

# ヒーリー 計算有機化学入門

～*Spartan Student Edition* を使って～

第2版



**Wavefunction, Inc.**

18401 Von Kaman Avenue, Suite 370

Irvine, CA 92612 U.S.A

**Wavefunction, Inc., Japan Branch Office**

BUREX Kojimachi 3-5-2 Kojimachi,

Chiyoda-ku Tokyo, Japan 102-0083

+81-3-3239-8339 · +81-3-3239-8340 fax

japan@wavefun.com · www.wavefun.com/japan

# はじめに

分子モデリングは過去十年間で、限られた可能性しか持たない専門的な研究用の道具から、化学を深く理解するための重要な手段へと発展してきました。その原動力は明らかにコンピューターの発展によるものです。今日のパソコンは過去のスーパーコンピューターと同じくらい高速で、コンピューターを使用したモデリングは今や分子の構造や安定性、反応性についての定量的な情報を提供します。分子モデリングはコンピューターグラフィックスによって、より学びやすく、より扱いやすいものとなりました。

分子モデリングは化学の授業の中で重要な役割を果たします。また、分子モデリングは従来の講義／教科書による授業、および実験に対して必要不可欠の道具となりました。分子モデリングは講義や教科書と同じ様に概念や内容を伝達することを助けるだけでなく、研究とよく似た方法で“新しい化学”を発見する手助けもします。分子モデルは多くの視覚的かつ定量的な情報を提供します。教師が分子モデリングを使うことで、従来の形式の講義や教室での議論を充実させ、活発にすることができ、学生が分子モデリングを使うことで自宅あるいは学校のパソコンで化学を学び、より深く化学を理解することができるようになります。

このような背景から、化学教育用 Spartan 分子モデリングプログラムの開発が促進されました。この教育用 Spartan は、“研究用” に作られた Spartan のフルバージョンからいくつかの機能と複雑な設定を省略したもので、学生諸君に最先端技術の分子モデリングツールの入り口を提供するものです。本書は初めて Spartan を使う教員と学生の助けとなるために作成されました。本書には簡単な導入に続いて、二種類のチュートリアルがあります。一つは Windows 版 Spartan 用のチュートリアルで、もう一つは Macintosh 版 Spartan 用のチュートリアルです。チュートリアルでは分子を組み立てる方法、計算の設定と結果の解析方法が解説されています。主に Spartan を分子モデリングツールとして使う場合に焦点をあてていますが、多くのチュートリアルで化学の面白さに触れています。そしてチュートリアルに続いて“エッセイ”があります。エッセイでは Spartan で利用できる分子力学や量子化学の基礎を解説し、重要な化学量を計算するときの能力を評価しています。また、有利な構造を“説明”するとき用いられる平衡構造や遷移状態構造を決定するための指針と、Spartan グラフィック分析ツールを使うための指針が与えられています。これらに続いて、化学に焦点を置き、分子モデルやモデリング技術からは焦点をはずした“実習”があります。これは一般的なことから、有機化学、無機化学、生化学のトピックスにまでわたっています。どの実習も読めばわかるようになっていますが、多くは前の部分のエッセイを参考にしてしています。数分で終わる実習から、数時間かかる実習まであります。本書の最後には用語解説と索引が付属しています。

この化学教育用 Spartan は多くの方々の協力によって開発されました。DSM 社および Delft 技術大学 (The Netherlands) の Wim Buijs 氏, New Hampshire 大学の Richard Johnson 氏と Barbara Hopkins 氏, Muhlenberg 大学の Tom Gardner 氏, Reed 大学の Alan Shusterman 氏, St. Mary's 大学の Philip Bays 氏に深く感謝します。

---

\* 本書 (ヒーリー計算化学入門~Spartan Student Edition を使って~第2版) は Spartan Student Edition 添付マニュアルのオリジナル版 Getting Started with Spartan 3rd Edition の和訳版となります。

---

# 訳者まえがき

*The Molecular Modeling Workbook for ORGANIC CHEMISTRY* (ヒーリー 有機化学のための分子モデリングワークブック) を翻訳してから早や5年が過ぎた。この間、ほとんどの有機化学の教科書には分子モデリングデータが入ったCD-ROMが添付されるようになり、学生諸君にとってはパソコン上の分子モデルを見ながら有機化学を学習するのが当たり前になってきた。このような状況を考えると今や分子モデリングソフトは有機化学の研究ばかりではなく有機化学の学習のためにも必要不可欠なツールになってきたことを実感する。

前回翻訳した“ワークブック”は主として「有機化学における様々な反応や現象を計算化学で得られたデータを使って理解・解釈する」ことを目的に編集されたものである。これに対して本書、ヒーリー 計算有機化学入門 ~*Spartan Student Edition* を使って~ 第2版 は「学生諸君がはじめて計算化学を行うときに、最低限必要な計算手順や方法を学ぶ」ための“実習書”と考えることができる。本書は四つのセクションと章末付録から構成されている。セクションAには *Spartan Student Edition* の特徴が短くまとめられている。セクションBには分子の作成方法やプロパティなどが9項目にわたって説明されている。これに続くセクションCでは計算化学を行う際に知っておくべき事項が10項目のエッセイにまとめられている。最後のセクションDには化学のほとんどの分野を網羅する41の実習が準備されている。これら一連のトレーニングを行うことによって学生諸君は、計算によって得たデータをNMRやIRなどのスペクトルデータと同じような感覚で議論することができるようになるだろう。また、セクションCとDには1996年にHehre博士が出版した計算化学の実験書“*A Laboratory Book of Computational Chemistry*”の内容を新しく書き直した項目も含まれている。それゆえ本書は学生諸君ばかりでなく、これから計算化学を使おうと考えている研究者の方にとっても格好の入門書になると考えている。

本書はもともと *Spartan Student Edition* のマニュアルとして作成されたものであるが東邦大学理学部化学科で行った授業の際に計算有機化学の基本を学生に教える上で本書が非常に有用であると感じ、日本語版作成のお手伝いをしたものである。わかりやすい日本語にしようと努力した結果、本来のニュアンスから若干はずれた箇所や誤訳などもあるかもしれない。不備な

点をご指摘いただければ幸いです。

最後に日本語版を作成するにあたり、お手を煩わせた Wavefunction, Inc. の Hehre 博士、内田典孝氏および高橋美弥子氏にお礼を申し上げます。

2005 年 5 月 訳者

# 目次

---

A 序	1
-----	---

B チュートリアル	5
-----------	---

## ウィンドウズ用

1W 基本操作	7
2W アクリロニトリル：有機分子を組み立てる	19
3W 四フッ化硫黄：無機分子を組み立てる	25
4W アセトンの赤外スペクトル	29
5W ベンゼンとピリジンの求電子試薬に対する反応性	31
6W 弱い酸と強い酸	33
7W <i>n</i> -ブタンの内部回転	37
8W エン反応	41
9W タンパク質とヌクレオチド	45

## マッキントッシュ用

1M 基本操作	47
2M アクリロニトリル：有機分子を組み立てる	59
3M 四フッ化硫黄：無機分子を組み立てる	65
4M アセトンの赤外スペクトル	69
5M ベンゼンとピリジンの求電子試薬に対する反応性	72
6M 弱い酸と強い酸	73
7M <i>n</i> -ブタンの内部回転	77
8M エン反応	81
9M タンパク質とヌクレオチド	85

## C エッセイ

1 ポテンシャルエネルギー曲面	89
一次元エネルギー曲面	89
多次元エネルギー曲面	91
2 理論モデル	97

Schrödinger 方程式	97
Hartree-Fock 分子軌道モデル	97
半経験的分子軌道法	98
分子力学モデル	99
3 理論モデルの選択	101
タスクについて	102
モデルについて	103
4 全エネルギーと熱力学のおよび速度論的	105
5 平衡構造や遷移状態構造の探索と確認	111
平衡構造	111
遷移状態構造	112
遷移状態を持たない反応	114
近似構造を使った計算	115
6 立体配座安定性の解釈	117
7 原子軌道と分子軌道	121
軌道表面	121
原子軌道	122
軌道と化学結合	123
一重項メチレン	124
フロンティア軌道と化学反応性	127
Woodward-Hoffmann 則	129
8 電子密度：分子の大きさと形	131
space filling (空間充填)モデル	131
電子密度表面	132
結合密度表面	133
9 静電ポテンシャルマップ：電荷分布	137
10 局所イオン化ポテンシャルマップと LUMO マップ：求電子のおよび求核的な 反応性	143

## D 実習

1 原子や分子はどのくらいの大きさなのだろう	149
2 性質が変わる水素	151
3 電子が足りないとどうなるか	153
4 余分な電子があるとどうなるか	157
5 電子を取り除いたり加えたりするとどうなるか	161
6 水	165
7 VSEPR 理論を超えて	167

8	典型元素の水素化物の結合角	171
9	結合距離と混成	173
10	双極子モーメント	175
11	分子中の原子の電荷	177
12	何が強酸を作るのか	181
13	強塩基は常に強塩基なのか	183
14	どっちのルイス構造が正しいか	185
15	アズレンは芳香族化合物か	189
16	なぜピロールは弱塩基なのだろうか	191
17	部分構造の和ではありません	193
18	立体異性体 vs. コンホマー (配座異性体). 程度の問題	195
19	エナンチオマー. 同じであって同じでないもの	197
20	ジアステレオマーとメソ化合物	199
21	活性中間体は“普通の”分子だろうか	201
22	分子の形 I ねじれているか, ねじれていないか	205
23	分子の形 II <i>cis</i> 1,3-ジエン	207
24	分子の形 III アキシアルが好ましいのはどのような時か	209
25	分子の形 IV “もう一つの”シクロヘキサン	211
26	分子の形 V 生成物を与えるのはどちらのコンホマー (配座異性体) か	213
27	シアン化物イオンとヨウ化メチルの $S_N2$ 反応	215
28	遷移状態もまた分子である	217
29	遷移状態とはどのようなものだろうか	221
30	“曲がりくねる”反応	225
31	化学反応の熱力学的支配 vs 速度論的支配	229
32	化学反応速度を予想する	231
33	温室効果ガスの同定	233
34	“見えない”振動	237
35	ベンザイン	241
36	ケイ素-炭素の二重結合はなぜ珍しいのか	243
37	一酸化炭素と金属-配位子の結合	245
38	エチレンと金属-配位子の結合	247
39	クロムトリカルボニル “置換基”	249
40	ビタミン E	251
41	DNA をだますことはできるでしょうか	255
E 用語と頭文字		247