

高校クラブにおける機器利用 (Ⅲ報)

—マイクロコンピューターの利用—

大 谷 悦 久

高校化学クラブにおける機器利用 (Ⅲ報)

— マイクロコンピュータの引用 —

大 谷 悦 久

1. はじめに

1979年, 1980年の化学クラブの活動のうち機器利用に関するものを報告する。従来は機器の利用は赤外分光光度計と紫外可視分光光度計であったが, 1980年は特にマイクロコンピュータ (PC8001) が加ったのが特徴的であった。マイクロコンピュータを用いた分子軌道法の研究では, 福井謙一氏のノーベル賞受賞以前に, 化学部でフロンティア電子法を取り上げることができ, クラブ員も喜びかつ誇りに思っている。今回は特にマイクロコンピュータを利用した「異性体の数え上げ」と「分子軌道法の研究」を取り上げた。いずれも本校29期の加藤晃史君が中心となって研究し, 文化祭で発表したものをまとめたものである。

2. 異性体の数え上げ

2-1 グラフの理論と「木」

アルカンの異性体 (構造異性体) を考える場合骨格である炭素原子のつながり方だけを問題にすればよい。つまり, つながり方の位相幾何学的な構造が同じなら, それは同じかたちと見なされる。

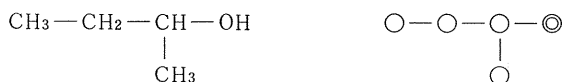


図1 ヘキサンと対応するグラフ

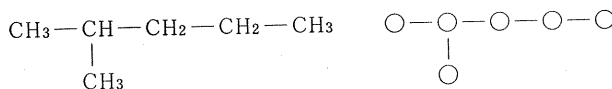


図2 根付木 (ブタノール)

一般にいくつかの点をいくつかの線で結んだ図形を「グラフ」と言いグラフの中にループがなく, すべての点が線でつながっている場合, そのグラフを「木」と言う。アルカン C_nH_{2n+2} は n 個の点, $n-1$ 本の線から成る木で表わせる。(図1)

さて, n 点から成る木のうち次数4 (1点に集まる線の数) のグラフの数を求めることがアルカンの異性体の数を知ることだが, これは簡単なことではない。しかし1点を固定した「根付木」の数なら比較的簡単に求まる。根付木は1点 (根) を特別扱いにした木で1価アルコールに対応する (図2)。根付木の数を a_n とする。 $n=$

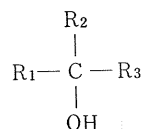


図3 アルコール

1 なら $a_1 = 1$ 。ここで $n = 0$ のときの根付木を考え $a_0 = 1$ と約束する。これは H^- に相当する。いま $k = 1 \sim n$ までについて a_n がわかっているものとする。このとき a_{n+1} がどのように表わされるか考えてみる。 C_{n+1} のアルコールは図3のようになる。このとき $R_1 \sim R_3$ について次の3つの場合がある。そしてこのように場合分けして a_{n+1} を考えていく。

- (1) $R_1 \sim R_3$ がすべて異なる (2) $R_1 \sim R_3$ のうち1組が等しい (3) $R_1 \sim R_3$ がすべて等しい。

2-2 飽和1価アルコール

一般に数列 (a_0, a_1, a_2, \dots) があるとき

$$F(x) = a_0\mu_0(x) + a_1\mu_1(x) + a_2\mu_2(x) + \dots + a_n\mu_n(x) + \dots$$

は数列 (a_0, a_1, a_2, \dots) の母関数と呼ばれる。以下は $\mu_n(x) = x^n$ とする。

n 個の炭素原子から成る飽和アルコールの異性体の数、すなわち木の輔木から成る根付木の種類 a_n の母関数

$$A(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_nx^n + \dots \quad \text{---①}$$

は次の関係式を満たす。

$$A(x) = 1 + \frac{x}{6} [\{A(x)\}^3 + 3A(x)A(x^2) + 2A(x^3)] \quad \text{---②}$$

②式について考察する。まず左辺に $x/6$ という因子があるから、左辺の x^{n+1} が大カッコ内の展開式での x^n の項に対応する。 $R_1 \sim R_3$ の炭素原子数を $n_1 \sim n_3$ とする。

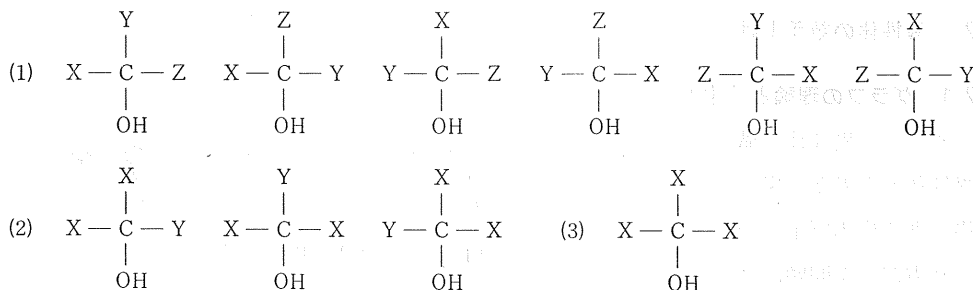


図4 重複のしかた

$\{A(x)\}^3$ の x^n の係数は $n_1 + n_2 + n_3 = n$ を満たすようなすべての順列 (n_1, n_2, n_3) について $a_{n+1} a_{n+2} a_{n+3}$ の和をとったものである。従って図4の異性体で(1)のタイプを6回重複して数え、(2)のタイプを3回重複して、(3)のタイプは重複せずに数えたものの数に等しい。従って $\{A(x)\}^3$ だけではかたよがりがあるので、(2)、(3)も(1)と同様に6回重複するためにさらに数える。そのため項が $3A(x)A(x^2) + 2A(x^3)$ である。まず $3A(x)A(x^2)$ について考察する。(2)の場合たとえ $R_1 = R_2 = x$ であるとき当然 $n_1 = n_2$ だから $n^3 = n - (n_1 + n_2) = n - 2n_1$ となる。これに対応する $R_3 (= Y)$ は n_3 通り存在する。 x 自身も a_n 通りあるので、炭素数が $n+1$ の(2)タイプのアルコールは $\sum_{r=1}^{\lfloor n/2 \rfloor} a_r a_{n-2r}$ ($\lfloor \ \rfloor$ はガウスの記号で整数部分を意味する。) だけ存在する。これはまさしく $A(x)A(x^2)$ の係数であり $2r$ が x^2 に対応している。(2)のタイプはすでに $\{A(x)\}^3$ において3重に数えているから、(1)のタイプと同等に扱うためには3をかけて3回数えたことにすればよい。

```

10 TIME$="00:00:00"
100 REM Enumeration of Isomer Number
110 REM by A.Kato
120 REM
130 DEFDBL A,P,Q,C
140 DIM A(30),A2(30)
150 DEFINT I,J,N
160 LPRINT "      N          A          C          TIME"
170 LPRINT
180 A(0)=1:A2(0)=1
190 FOR N=1 TO 30
200 N1=N-1
210 FOR I=0 TO N1
220 A(N)=A(N)+A(I)*A2(N1-I)
230 NEXT I
240 FOR I=0 TO N1 STEP 2
250 A(N)=A(N)+3*A(I^2)*A(N1-I)
260 NEXT I
270 A(N)=A(N)-(N1 MOD 3 = 0)*2*A(N1^3)
280 A(N)=INT(A(N)/6+.5)
290 P=- (N1 MOD 2 = 0)*3*A2(N1^2)
300 FOR I=0 TO N1
310 P=P+A2(I)*A2(N1-I)
320 NEXT I
330 FOR I=0 TO N1 STEP 2
340 P=P+6*A(I^2)*A2(N1-I)
350 NEXT I
360 FOR I=0 TO N1 STEP 3
370 P=P+8*A(I^3)*A(N1-I)
380 NEXT I
390 P=P-(N1 MOD 4 = 0)*6*A(N1^4)
400 P=INT(P/24+.5)
410 FOR I=0 TO N
420 A2(N)=A2(N)+A(I)*A(N-I)
430 NEXT I
440 Q=A2(N)-2*A(N)-(N MOD 2 = 0)*A(N^2)
450 Q=INT(Q/2+.5)
460 C=P-Q-(N MOD 2 = 0)*A(N^2)
470 LPRINT USING "#####":N;
480 LPRINT USING "#####",":A(N):C;
485 LPRINT "          "+RIGHT$(TIME$,4)
490 NEXT N
500 END

```

$\left. \begin{array}{l} \{A(x)\}^3 \\ 3A(x)A(x^2) \\ 2A(x^3) \\ 3\{A(x^2)\}^2 \\ \{A(x)\}^4 \\ 6\{A(x)\}^2A(x^2) \\ 8A(x)A(x^3) \\ 6A(x^4) \end{array} \right\}$
 $\left. \begin{array}{l} \{A(x)\}^2 \\ \rightarrow Q(x) \text{の計算} \\ C(x) = P(x) - Q(x) + A(x^2) \end{array} \right\}$

図5 異性体計算プログラム

(3)のタイプは $\{A(x)A(x)\}^3$ で1回, $3A(x)A(x^2)$ で3回数えているからさらにもう2度数えなければならぬ。しかし(3)のタイプが問題となるのは $R_1=R_2=R_3$, $n_1=n_2n_3$ すなわち $n=3n_1$ となるときのみである。このときは $n_1=n/3$ だから、このタイプの異性体は $a_{n/3}$ 通りあることになる。 $A(x^3)$ の x^n の係数は、 n が3の倍数のときだけ0でないから、まさにうってつけだと言える。2回数え上げるためには係数2をつければよい。

以上見てきたように $\{A(x)\}^3+3A(x)A(x^2)+2A(x^3)$ はそのの係数が炭素数 $n+1$ のアルコールの異性体の数 a_{n+1} の丁度6倍になっている。したがって x をかけて次数を1つ上げて $1/6$ 倍すれば $A(x)$ 自身に等しくなる。もちろん $a_0=1$ と置かなければ今までの議論が意味をなさなくなるのでその項もつけ加えなければならぬ。こうして得られたが②式である。

②式によれば、どんな n に対しても $A(x)$ の x^n までの係数がすべてわかっていれば右辺の計算をすることによって x^{n+1} の係数を知ることができる。 $a_0=1$ であることはわかっているので a_n を次々と求めることができるはずである。以下に $A(x)$ のはじめの部分を示す。 $A(x)=1+$

N	A	C	TIME
1	1	1	0:03
2	1	1	0:05
3	2	1	0:09
4	4	2	0:12
5	8	3	0:15
6	17	5	0:18
7	35	9	0:21
8	69	18	0:25
9	131	35	0:29
10	267	75	0:31
11	533	159	0:35
12	1057	355	0:38
13	2117	802	0:42
14	4231	1858	0:46
15	8465	4347	0:50
16	16930	10359	0:53
17	33861	24994	0:57
18	67721	59527	1:01
19	135441	140294	1:05
20	270881	366319	1:09
21	541761	910726	1:14
22	1083521	2273658	1:18
23	2167041	5731590	1:22
24	4334081	14490245	1:27
25	8668161	36797588	1:31
26	17336321	93339412	1:36
27	34672641	240215807	1:40
28	69345281	617165414	1:45
29	138690561	1590507121	1:50
30	277381121	4111346763	1:54

図6 異性体の数 (A: アルコール C: アルカン)

$$x + x^2 + 2x^3 + 4x^4 + \dots + 39x^7 + 89x^8 + \dots$$

2-3 アルカン

アルカンの異性体はアルキル基をもとにして

- ① 1つの炭素原子の回りに4つの基をつける
- ② 2つの基をその根元でつなげることによって構成できる。①, ②に対応して

$$P(x) = \frac{1}{24} \{ \{A(x)\}^4 + 6\{A(x)\}^2 A(x^2) + 3\{A(x)\}^2 8A(x)A(x) + 6A(x^4) \}$$

$$Q(x) = \frac{1}{2} \{ \{A(x)\}^2 - 2A(x) + A(x^2) \}$$

という母関数を考える。これらを利用することによりアルカンの異性体の数 C_n を係数にもつ母関数 $C(x)$ は $C(x) = P(x) - Q(x) + A(x^2)$ となる。 $C(x)$ の初めの部分は

$$C(x) = 1 + x + x^2 + x^3 + 2x^4 + 3x^5 + 5x^6 + 9x^7 + \dots$$

3 分子軌道法による向性の考え方

分子軌道法は Erch Hückel により最初に提案された分子の電子状態についての理論である。HMO法は最も粗い近似を用いているが、それでも実験事実の多くを説明することができる。ここで、マイクロコンピュータの化学への応用の一つとして、かねてより興味を持っていた配向性の問題を取り扱ってみることにした。

HMO法は、分子軌道 (Molecular Orbital) を個々の構成原子の原子軌道 (Atomic Orbital)

の一次結合によって近似し、積分計算を必要としない（経験的に定めたパラメータを用いる）ので、数学的には行列の固有値を求めることに帰着される。また、特定の原子との結び付きが少ない π 電子系だけを対象とするものでマイコンでも十分に対処することができる。

一般に n 個の原子系を巡る電子に対応する MO ϕ には、縮重軌道を含めて n 個のエネルギー準位 $E_j(j=1, 2, \dots, n)$ に対応して n 個の解 ϕ_j があり、さらに各 ϕ_j は、原子 r の AO を x_r とするとき、

$$\phi_j = \sum_{r=1}^n C_r^j x_r \quad (\text{但し } \sum_{r=1}^n (C_r^j)^2 = 1) \quad \dots\dots ①$$

のように表されることになる。（ C_r^j の計算法についてはここでは省略する。）

分子軌道法は、こうして得られたエネルギー準位の並び具合や、各 AO の係数 C_r^j から計算した結果をもとに化学的性質を評価する。

π 電子密度 q_r および π 結合次数 P_{rs} は、 π 電子がそれぞれ原子 r 、原子 r と原子 s の結合に存在する密度と考えられる量であり、 $q_r = P_{rr}$ とおくと、共に次式

$$P_{rs} = \sum_{k=1}^n n_k (C_r^k)(C_s^k) \quad \dots\dots ②$$

で定義される。但し n_k は k 番目の軌道に属する π 電子の数とする。

全 π 電子エネルギーは

$$E_\pi = \sum_{k=1}^n n_k E_k \quad \dots\dots ③$$

により定義され、 π 電子系が担っていると考えられるエネルギーを表す。HMO法では、エネルギーの原点を炭素原子のクーロン積分 α とし、単位を炭素原子同士の共鳴積分 β として、すなわち $E = \alpha + \lambda\beta$ という形で扱うので、プログラムもそれにならって $A + 0.123B$ のように表現している。以下にベンゼンについての計算結果を示す。（Molecular Diagram 分子図は、行列 (P_{rs}) の各要素を表している。）

以上のことを準備として、芳香族置換反応のうち、一置換ベンゼンの配向性に焦点をあててみた。この反応では、ベンゼン環は電子の源、つまり塩基として作用しており、反応の諸段階における電子の分布・エネルギーが配向性を左右すると考えられる。HMO法のこの問題への適用する方法としては、

- | | | | |
|---|---------------|---|--|
| { | A. 静的方法 | { | $q_r \dots \pi$ 電子密度
$\pi_{rr} \dots$ 自己分極率 |
| | B. 局在化法 | — | $L_r \dots$ 局在化エネルギー |
| | C. フロントティア電子法 | { | $f_r \dots$ フロントティア電子密度
$S_r \dots$ Superdelocalizability |

等がある²⁾。

静的方法は、置換反応の初期、すなわち親電子試薬が接近する時に、全 π 電子エネルギー E の変化 δE が、

$$\delta E = q_r \delta \alpha_s + 1/2 \pi_{rr} (\delta \alpha_r)^2 + \dots$$

で表されることを用いている。ここに $\delta \alpha_r$ は r 位置のクーロン積分の変化で、 $\delta \alpha_r < 0$ であるか

ら、 q_r が大きく、また π_{rr} が小さい位置に置換が起こりやすいと考えられる。

局在化エネルギーは、遷移状態に近いと考えられる σ 錯体と原系との $E\pi$ の差であり、この値が小さいほど活性化エネルギーが低く、反応が進行しやすいと考えられる。

フロンティア電子法では、芳香環からカチオンへの電子移動に最も大きな寄与をする最高被占軌道を別個に取り扱い、この軌道の電子密度を f_r とする。Superdelocalizability は σ 結合の生成をも考慮に入れたもので、 Sr の大きい位置に置換が起こりやすい。

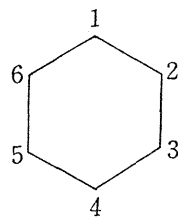
以下にプログラムの大きなフローチャート及びいくつかの計算結果を示す。

フェノール、ニトロベンゼン以外にも、トルエン、安息香酸、アニソール、アニリン、ベンズアルデヒド、クロロベンゼン、フルオロベンゼン、ブロモベンゼン等について計算を実行してみた。その結果、オルト・パラ配向性活性基、もしくはメタ配向性不活性基の付いたベンゼン環については、いずれの反応性指数を用いても、配向性をかなりうまく説明できることがわかった。しかし、クロロベンゼン等では、誘導効果を考慮するかしないかによって各指数がかなり変化してしまうなど、多少納得のいかない点もでてきた。

(主要参考文献)

- 1) 分子軌道法入門—有機化学の基礎14 広田稔, 培風館, 1969
- 2) 量子化学入門(上) 米沢貞次郎, 化学同人, 1968

0.0	1.0	—	—	—	1.0
1.0	0.0	1.0	—	—	—
—	1.0	0.0	1.0	—	—
—	—	1.0	0.0	1.0	—
—	—	—	1.0	0.0	1.0
1.0	—	—	—	1.0	0.0



EIGEN ENERGY

WAVE FUNCTION

—	A-2.000B	0.408	-.408	0.408	-.408	0.408	-.408
—	A-1.000B	-.004	0.502	-.498	-.004	0.502	-.498
—	A-1.000B	0.577	-.285	-.292	0.577	-.285	-.292
●●	A+1.000B	0.577	0.289	-.289	-.577	-.289	0.289
●●	A+1.000B	-.000	-.500	0.500	0.000	0.500	0.500
●●	A+2.000B	0.408	0.408	0.408	0.408	0.408	0.408

<<< TOTAL PI-ELECTRON ENERGY >>>

6A +8.000B

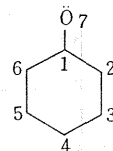
<<< MOLECULAR DIAGRAM >>>

1.000	0.667	—	—	—	0.667
0.667	1.000	0.667	—	—	—
—	0.667	1.000	0.667	—	—
—	—	0.667	1.000	0.667	—
—	—	—	0.667	1.000	0.667
0.667	—	—	—	0.667	1.000

図7 BENZENE

<<<< MOLECULAR DIAGRAM >>>>

1.029	0.647	_____	_____	_____	0.647	0.238	_____	_____
0.647	1.010	0.670	_____	_____	_____	_____	_____	_____
_____	0.670	1.000	0.664	_____	_____	_____	_____	_____
_____	_____	0.664	1.010	0.664	_____	_____	_____	_____
0.647	_____	_____	0.664	0.999	0.670	_____	_____	_____
0.238	_____	_____	_____	0.670	1.011	_____	_____	_____
_____	_____	_____	_____	_____	_____	1.941	_____	_____

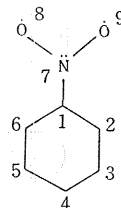


	FRONTIER ELECTRON DENSITY	POLARIZABILITY	SUPER- DELOCALIZABILITY	LOCALIZATION ENERGY
ortho-	0.209	0.407	0.884	2.454
meta-	0.108	0.397	0.832	2.539
para-	0.558	0.402	0.879	2.474

図8 フェノール (オルト-パラ配向性)

<<<< MOLECULAR DIAGRAM >>>>

1.030	0.602	_____	_____	_____	0.603	0.404	_____	_____
0.602	0.943	0.682	_____	_____	_____	_____	_____	_____
_____	0.682	1.001	0.656	_____	_____	_____	_____	_____
_____	_____	0.656	0.948	0.656	_____	_____	_____	_____
0.603	_____	_____	0.656	1.001	0.682	_____	_____	_____
0.404	_____	_____	_____	0.682	0.943	_____	_____	_____
_____	_____	_____	_____	_____	_____	1.013	0.637	0.637
_____	_____	_____	_____	_____	_____	0.637	1.561	_____
_____	_____	_____	_____	_____	_____	0.637	_____	1.561



	FRONTIER ELECTRON DENSITY	POLARIZABILITY	SUPER- DELOCALIZABILITY	LOCALIZATION ENERGY
ortho-	0.500	0.432	0.779	2.552
meta-	0.500	0.395	0.828	2.548
para-	0.000	0.416	0.753	2.625

図9 ニトロベンゼン (メタ配向性)

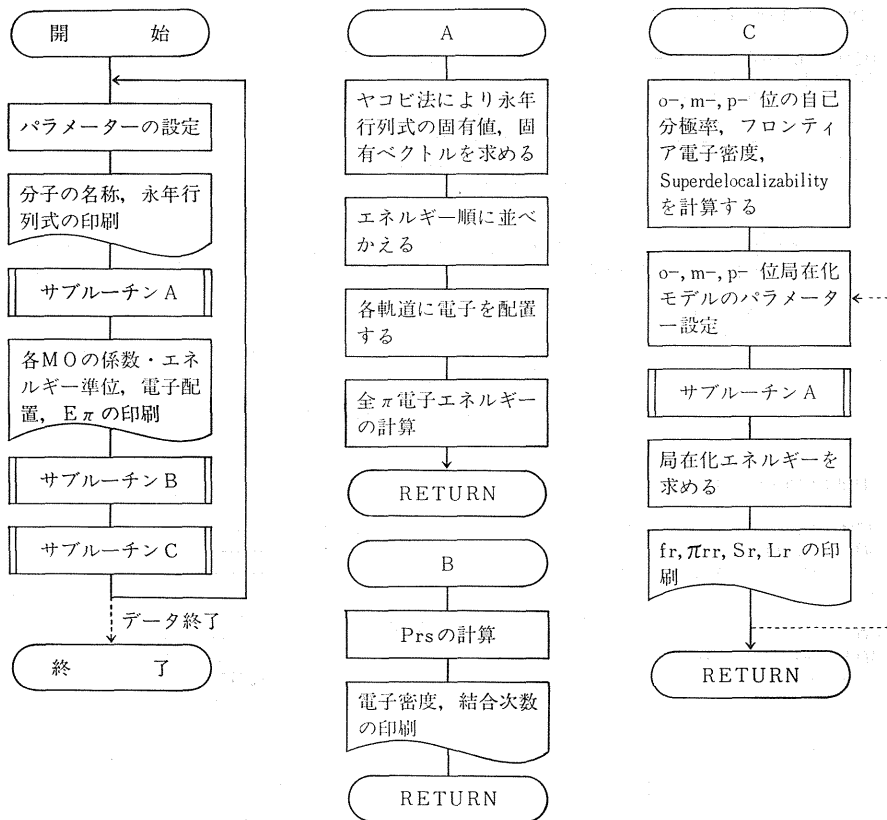


図10 プログラムの概略