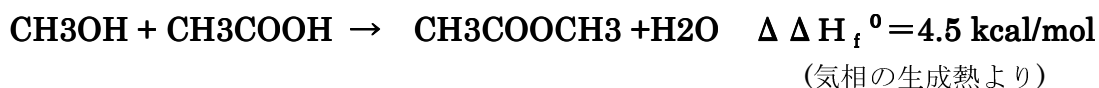


1P098

エステル分解反応の量子化学計算

(三菱化学科学技術研究センター) ○村上明德、小林高雄、沈君偉、
中村振一郎

序) エステルは有機化合物の基本構成単位の一つであり、その結合は脱水縮合で形成され、加水分解によって分解される。その反応のエネルギー変化は小さく化学平衡になる場合がある。HF/6-31G レベルの計算では、エネルギー変化を化学工学で要求される(1kcal/mol)では再現できないことが多い。本研究は、以下の反応1の「エネルギー変化を高精度に求める。」を目的とする。



実際の反応は、溶液状態で酸もしくはアルカリを利用して行なわれる。

計算の精度を確認するのに、2つの方法が考えられる。一つは、実測値と比較し、統計処理することで、誤差を推定する。もう一つは、計算方法をより良い方法に変えながら誤差を推定する。本研究では、基底関数については後者、できるだけ大きな基底を用い収束性を調べ、計算方法については前者を採用した。

計算方法)

エネルギーの計算方法に零点振動補正が関係するので、計算法は、振動計算が可能なエネルギー微分が利用できる HF 法、BLYP 法、BP86 法、B3LYP 法 MP2 法などを利用した。基底関数は Pople 達の 6-31G 系と Dunning 達の cc-pVnZ(n=2,3,4,5)の Gaussian プログラムで利用可能なものを用いた。なお、原子で基底の収束性を調べた。

結果)

原子) 基底関数の収束性を調べるのに原子の計算を行なった。HF 法や BLYP 法、B3LYP 法などの占有軌道でエネルギーが決まる計算法は収束が速いが、MP2 法他の Post-HF 方は、収束が悪い(詳細はポスター)。HF 法や KS 法系は cc-pVQZ 以上の基底を利用すれば、それぞれの極限 (HF limit, BLYP limit...) から 2kcal/mol 以内になる。なお、原子の電子数が増えのに従い収束性が悪くなり、炭素とフッ素で HF 極限からエネルギー差を同じ程度にするには、小さな基底では、炭素は cc-pVDZ、フッ素は cc-VTZ と変えたほうがよい。この傾向は、どの計算法にも見られた。

エステル) エステル反応1の $\Delta \Delta H_f^0$ を表1に示す。**cc-pVnZ** 基底では、nは原子価殻の展開項数を表している。計算の収束性を見るのにnを一つあげたときのエネルギー低下を用いると、図1 (HF法) に示すように各分子のエネルギーはそれぞれ極限に向かって収束する。これは、**cc-pVnZ** 基底の原子同様、HF法や密度汎関数法などの占有軌道でエネルギーが決まる方法は収束が速い。また、電子数が多い大きな分子、CH3COOCH3やCH3COOHは小さな分子よりも収束が遅い。このことから、数値計算の誤差は一番大きな分子の誤差で決まることがわかる。なお、反応のエネルギー差では(値が1kcal/mol前後ということもあって) 収束の様子が見えにくい。

結果的には、HF法や密度汎関数法の**cc-pVQZ**基底計算は2kcal/molくらい実験値からずれ、MP2/cc-pVTZ法だと実験値に近い値が得られた。G2法やG3法のPople達が提案しているMP2法を基本に基底関数や高次項を取り入れる方法もMP2/cc-pVTZ法同様、実験値に近かった。エネルギーを高精度に求めるさいの最低条件は備えている。計算がMP2/cc-pVTZよりも速いので当社でも利用している。残念ながら、MP2法については、**cc-pVQZ**法以上の計算が困難なために収束性は確認できていない。

表1 反応1のエネルギー差

| | HF | B3LYP | MP2 | BLYP | BP86 |
|--------|-----|-------|-----|------|------|
| 6-31G | 2.9 | 1.5 | 3.9 | 0.9 | 1.1 |
| 6-31G* | 1.6 | 1.4 | 3.3 | 1.0 | 1.6 |
| VDZ | 1.1 | 0.3 | 2.8 | 0.3 | 0.6 |
| VTZ | 2.0 | 2.0 | 4.4 | 2.2 | 1.9 |
| VQZ | 2.3 | 2.5 | | 2.7 | 3.0 |
| V5Z | 2.4 | 2.8 | | | |

G2: 4.7, G3: 5.1,

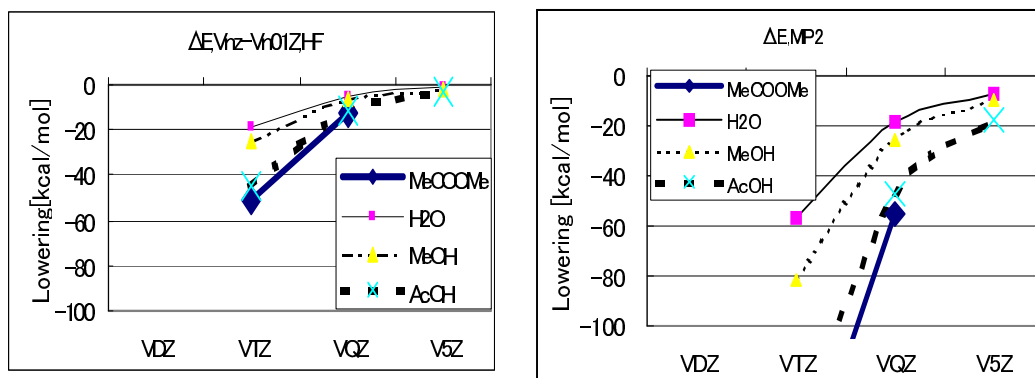


図1 HF法、MP2法の基底関数を大きくしたときのエネルギー低下