結合モデル解析法とは

化学軌道論研究会
結合モデル解析研究会
稲垣都士、池田博隆、大和田智彦、高濱智彦　（五十音順）

電子は化学現象に決定的な役割を果たす。それに気づいた先人は有機電子論として体系化し、大いに有機化学の発展に貢献した。しかし、有機電子論は電子が粒子としてのみ認識されていた時代の産物である。化学の理論を体系化するには、量子力学によって明らかにされた電子の波動性を、陽に、考慮した体系、いわば、「化学軌道論」[1]を確立し展開しなければならない。これには分子の中の電子の軌道に着目するのがいい。そこには、波の基本的の性質である振幅と位相とよんでいい性質が含まれている。

化学の主たる対象は分子である。分子は、原子が互いに結合し合ってできている。そして、結合は分子の中で互いに作用しあって、分子としての個性を発揮する。これは量子力学以前に経験的に確立した考えであり、実りある化学軌道論の構築には、この分子観に沿って、量子力学を導入するのが自然と思われる。

化学においては、相互作用が中心課題のひとつであるといえる。化学結合も原子と原子の相互作用の結果であり、反応も、結合と結合、あるいは分子と分子の相互作用の結果である。結合の性質は、電子密度の偏りによってイオン結合―極性結合―共有結合と変わり、結合している原子の性質から推測するにさほど困難ではない。それにくらべれば、結合の相互作用は、その種類のみならず空間での位置関係によっても異なり、千差万別である。そのため、結合間の相互作用を定量的に評価する機会の方が圧倒的に多い。結合相互作用が評価できれば、分子間の相互作用も評価できる。したがって、結合の相互作用が中心になるのは自然である。

化学結合の相互作用を評価する結合軌道としては、対角化されたε_{ij}行列に相当する一組の分子軌道をユニタリ変換して得られる局在化軌道(LMO)や、電子ができるだけ個々の軌道を占めるように変換した自然結合軌道(NBO)などでは、不適切である。なぜなら、それらはすでにすべての軌道の相互作用を含んでいて、すなわち、“結合軌道”の相互作用の結果を含んでいるので、それらの相互作用を再び評価することは不合理である。与えられた分子の電子状態における化学結合の相互作用を研究するためには、それにふさわしい“相互作用するまえ”の結合軌道（それぞれの結合の結合性軌道と反結合性軌道）を知る必要がある。ここでは“相互作用前“結合軌道をもとめ、それら結合軌道の間の相互作用を解析する方法[1]を提供する。

[1]化学軌道論の参考文献：S. Inagaki, Ed., “Orbitals in Chemistry”, Springer, **2009**.

[2]結合モデル解析法の参考文献：

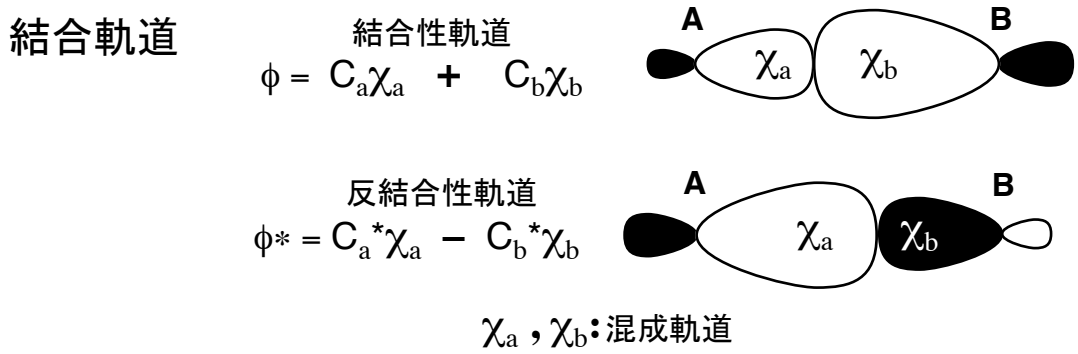
(a) S. Inagaki; Y. Hirabayashi, Bull. Chem. Soc. Jpn, **1978**, 51, 2283;

(b) S. Inagaki; N. Goto, Y. Yoshikawa, J. Am. Chem. Soc., **1991**, 113, 7144;

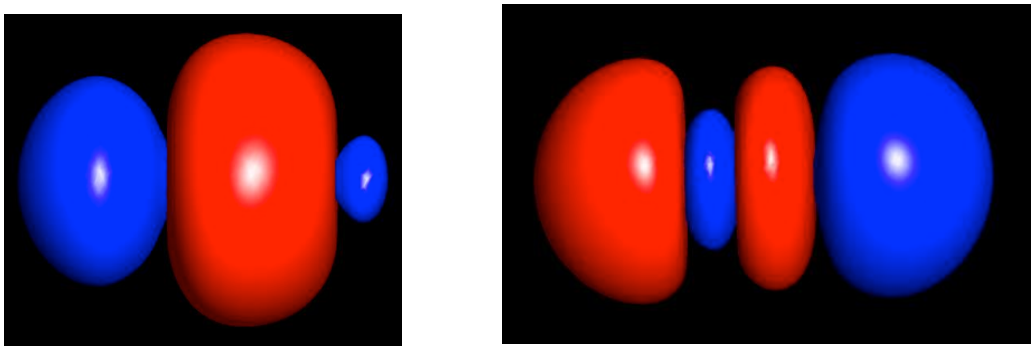
(c) K. Iwase, S. Inagaki; Bull. Chem. Soc. Jpn, **1996**, 69 2781;
(d) S. Inagaki, T. Yamamoto, S. Ohashi; Chem. Lett., **1997**, 977 ;
(e) H. Ikeda, S. Inagaki, J. Phys. Chem., **2001**, 105, 10711.

方法

われわれの結合軌道は、結合している A および B 原子上にある、それぞれ混成軌道χ_aおよびχ_bが同位相で結合した結合性軌道ϕと逆位相で結合した反結合性軌道$\phi*$で表わされるものとする（下図、脚注１）。さらに、結合している原子間の相互作用の効果は結合軌道に含まれるものとする。それらの条件の下で、結合が相互作用する前の結合軌道にふさわしい軌道を求めることが、この方法の最も重要な課題である。結合軌道を求めるということは、それらの混成軌道χ_aおよびχ_bとそれらの係数 c_a および c_b も求めることである。



(a) 結合性軌道　　(b) 反結合性軌道



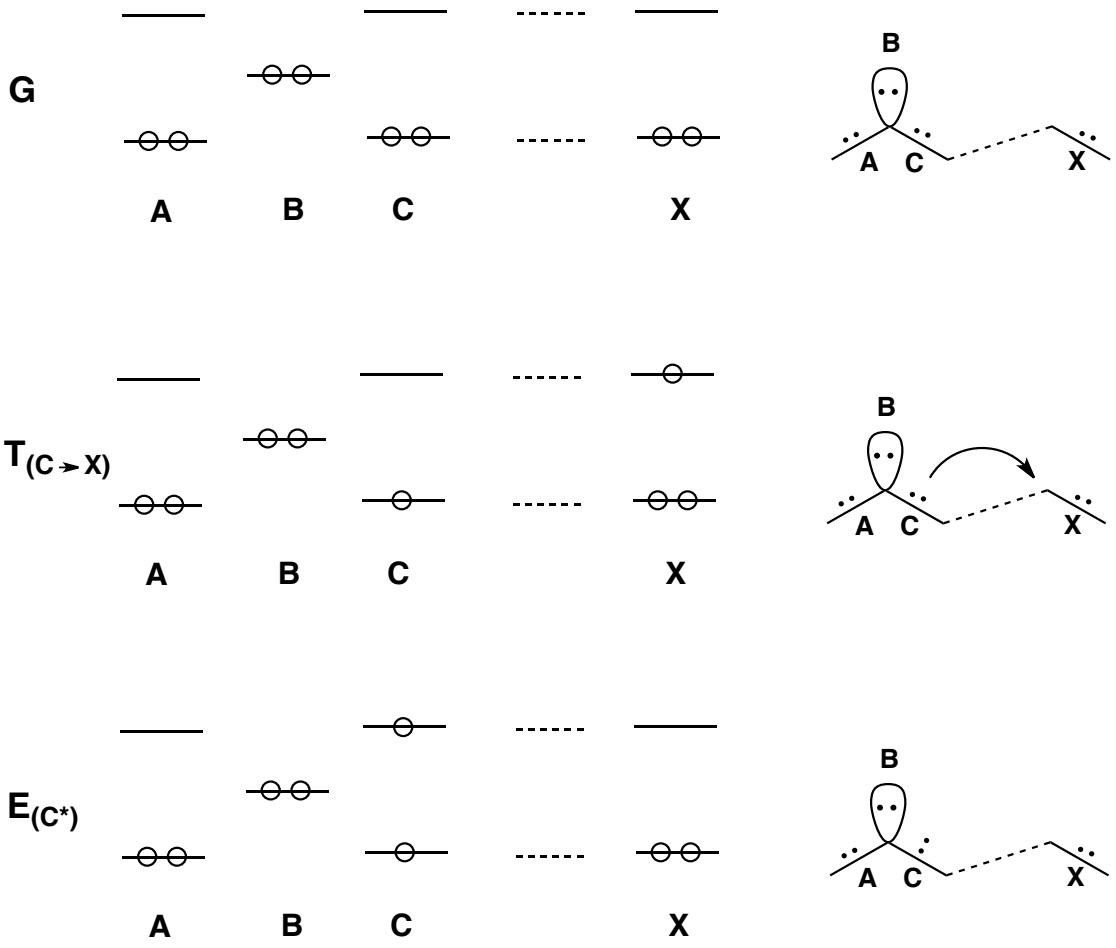
F-CH_3 の F-C σ 結合軌道（HF/6-31G(d)）

結合軌道は試行錯誤によって最適化する。まずシュミット直交化法によって、同一原子上の原子基底関数はおたがいすべて直交するようにしておく。そして、原子 A と B の間の結合を表す混成軌道χ_aとχ_bを選び、２x２行列を対角化して結合軌道を求める。残った混成軌道から、想定する結合の数だけ、同様に結合軌道を求める。ひとつの孤立電子対(内核の電

子対を含む)はひとつの混成軌道で表される。その他は空の原子軌道である。このようにして、結合軌道、孤立電子対軌道と空の原子軌道に対する一組の混成軌道が決まると、これらの軌道を用いて分子軌道を展開し、スレーター行列で表されている多電子系波動関数Ψをさまざまな電子配置（下図）の一次結合に表しなおす（下式)。

$$\Psi = C_{\mathrm{G}}\Phi_{\mathrm{G}} + \sum C_{\mathrm{T}}\Phi_{\mathrm{T}} + \sum C_{\mathrm{E}}\Phi_{\mathrm{E}} + \cdots$$

基底電子配置 G、電子伝達配置 T、一電子局所励起配置 E



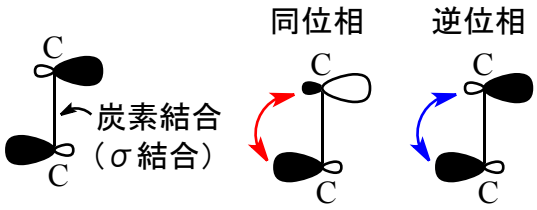
基底電子配置Φ_Gでは、すべての結合性軌道と孤立電子対軌道に２電子はいっている。一電子伝達配置Φ_Tでは、一電子が結合性軌道ϕから他の結合の反結合性軌道ϕ*に移っている。一電子局所励起配置Φ_Eでは同じ結合のϕからϕ*へ励起している。この展開によってそれぞれの電子配置の係数、C_G、C_T、C_Eなどは得られる。結合相互作用する前の結合軌道にふさわしいものであればあるほど、Φ_Gの重みは大きいと考えられる。そこで、C_Gを最大にする

（C_GMax 法: JACS, 1991, 113, 7144; BCSJ, 1996, 2781; CL, 1997, 977）ような混成軌道、結合軌道を求めることにした。実際には、少しずつ混成軌道、結合軌道を変化させ、この計算を繰り返し行い、目標を達成するまで試行錯誤で最適化する。

もう一つの方法（P*Min 法: JPC, 2001, 105, 10711）では反結合性軌道$\phi*$のポピュレーションを最少にするように、やはり試行錯誤で混成軌道、結合軌道を最適化する。

（脚注１）

軌道の位相関係（同位相、逆位相）は、最も距離が近いローブ間の関係について言及している。そのため結合に対しての位相関係は下図の様になる。



解析結果の主なもの

結合性軌道ϕ

反結合性軌道$\phi*$

結合性軌道ϕのエネルギー：結合の電子供与性の目安

反結合性軌道$\phi*$のエネルギー：電子受容性の目安

混成軌道χ_a

結合の極性： c_a^2/c_b^2

結合間ポピュレーション：$IBP(i.j) = 2P_{ij} S_{ij}$ (i,j:結合軌道)

結合間エネルギー：$IBE(i.j) = 2P_{ij} (F_{ij}+H_{ij})$ (i,j:結合軌道)

Lewis 示数 C_G : 指定した結合をもつ構造の重み C_G

非局在化示数 C_T/C_G：電子非局在化の度合。

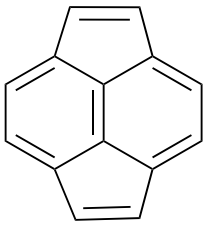
分極示数 C_E/C_G: 結合相互作用による結合の分極の度合。

応用

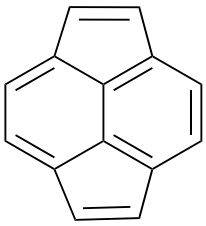
例１（Lewis 示数 C_G の利用）ケキュレ(共鳴)構造の重み

結合モデル解析は多体相互作用電子配置解析として開発され、たとえば、ヒュッケル分子軌道を用いて縮合多環状共役分子（**1**−**3**）のπ電子構造に応用された(BCSJ,1978, 51, 2283)。Lewis 示数は、３つの分子どれにおいても、ナフタレン核がベンゼノイド構造（**1a**, **2a**, **3a**）している結合モデルが最も大きく、主たるケキュレ構造であることが数値的に示されていることがわかる。もう一点興味深いことは、周辺４ｎπ電子系ではどちらの六員環もキノイド構造 **1c** および **3c** の結合モデルの Lewis 示数は 0.000 であるが、周辺４ｎ+２π電子系 **2c**

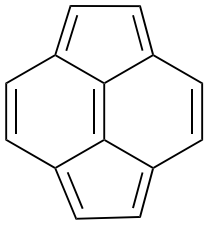
では0.098という値を持ち、周辺環状で電子が非局在化していることを示唆している（非局在化示数 C_T/ C_G を精査しての考察は前掲書を参照されたい）。このことは、**2** の芳香族安定性を示唆し、**2** は縮合七員環のジエン部分で Diels-Alder 反応を起こさないが、その五員環のない縮合三環分子 **4** は七員環のジエン部分で Diels-Alder 反応を起こすという事実に符合する。



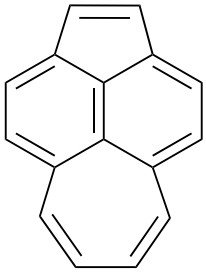
1a



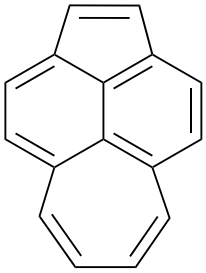
1b
ピラシレン
(pyracylene)



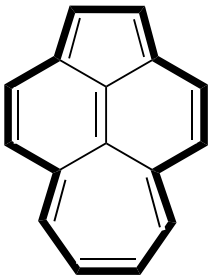
1c



2a

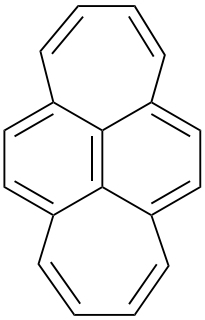


2b
アセプレイアジレン
(acepleiadylene)

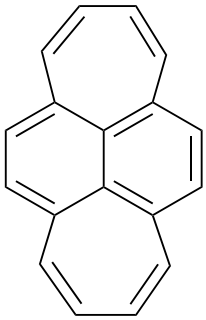


周辺共役系は14π

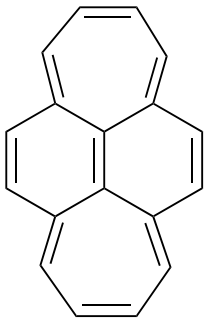
2c



3a

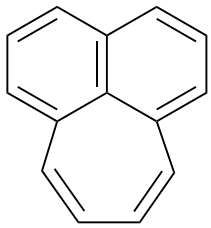


3b



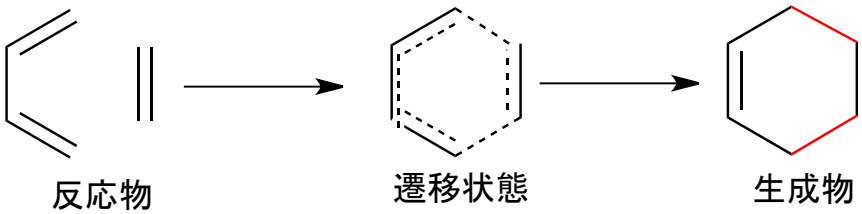
3c

ジプレイアジエン
(dipleiadiene)



4

例 2（Lewis 示数 C_G の利用）遷移状態の結合モデル：遷移状態の早い、遅い



Diels-Alder反応

共有結合はもちろん分子の平衡構造に対して考えられたものであるが、反応の遷移状態に対しても結合モデルを考える(JOC, 1998, 63, 7820)。たとえば、Diels-Alder 反応の遷移状態の結合モデルは、反応物モデルと生成物モデル(下図)が考えられる。

(a) 反応物結合モデル　　**(b)** 生成物結合モデル

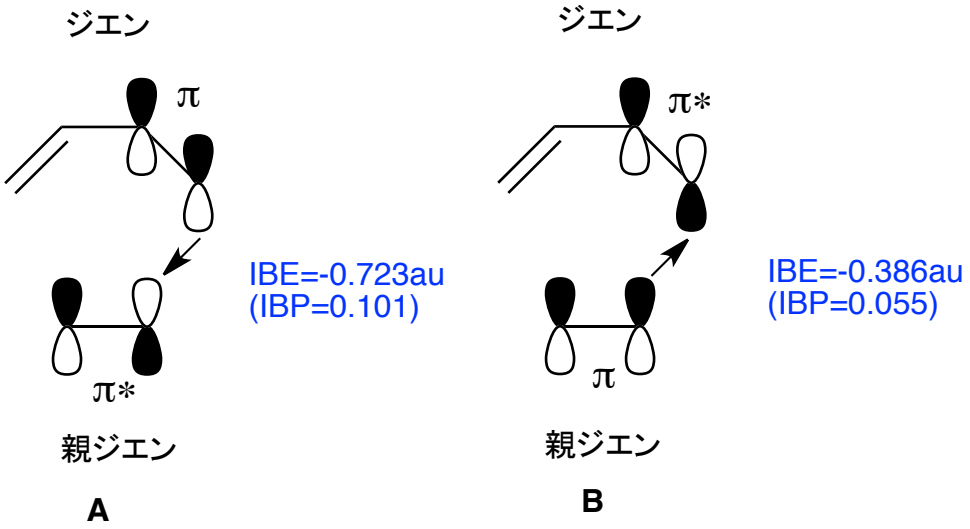
これらのモデルの Lewis 示数 C_G を計算(RHF/6-31G*)すると、それぞれ 1.48 と 1.17(注)となり、反応物モデルの方が遷移状態の電子構造に大きな寄与していることを示唆している。これはこの反応の遷移状態は早いという、有機化学の通念を支持するものである。

(注) Lewis 示数 C_G が 1 を超えるのは、波動関数Ψを二乗して積分すると、異なる電子配置間の積分が負になることがあるからである。たとえばメタンの場合も、Lewis 示数 C_G の二乗は 1.810 である。基底電子配置Φ_G と C-H 結合間の一電子伝達配置Φ_T との積分の合計は-0.389、他の配置との積分の合計は-0.278 とかなりの負である。

例 3（結合間エネルギーIBE、結合間ポピュレーション IBP の利用）

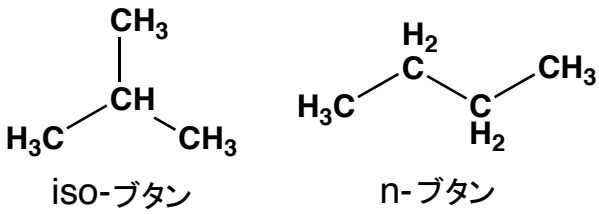
応用例 2 における反応物結合モデルによる解析の結果、遷移状態を最も安定化させる

のは、ジエンのひとつのオレフィンのπ軌道と親ジエンのπ*軌道との間の IBE = -0.723au (IBP = 0.101)であり、逆のジエンのひとつのオレフィンのπ*軌道と親ジエンのπ軌道との間の IBE = -0.386au (IBP = 0.055)より効果は大きい。このことはジエンが電子供与体で、親ジエンが電子受容体であることと符合する。



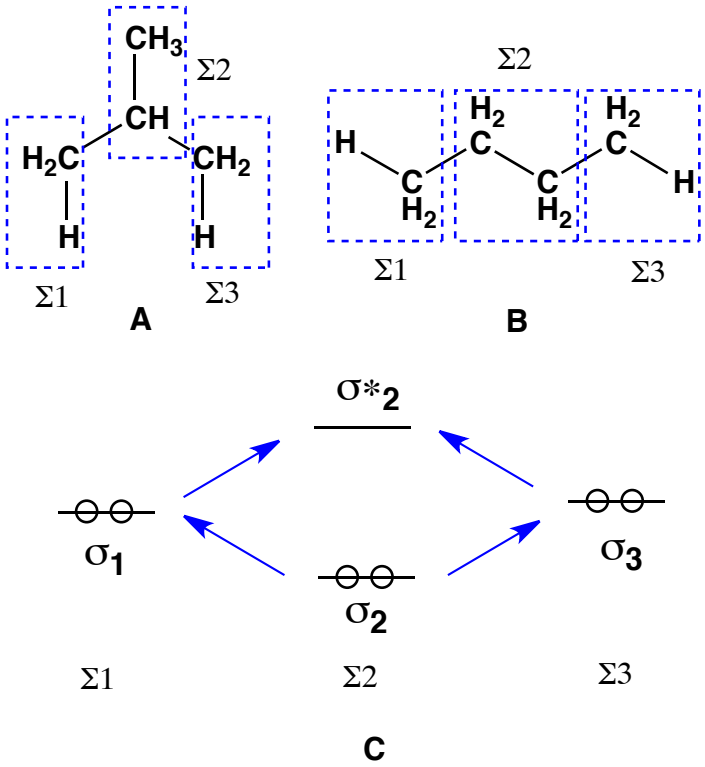
例４（非局在化示数 C_T/ C_G、分極示数 C_E/ C_G の利用）分岐安定性

アルカンは分岐するほど、立体的に込み合うにもかかわらず、熱力学的に安定であることが、熱化学データから実証されている。たとえば、iso-ブタンは n-ブタンより安定である。

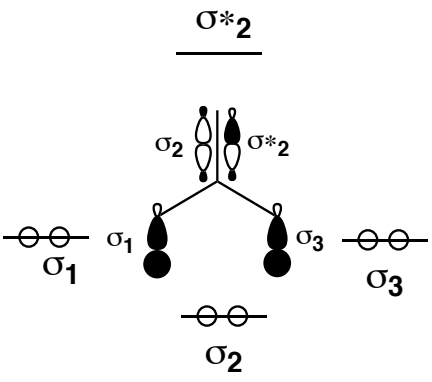


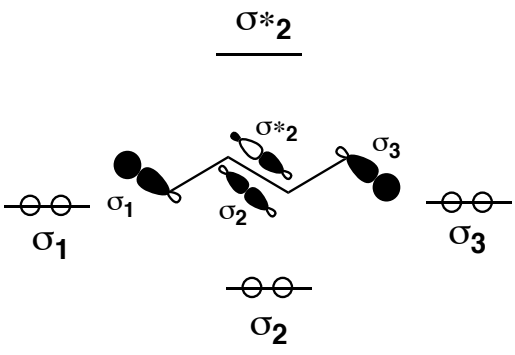
ビシナル位にある２つの C-H 結合（Σ_1とΣ_3）（下図 A および B）との相互作用による C-C 結合（Σ_2）の分極に関わる結合軌道が環式相互作用し（下図 C）、それらの位相が、交差共役系 iso-ブタンでは連続するが（下図 D）、直鎖共役系の n-ブタンでは不連続になる（下図 E）ことが原因であるという理論が提案され、結合モデル解析による非局在化示数 C_T/ C_G および分極示数 C_E/ C_G によって支持された(JACS, 2001,123, 1193)。

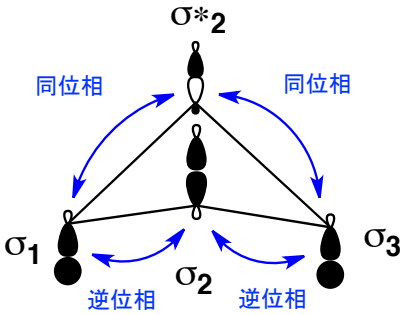
分子	非局在化示数 $C_{T(\sigma1(\sigma3)\rightarrow\sigma2^*)}/C_G$	分極示数 $C_{E(\sigma2\rightarrow\sigma2^*)}/C_G$
iso-ブタン	0.031	0.010
n-ブタン	0.030	0.000



位相の連続性 D および不連続性 E

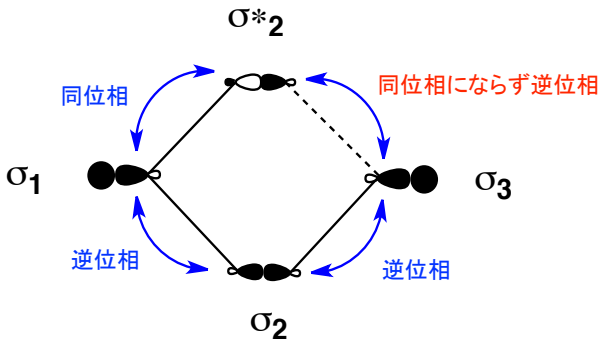






位相が連続

D



位相が不連続

E