

5. 配座解析

5.1 エタン(C₂H₆)の配座解析¹⁾

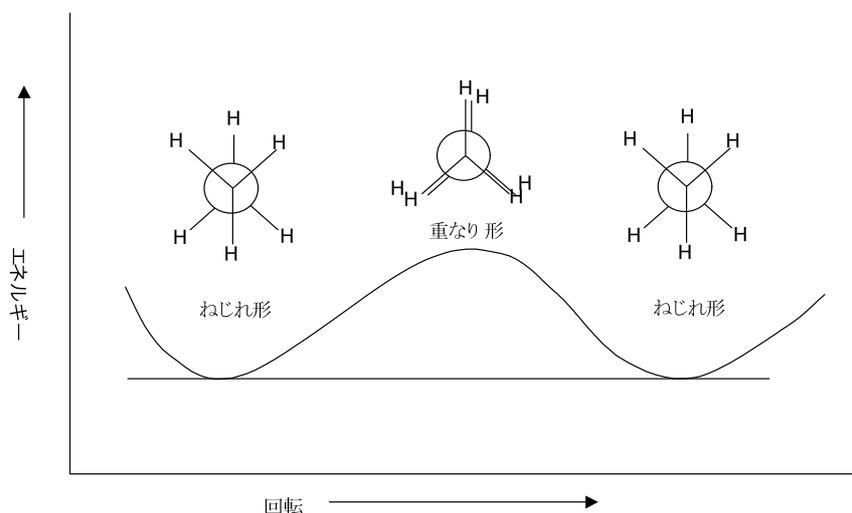
分子の立体配置(configuration)とは、不斉原子に結合する原子や原子団が不斉原子のまわりで取る空間的配列をいい、その違いにより生ずる異性体を光学異性体という。一方、一つの単結合軸についての回転によって生じる原子や原子団のいろいろな配列状況を分子の立体配座(conformation)と呼び、その違いにより生ずる異性体を配座異性体(回転異性体)という。配座異性体によるポテンシャルエネルギーの違いや存在確率、反応性の違いなどを検討することを、配座解析(conformational analysis)という。

エタン分子を例にとると、C-C結合を軸にして一方のCH₃基を回転させるといくつかの異なった立体配座を生じるが、これらの立体配座は同じポテンシャルエネルギーを持つわけではない。C-C軸に沿って一方の端から見たときに、それぞれの炭素に結合した水素が全く重ならないねじれ形配座が最も安定な立体配座であり、炭素に結合した水素が互いに重なる重なり形配座が最も不安定な立体配座である(下図を参照のこと)。シクロヘキサンのいす形配座、舟型配座も立体配座であり、それぞれの安定性が異なるため、それらの平衡状態における存在確率(したがって平衡濃度)も異なっている。一般に、A状態とB状態にある分子の存在比 N_A/N_B とそれぞれのエネルギーの差 $\Delta E (= E_A - E_B)$ との関係は(エネルギーの縮退を考慮しなければ)次の Boltzmann 分布則で表される。

$$N_A/N_B = \exp(-\Delta E/RT)$$

ここに、R は気体定数、T は温度である。

エタン分子について実際に計算して、立体配座の違いによるポテンシャルエネルギーの違いを確かめてみよう。



5.2 C₂H₆ の計算

C2H6.dat の読み込みと最適構造の決定

メニューバーより[ファイル]→[開く]→ファイルの場所(!): [Winmostar]で表示されたいくつかのファイル名の中から C2H6.dat を探してダブルクリックすると Winmostar にエタンのデータファイルが

読み込まれ、ウィンドウにエタンの分子モデルが表示される。

続いて、前章で水の最適構造を求めた方法にならない、エタンの最適構造を求める。

計算方法・条件の設定

最適化が終わると、その構造が図示され、右の窓に以下のような Z-Matrix の最適値が表示される。

| # | | length | flg | angle | flg | twist | flg | NA | NB | NC |
|---|---|----------|-----|----------|-----|-------|-----|----|----|----|
| 1 | C | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | C | 1.504448 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 3 | H | 1.097768 | 1 | 111.6265 | 1 | 0 | 0 | 1 | 2 | 0 |
| 4 | H | 1.097768 | 1 | 111.6265 | 1 | 120 | 1 | 1 | 2 | 3 |
| 5 | H | 1.097768 | 1 | 111.6265 | 1 | -120 | 1 | 1 | 2 | 3 |
| 6 | H | 1.097768 | 1 | 111.6265 | 1 | -60 | 1 | 2 | 1 | 3 |
| 7 | H | 1.097768 | 1 | 111.6265 | 1 | 120 | 1 | 2 | 1 | 6 |
| 8 | H | 1.097768 | 1 | 111.6265 | 1 | -120 | 1 | 2 | 1 | 6 |

例として最終行#8 を見てみよう。#8 の原子は H で#8(水素)-#2(炭素)の結合距離(length)は 1.097768Å, #8-#2-#1 の結合角(angle)は 111.6265°, 平面#8-#2-#1 と平面#2-#1-#6 の成す二面角(twist)は -120° であることがわかる。

演習問題 9

#2 と#3 の原子について、それぞれ結合距離、結合角、二面角はどのように定義され、その値はいくらか。

ここでフラグ(flag, flg)の意味を説明しよう。フラグには 1, 0, -1 の値を指定することができ、フラグに 1 を指定することは、それを指定された変数(結合距離、結合角、二面角)を自由に変えてエネルギーを計算し、それがもっとも低い安定な構造(すなわち、その変数の最適値)を探すことをプログラムに命じたことになる。フラグ 0 はそれが指定された変数の値を固定して計算することを命じている。-1 を指定すると、その変数の値を Z-Matrix の値として計算した後に、右下の窓に与えた値に順次入れ替えて計算させることができる。

例として#6 の twist -60 のフラグのみを -1 に指定しよう。そして、右下の窓に次の数列を記入する。

-60 -50 -40 -30 -20 -10 0 10 20 30 40 50 60 70 80 90

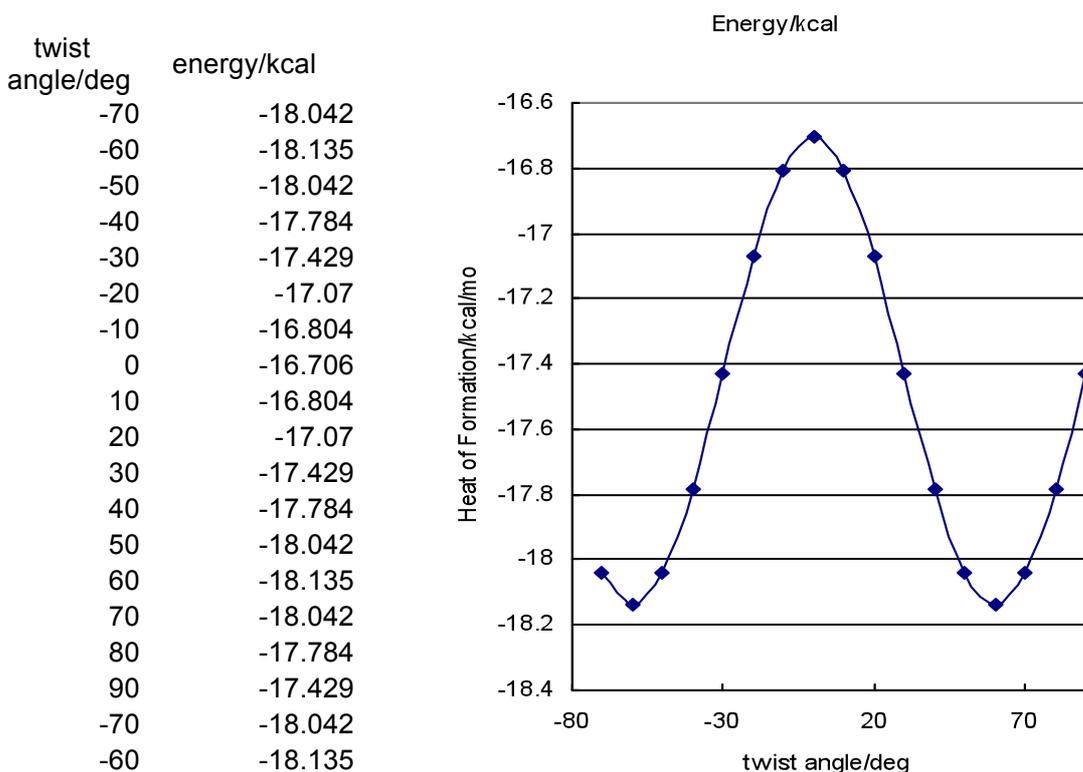
次に、#6 の twist の値を -70 に変え、MOPAC キーワードに PM3, EF, PRECISE を指定して計算を実行する。

計算結果の処理

計算が実行されると C2H6.out のファイルが開くので、まず最終行の == MOPAC DONE ==を確認する。確認できたら[計算]→[Import]→[Animation(arc)]をクリックして開くウィンドウで「ファイル

名」に「C2H6.arc」が入っていることを確認し、「開く」ボタンを押す。すると、記入した数列に従ってパラメータの値を変えて計算された一連の生成熱が窓に表示される。Slow-Fast のスライダーを Slow にして、Quit の上にある I> ボタンを押すと、パラメータ値の変化に伴う系の変化が表示される。

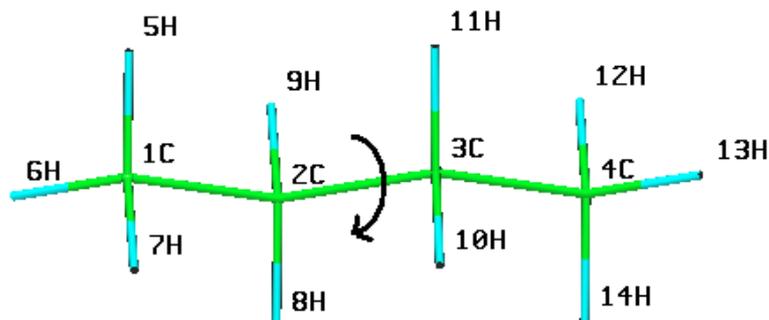
I>の上にある Excel ボタンを押すと、一連の生成熱の値が入った表が開くので、その左の列に対応するパラメータの値を記入し(下図左)、両列を選択してグラフ(下図右)を作る。



グラフから明らかなように、エタン分子は平面#6-#2-#1 と平面#2-#1-#3 の成す二面角が -60° と 60° (どちらもねじれ形) でエネルギーが最も低くなり、 0° (重なり形) で最も高くなる。しかし、そのエネルギー差は $1.435 \text{ kcal mol}^{-1}$ と小さいので、エタンの二つのメチル基は室温では C-C 結合を軸に互いに自由回転していると推定できる。

5.3 例題 1

ブタンの C(#2)-C(#3)軸まわりの回転に伴うポテンシャルエネルギーの変化を計算し、上のようなグラフを書きなさい。二つのエチル基を C-C 結合を軸に回転させたときに、ポテンシャルエネルギーがねじれ形配座のときにもっとも低く、重なり形配座のときにもっとも高くなることを確認しなさい。



入力データの例(C4H10.dat)

EF PM3 PRECISE VECTORS ALLVEC BONDS

| | | | | | | | | | |
|---|---------|---|-----------|---|-----------|----|---|---|---|
| C | 0.00000 | 0 | 0.00000 | 0 | 0.00000 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| C | 1.50000 | 1 | 0.00000 | 0 | 0.00000 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| C | 1.50000 | 1 | 109.00000 | 1 | 0.00000 | 0 | 2 | 1 | 0 |
| C | 1.50000 | 1 | 109.00000 | 1 | 180.00000 | -1 | 3 | 2 | 1 |
| H | 1.09000 | 1 | 109.00000 | 1 | 60.00000 | 1 | 1 | 2 | 3 |
| H | 1.09000 | 1 | 109.00000 | 1 | 180.00000 | 1 | 1 | 2 | 3 |
| H | 1.09000 | 1 | 109.00000 | 1 | -60.00000 | 1 | 1 | 2 | 3 |
| H | 1.09000 | 1 | 109.00000 | 1 | 60.00000 | 1 | 2 | 1 | 7 |
| H | 1.09000 | 1 | 109.00000 | 1 | 180.00000 | 1 | 2 | 1 | 7 |
| H | 1.09000 | 1 | 109.00000 | 1 | 60.00000 | 1 | 3 | 2 | 1 |
| H | 1.09000 | 1 | 109.00000 | 1 | -60.00000 | 1 | 3 | 2 | 1 |
| H | 1.09000 | 1 | 109.00000 | 1 | 60.00000 | 1 | 4 | 3 | 2 |
| H | 1.09000 | 1 | 109.00000 | 1 | 180.00000 | 1 | 4 | 3 | 2 |
| H | 1.09000 | 1 | 109.00000 | 1 | -60.00000 | 1 | 4 | 3 | 2 |

窓に記入する数列: 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60

5.4 例題 2

シクロヘキサンがいくす形配座異性体から舟形配座異性体へ変化するときに越えなければならないエネルギー障壁の高さを求めなさい。

方法

テンプレートから-CYCLOHEXYL(Ax)を選び、Winmostar 画面の炭素原子を右クリックしてシクロヘキサンのモデルを作り、cyclohexane のファイル名で保存する。ついで最適構造を計算して、キーボードの F2, F3 キーを押して分子を見やすく拡大・縮小表示させる(右上の Zoom のスライダーを左右に動かしても拡大・縮小表示できる)。右上の小窓の Number にチェックマークを入れて、全原子の番号を表示させよう。

次いで 6C 原子をクリックし、順に「編集」→「Z-Matrix」→「結合関係変更」を選択すると、画面に赤い文字で「Click NA atom」と指示されるので 4C 原子をクリックする。次いで「Click NB atom」と指示されるので 3C、「Click NC atom」と指示されるので 1C をクリックする。Z-matrix 窓の下の方を見ると

| | | | | | | | |
|---|---|---------|---------|---------|---|---|---|
| 6 | C | 1.52093 | 89.9935 | 129.275 | 4 | 3 | 1 |
|---|---|---------|---------|---------|---|---|---|

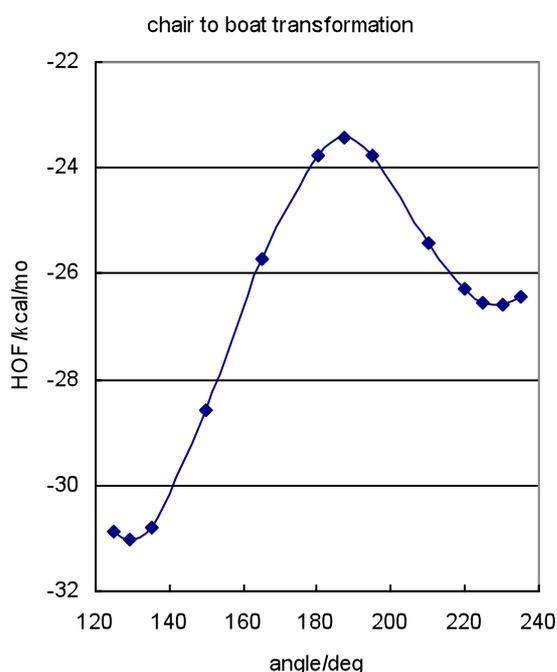
と英数字が入っている。それぞれの変数値のフラグ(flag)を 1, 0, -1 に変更し、変数窓に数列

129.279 135 150 165 180 187.5 195 210 220 225 230 235

を記入する。そして#6の炭素の二面角 129.279 を 125 に書き換え、MOPAC 計算を実行する。

計算が終了したら、cyclohexane.out で最終行の == MOPAC DONE ==を確認する。確認できたら[計算]→[Import]→[Animation(arc)]で cyclohexane.arc を開き、いす形→舟形の異性化に伴うエネルギー計算が行われていることを確認する。さらに二面角と FINAL HEAT OF FORMATION の値のセットを得て、Excel により表(下図左)を作り、さらにグラフ(下図右)を描く。

| 二面角 | 生成熱 |
|---------|----------|
| 125 | -30.8656 |
| 129.279 | -31.0271 |
| 135 | -30.7827 |
| 150 | -28.5895 |
| 165 | -25.718 |
| 180 | -23.7628 |
| 187.5 | -23.4251 |
| 195 | -23.7531 |
| 210 | -25.431 |
| 220 | -26.2968 |
| 225 | -26.538 |
| 230 | -26.5997 |
| 235 | -26.4287 |
| 240 | -25.9495 |



結果から、シクロヘキサンはいす形が安定であり、そのエネルギーは-31.0 kcal/mol、舟形は-26.6 kcal/mol、いす形から舟形への異性化のエネルギー障壁の高さはおよそ 7.5 kcal/mol であることが分かる。(エネルギー障壁の高さのより確かな値の推定については、後ほど詳細に学ぶ。) 障壁の高さがこの程度になると、それを室温で越えられる分子は少なく、すなわち室温ではいす形から舟形への変化は起こりにくいと考えられる。一方、舟形からいす形への変化に対するエネルギー障壁の高さは 2.8 kcal/mol であり、室温でこれを越えられる分子は多い。したがって、シクロヘキサンは室温ではいす形で存在すると結論できる。

演習問題 10

H₂O について、結合角を変化させ、それに伴う生成熱の変化を求め、エネルギーの極小点を求めなさい。同様なことを H₂S と CO₂ についても求めなさい。(極小点の前後も計算し、極小であるこ

とを確認しなさい。)

演習問題 11

過酸化水素の O-O 結合を軸として OH 基を回転させたときの生成熱の変化を求め、エネルギーの極小点を求めなさい。ヒドラジン ($\text{H}_2\text{N-NH}_2$) の場合について同様な計算を行いなさい。

引用文献

- 1) 西本吉助, 今村 詮編, “分子設計のための量子化学”, 講談社, pp.171-173 (1991).
- 2) 花房昭静, 仲嶋正一, 池田正澄監訳, “ソロモンの新有機化学 上”, 廣川書店, pp. 92-93 (1996).