

7. 化学反応 — ミニмумエネルギーパス計算

Chemistry (化学) の語源は「卑金属を貴金属に変える」Alchemy (錬金術) で、化学は「物質の変化」を扱う学問として発展してきた。現代の化学は物質の構造や物性を明らかにし、新しい物質を創り出すとともに物質が別の物質に変わる「反応」を研究対象とする学問分野である。Winmostar (MOPAC) は化学物質の性質を推定するだけでなく、「化学反応」を取り扱うことができる。すなわち、任意の反応についてそれが起こりうるか否かを教え、さらにその反応をシミュレートし、反応の進行に伴う詳細な分子間の結合の組換えを推定し、可視化する。ここではその方法を簡単に説明しよう。

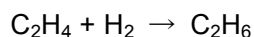
「化学反応」を扱う場合、まず、対象とする反応が自発的に起こるかどうかの検討が必要である。その反応がある条件の下でどの程度起こるかの問題は、反応物と生成物の熱力学的データが入手できる場合は平衡定数を計算することによって簡単に答えが出せるが、そのような化合物の数は限られている。まして、反応がどのような仕組みで起こるかについては、フロンティア電子論や軌道対称性の理論などが適用できる有機反応の場合を除き、推定が難しい。たとえば触媒表面上などの特別な場において起こる反応については、推定できるケースはきわめて少ない。また、周期表上の全ての元素が対象となる無機化学の分野では、元素の化学的性質がそれぞれ大きく異なるために、これまた推定が難しい。

しかし、Winmostar で MOPAC 計算を行えば、それが扱うことができる原子・分子が起こす反応について自発的に起こるかどうかが推定でき、その反応機構を推定することが可能になる。

7.1 反応は自発的に起こるか否か

MOPAC では化合物の生成エンタルピー (その化合物1モルを、標準状態にあるその成分分子から作る時に要するエネルギー) を計算することができる。したがって、対象とする反応のエンタルピー変化を計算でき、それが負であれば反応は標準状態で発熱的、正であれば吸熱的と結論できる。もちろん、反応がどの程度進むか、その平衡定数を決めるのは Gibbs 自由エネルギー変化であるが、エントロピーが大きく変化するような反応を別にすれば、エンタルピー変化で判断してもそう大きな間違いはない。ただ、反応は概して比較的高い温度で行われる。任意の温度での平衡定数を求めるには物理化学第 2 を学ぶ必要がある。

具体的に、次の簡単な気相反応 (エチレンの水素化) を考えてみよう。



MOPAC で C_2H_4 , H_2 および C_2H_6 の生成エンタルピーを PM3 法で計算すると、それぞれ 16.62965, -13.39114, -18.13543 kcal/mol と求められる。(定義によれば H_2 の生成エンタルピーはゼロであるが、PM3 法ではゼロにならない。) よって、

$$\Delta H = -18.13543 - (16.62965 - 13.39114) = -21.37394 \text{ (kcal/mol)}$$

反応は 21.37394 kcal/mol の発熱反応であり、熱力学的に 25°C で起こると推定できる。

7.2 ミニмумエネルギーパス

ある反応について、反応の進行にともなって変化するパラメーター (原子間距離, 結合角, 二面

角)に一連の値を指定し、そのそれぞれについて他のすべての構造パラメーターを最適化することにより得られる一連の構造変化を、ミニマムエネルギーパス(エネルギー最小の経路)と呼ぶ。指定した一連のパラメーターを横軸に、それぞれに最適化された構造のエネルギーを縦軸にとると、あたかも反応座標とエネルギーの関係が得られたようにみえる(横軸は反応座標ではないので、反応座標とエネルギーの関係ではない)。実際に、エチレンの水素化反応について、ミニマムエネルギーパスを計算してみよう。

7.2.1 エチレンの気相水素化反応のモデルの作成

エチレンの気相水素化反応の起こり方はいろいろ考えられるが、もっとも単純な起こり方はエチレンの二つの炭素原子のそれぞれに H_2 の二つの水素原子がそれぞれ近づいていくというものであろう。(もちろん別の起こり方も考えられる。)このように反応の起こり方を考えることが反応モデルの作成と呼ばれる作業である。ここでは今述べたもっとも単純な反応モデルについて検討しよう。

Winmostar の新規画面で、ツールバーの[-C2H3]ボタンをクリックし、画面上の CH の炭素を右クリックして、エチレン分子を作る。次にエチレンの分子面を横から見る形に回転させ、原子選択窓に H を出し、Add ボタンを押し、1C の垂直上方の少し離れた場所をクリックすると 7H が現れる。もう一度 Add ボタンを押し、3C の垂直上方で 7H の横の場所をクリックすると 8H が現れる。

Z-matrix 窓で 7H, 8H の結合距離がそれぞれ 1C, 3C からの距離であることを確認し、それぞれの値を 4 に変更し、7H の結合距離のフラグを-1, 8H のそれを 0 に変更する。ついで MOPAC キーワードの Setup 画面で PM3, EF, GEO-OK, PRECISE, SYMMETRY にチェックを入れる。ついで下の数値記入窓に

7 1 8

を記入し、その下に1行空けて

3.5 3 2.5 2.2 2 1.9 1.8 1.7 1.6 1.5 1.4 1.3 1.2 1.1 1.05

の数値をスペースを挟んで記入する。以上の作業が終わったら、C2H4+H2 というファイル名を付けて保存する。

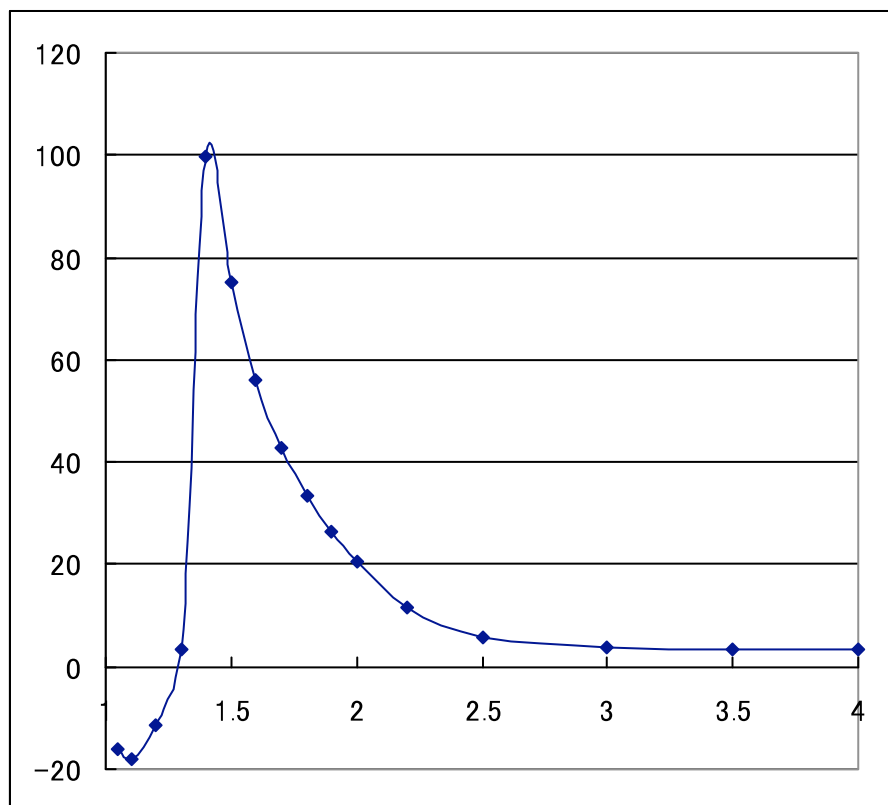
注) ここで、7 1 8 の数列は SYMMETRY (対称) の内容を示すもので、ここでは #8 の原子のパラメータ 1 (結合距離) を #7 の原子のそれに等しくすることを指示している。(ちなみに、パラメータ 2 は結合角、パラメータ 3 は二面角で、たとえば、#6 原子の結合角を #5 原子のそれに等しくしたいのであれば 5 2 6 を、#8 原子の二面角を #7 原子のそれに等しくしたいのなら 7 3 8 の数列を記入する。)

7.2.2 ミニマムエネルギーパスの計算

MOP6W70 で計算を実行し、完了したら[計算]→[Import]→[Animation(arc)]で開いた窓で C2H4+H2.arc を選び、「開く」をクリックする。ここで I> ボタンを押すとエチレンの水素化過程をアニメーションとして見ることができる(過程の進行が速すぎる場合は Slow-Fast のスライダーを左方へ動かすとよい)。

同じ窓で Excel ボタンを押すと、一連の Heat of Formation の値が記入されたエクセル画面が開くので、その列の前の列に out ファイルを参考に一連のパラメータの値を記入し(下図左)、Heat of Formation のグラフ(下図右)を作成する。

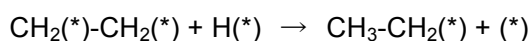
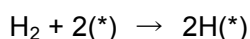
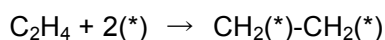
4	3.251685
3.5	3.311889
3	3.620387
2.5	5.558536
2.2	11.66709
2	20.46099
1.9	26.36257
1.8	33.5988
1.7	42.7727
1.6	56.21353
1.5	75.04391
1.4	99.55321
1.3	3.329588
1.2	-11.5887
1.1	-18.1317
1.05	-16.2639

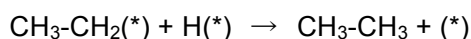


C₂H₄とH₂との距離と系の生成エンタルピーとの関係

この図から以下のことがわかる。すなわち、エチレンと水素は 4Åも離れていると系のエネルギーは 3 kcal/mol であるが、両分子が近づくと、2.5Åあたりから相互作用のために不安定化し、さらに近づくと系のエネルギーは上昇して 100 kcal/mol に達し、その直後エタンの生成に伴って系のエネルギー値は-18 kcal/mol に急減して安定化する。したがって、このようなメカニズムで反応が起こるとき、その活性化エネルギーはおおよそ 100 - 3 = 97 kcal/mol と推定され[1]、この反応はかなり高温に加熱しない限り速度論的に起こりそうにもないことがわかる。すなわち、熱力学的には起こる反応であっても、活性化エネルギーが高いために反応速度が小さすぎて事実上起こらないと推定できる。(もっともこの反応モデルが否定されたのであって、ほかに起こりうる反応モデルがあるのかもしれない。)

エチレンの気相水素化のような、速度論的には起こらない反応でも、触媒を用いると容易に起こるようになることがある。金属触媒上ではこの反応は次の機構で起こることが明らかにされている。





ここで、(*)は触媒表面上の活性点、 $\text{CH}_2(*)\text{-CH}_2(*)$ は吸着エチレン、 $\text{CH}_3\text{-CH}_2(*)$ は吸着エチル基、 $\text{H}(*)$ は吸着水素原子を表す。

なお、ミニマムエネルギーパスの計算は、うまくいくとは限らない。計算できない場合は以下を試みるとよい。

1. キーワード欄に **GEO-OK** を記入することを求められることがある。これはパラメータに異常な値を入れたときに起こる。指示に従って **GEO-OK** を追加するか、パラメータの値を妥当な値に訂正する。
2. 「三原子が一直線に並んだ」という意味のメッセージを出して計算が打ち切られることがある。これは三原子が一直線に並ぶと、**Z-Matrix** で個々の原子の座標を定義できなくなるために起こる。この場合、三原子を一直線に並べて差し支えない場合は始めから一直線に並べ、結合角を 180° に固定すると良い(フラグにゼロを指定する)。また、計算中に分子の形が変わって三原子が一直線に並んでしまう場合は、差し支えなければ初めから適当な結合角に固定するとよい。
3. 原子の **Z-Matrix** 座標の定義(結合関係)が悪いために計算できないことがある。この場合は近くの原子を使った定義に変えてみる。
4. **MOPAC** は化学的結合状態を計算するプログラムであるので、反応分子が互いに遠く離れた状態の計算は不得手である。場合によっては、反応の最終段階から反応の初期段階にさかのぼる、逆過程の計算の方がうまくいくことがある。
5. 用いる **Keywords** を変えてみる。ただし、このためには **MOPAC** をより詳しく勉強する必要がある、場合によっては解決法の探求自体が卒研レベルの研究となる。

注

[1] 実はこの記述は正しくない。活性化エネルギーを推定する正しい手順は、次回以降に説明する。