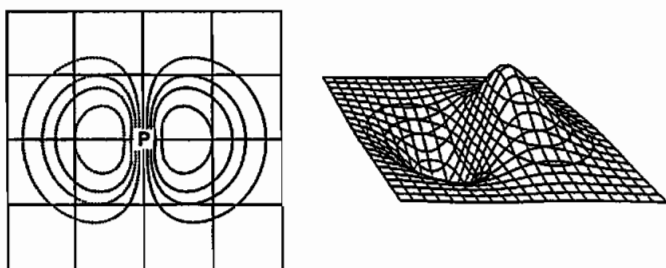
珪素原子の 3 s 軌道



珪素原子の 3 p 軌道

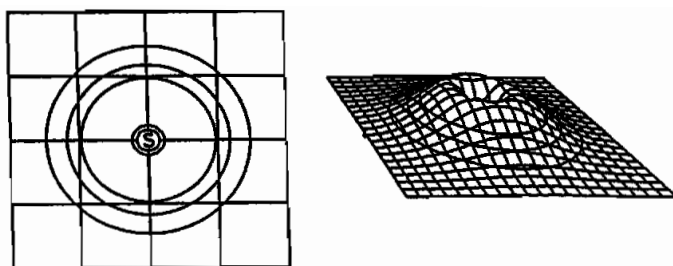


磷原子の 3 s 軌道

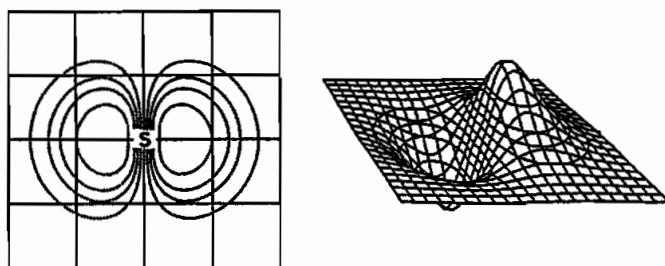


磷原子の 3 p 軌道

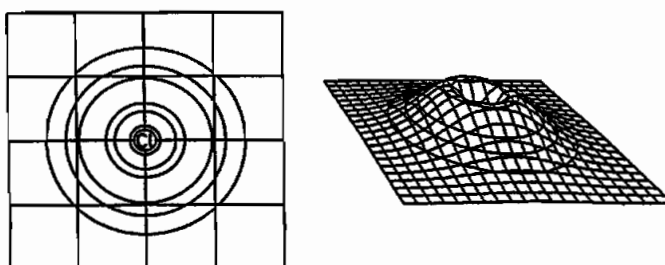
図 1. 原子軌道の等高線図と等高線の 3 次元化図 (つづく)



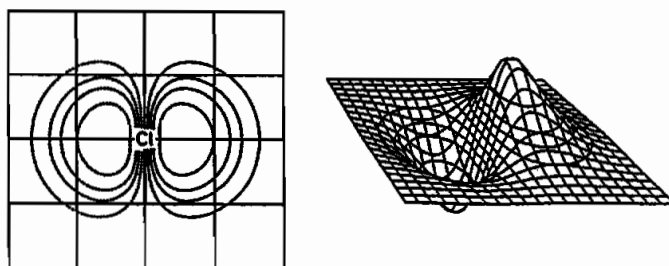
硫黄原子の 3 s 軌道



硫黄原子の 3 p 軌道



塩素原子の 3 s 軌道



塩素原子の 3 p 軌道

図 1. 原子軌道の等高線図と等高線の 3 次元化図

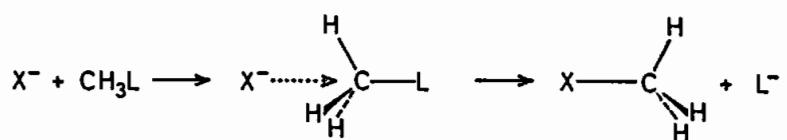
図1の説明

原子軌道は、原子を含む平面上での等高線で示した。実線部は正の値を、点線部は負の値を示している。等高線の値は、外側からそれぞれ絶対値の小さいものから順に ± 0.1 、 ± 0.2 、 ± 0.3 、 ± 0.5 、 ± 1.0 である。原子の種類により ± 0.5 、 ± 1.0 のないものもある。等高線図における格子間隔は1オングストローム (1 \AA) である。原子記号 (H, C, ……) は、原子の位置を示している。したがって、原子記号からより遠くまで等高線があることは、“軌道の広がり” が大きいことを表している。s, p 軌道の前についている 1, 2, 3 は各々の軌道の主量子数を表している。

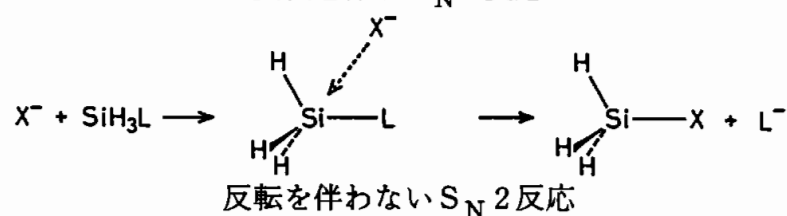
周期律表によれば、水素原子は1周期の原子であり、炭素・窒素・酸素・フッ素原子は2周期の原子である。また、珪素・磷・硫黄・塩素原子は3周期の原子である。図1から1周期、2周期、3周期と上の周期の原子になるにつれて、軌道の広がりが大きくなっていることが分かる。別の見方をすれば、周期が上になるにつれて電子密度が薄くなっている。このことは、3次元図によっても分かる。また、同じ周期でも、2周期の原子では炭素、窒素、酸素、フッ素、3周期の原子では珪素、磷、硫黄、塩素の順に軌道の広がりが小さくなっていることが分かる。次の節では、これらの軌道の広がりの大きさの差が、化学反応にどのような影響を与えるかを調べた。

III. 化学反応機構解析への応用

有機化学の基本的な反応の1つに2分子的求核置換反応 (S_N2) とされるものがある。この反応においては、通常攻撃試薬 (X^-) が反応基質を脱離基 (L) の裏側から攻撃し反応基質の反転 (ワルデン反転：ちょうど傘が開きすぎて松茸になるようなこと) が起こることが知られている。⁴⁾ しかしながら、反応基質の攻撃される中心が珪素の場合は、ワルデン反転が伴わない。⁵⁾ このような反応径路の差は何に由来するのであろうか。



反転を伴う S_N2 反応



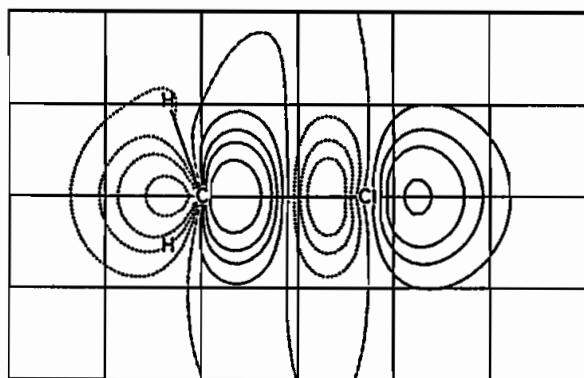
反転を伴わない S_N2 反応

この原因を明らかにするために、ワルデン反転を伴うものとして塩化メチル (CH_3Cl) を、反転を伴わないものとして弗化シリル (CH_3F) を例にとり、その反応径路を調べた。 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応に最も関与する反応基質のフロンティア軌道は、最低空軌道 (LUMO) であるので、これらの分子軌道を AM1 法で求めた。表 1 に塩化メチルと弗化シリルの LUMO の係数を示したが、この表からは 2 つの反応径路の差は説明できない。図 2 にこれらの LUMO の軌道の広がりを示した。塩化メチルの場合は、 $\text{C}-\text{Cl}$ の領域にはノード (節: 軌道の正負を分けるもの) があり攻撃試薬のフロンティア軌道である最高被占軌道 (HOMO) が LUMO とうまく重なることができない。このため攻撃試薬は $\text{C}-\text{Cl}$ の背面から反応基質を攻撃し、ワルデン反転が起こると考えられる。

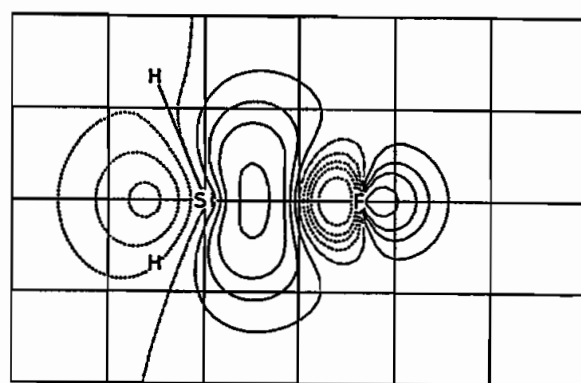
一方、弗化シリルの場合には $\text{C}-\text{F}$ 領域にはノードがなく、また軌道の等高線の絶対値も $\text{C}-\text{F}$ 前面の方が背面よりも大きな値を持っている。このため攻撃試薬は $\text{C}-\text{F}$ 結合の背面よりも前面から攻撃し、ワルデン反転が起こらないと考えられる。

表 1. CH_3Cl と SiH_3F の LUMO

CH_3Cl		SiH_3F	
C S	0.316	Si S	0.473
C PX	0.677	Si PX	0.740
C PY	0.0	Si PY	0.0
C PZ	0.0	Si PZ	0.0
Cl S	-0.088	F S	-0.240
Cl PX	0.652	F PX	0.406
Cl PY	0.0	F PY	0.0
Cl PZ	0.0	F PZ	0.0
H S	-0.056	H S	-0.045
H S	-0.056	H S	-0.045
H S	-0.056	H S	-0.045



塩化メチルの LUMO



弗化シリルの LUMO

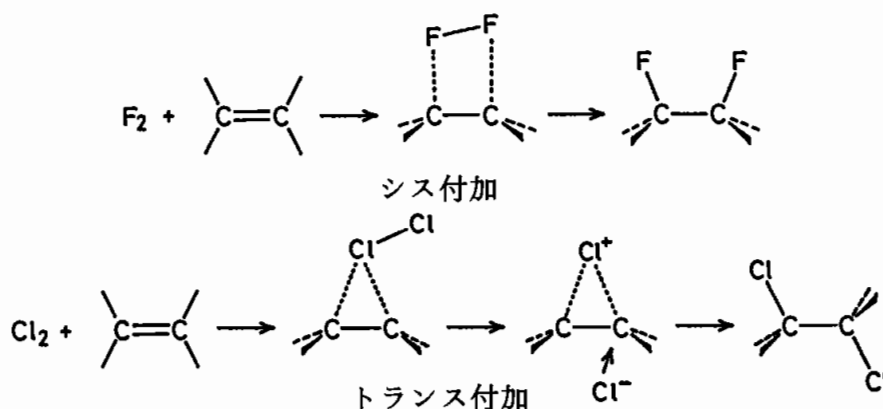
図 2. 塩化メチルと弗化シリルの LUMO

図2の説明

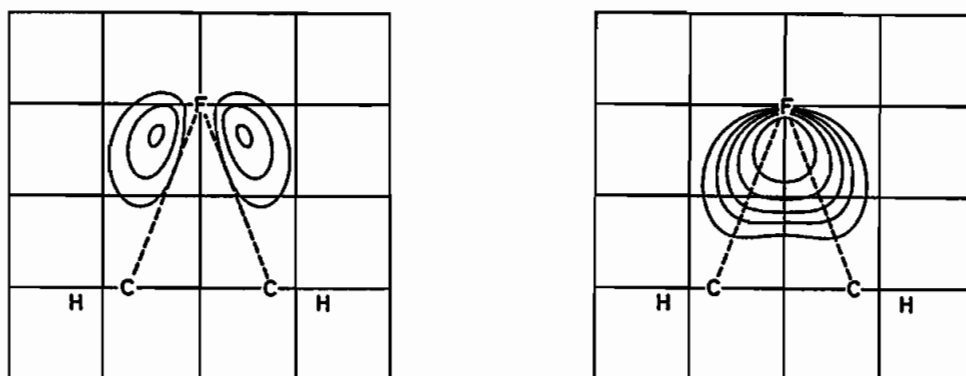
LUMOは、C-C 1、またはC-F結合を含む平面上での等高線により示した。実線は正の値を、点線は負の値を示している。1点鎖線は値が0の等高線（ノード）を示している。等高線の値は、外側からそれぞれ絶対値の小さいものから順に±0.1、±0.2、±0.3、±0.5である。

LUMOのノードにこのような大きな差が現れるのは、図1で示したように3周期の原子の軌道が軟らかく大きく広がっているためと考えられる。

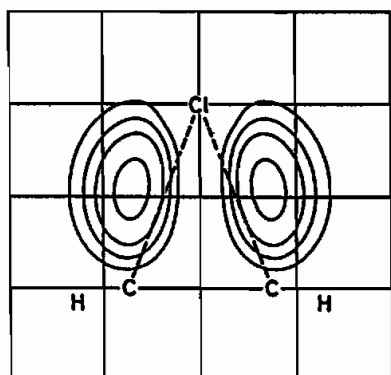
3周期の原子と2周期の原子の反応性の差は次のような例にもみられる。ハロゲン分子(F_2 , Cl_2 , Br_2)がオレフィンに付加する場合、 F_2 分子はシス付加するが、 Cl_2 、 Br_2 分子はトランス付加する。この反応径路の差は、分子軌道計算により確かめられている。⁶⁾



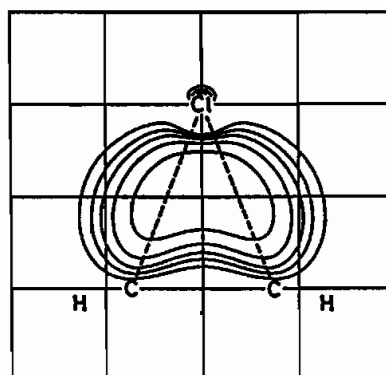
このような反応径路の差がどこから来るのかを明らかにするために、エチレンと弗素分子・塩素分子の反応を例にとり考察した。即ち、これらの反応の進行に最も関与するエチレンの π 、 π^* 軌道と弗素及び塩素の原子軌道との相互作用（1電子伝達相互作用）による電子の蓄積の様子を図3に示した。



エチレンの π^* 軌道と弗素の2p x軌道 エチレンの π 軌道と弗素の2p z軌道
エチレンと弗素原子



エチレンの π^* 軌道と塩素の 3 p x 軌道



エチレンの π 軌道と塩素の 3 p z 軌道

エチレンと塩素原子

図3. 軌道相互作用による電子の蓄積

図3の説明

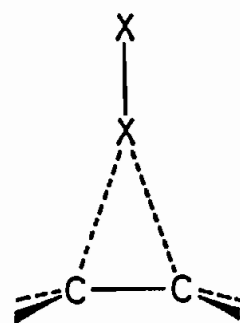
電子の蓄積はエチレンの炭素とハロゲン原子のある平面上での電子密度の等高線で表した。等高線の値は、外側よりそれぞれ0.01、0.02、0.03、0.05、0.1 $e/\text{\AA}^3$ である。x軸方向は横を、z軸方向は、縦方向を表している。

エチレンと弗素原子の場合には、電子の蓄積は弗素原子まわりに起こり結合領域には十分な電子の蓄積が起こっていない。一方、エチレンと塩素原子の場合には、電子の蓄積が結合領域にまで広がっている。このため、弗素原子は塩素原子と異なり3韻環構造がとりにくくなっていると考えられる。このことは、表2に示したエチレンとハロゲン分子との π -コンプレックス・エネルギーからも分かる。1電子伝達相互作用により十分な電子の蓄積の得られない弗素の場合は、 π -コンプレックス生成による系の安定化エネルギーが塩素分子に比べ小さくなっている。このため塩素分子はエチレンに3韻環ができるように付加するが、一方、弗素分子の場合は、3韻環ができにくいので、4韻環ができるように、即ちシス型に付加する。このことも3周期の原子の軌道と2周期の原子の軌道の広がりの大

表2. π -コンプレックス・エネルギー

弗素分子	塩素分子	臭素分子
-0.5	-2.5	-2.0

単位はKcal/mol(3-21G)



X = F, Cl, Br

π -コンプレックス

きさの差により説明できる。このことから、3周期の原子の軌道は軟らかく大きく広がっていることが分かる。

IV. 結 論

本報告では、2分子的求核置換反応及びハロゲンのオレフィンへの付加反応の径路の差を与える要因を、反応に関与する分子軌道を絵で表現することにより明らかにしてきた。絵で表現することは、数値で表せない情報を与えてくれることが明らかになった。本報告では2例しか取り扱わなかったが、分子軌道を絵で表現することにより化学反応機構を明らかにするという手法は、より多くの反応系にも適用できるものと考えられる。今後、コンピューターによる原子・分子の視覚化は更に発展していくものと考えられる。

謝 辞

本報告での計算は、奈良大学情報処理センターのACOS 4 3 0 - 7 0 コンピューターにより行なわれた。

文 献

- 1) 神沼二真, 鈴木勇, “分子を描く,” 啓学出版株式会社、1988.
- 2) C. K. Johnson “ORTEP II,” Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN(1976).
- 3) M. S. J. Dewar and J. J. Stewart, “AMPAC,” QCPE, Program No. 523.
- 4) 井本稔, 仲矢忠雄, “有機反応論,” 東京化学同人, 1982
- 5) N. T. Anh and C. Minot, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 103(1980).
- 6) S. Yamabe, T. Minato, and S. Inagaki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 532(1988).