

MOPAC2016新ハミルトニアンによる水素結合, Diels-Alder 反応, イソシアネートのウレタン化反応, 光異性化反応等のシミュレーション解析と評価

染川 賢一*, 上田 岳彦

鹿児島大学大学院理工学研究科, 〒 890-0065 鹿児島市郡元 1-21-40

e-mail: somekw@voice.ocn.ne.jp * 鹿児島大学名誉教授

(Received: December 18, 2017; Accepted for publication: February 27, 2018; Online publication: May 24, 2018)

最近のMOPAC2016ハミルトニアンPM7を用いて, 基礎的な化学結合, 水素結合(Hb), 立体選択的Diels-Alder (DA) 反応, 実用的なイソシアネートのウレタン化反応そして光異性化反応等のシミュレーション解析を行い, その構造とエネルギー情報につき, 実験値および他の計算値と比較評価した. 上記一部につき前報[1]ではPM6法で可成りの理解は得られたが, 問題点のあることも指摘した. PM7での解析では, 分子内, 分子間の結合 距離とエネルギーの小さい変化の評価で向上が見られ, 分散力算出等の改善の有効性が示唆された. 例えば上記 反応2例では, より大きい水素結合エネルギー (E_{Hb})と分子間相互作用エネルギー (E_{Ln})の算出で安定錯体 (**B**)の存在推定と, より実験値に近い活性化エネルギー (E_a)が見積られ, Figure 1等の反応プロセスと遷移状態(**TS**)の評価改善が推定され, また**B**などの低温での解析実験法を提案した. 簡便で定量性の改善されたMOPAC2016は教育や実験の現場等で積極的活用が期待される.

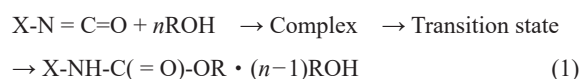
キーワード : MOPAC2016, PM7, MP2, イソシアネート, ウレタン化反応, Diels-Alder反応, 光異性フォトリソミズム, 遷移状態, 分子シミュレーション, 水素結合, 分子間相互作用エネルギー, 活性化エネルギー

1 はじめに

有機化合物の性質や化学反応性は, その分子情報を用いてフロンティア電子論やWoodward-Hoffmann則, 反応シミュレーション等で理解され, 化学教育やベンチワークにも効果的である. そこでは分子情報計算精度とスピードは重要で, その進展は近年ノーベル化学賞ともなっている. 計算スピードに注目するプログラムソフトMOPAC2012はSCIGRESS MO Compact 1.0 (ハミルトニアンはPM6まで)等として市販され, 著者らも水素結合不斉触媒作用などの研究や教育に利用してきた[1]. 分子間相互作用(Ln)等の計算精度の向上が謳われたMOPAC2016 (PM7, PM7-TS等)は上記ソフトにまだ組み込まれず, また弱い結合の計算活用事例は少なく, その精度情報も同様である. そこで以下1~4に示すPM6利用で見られた問題な例, 分子間力評価で基礎的な反応, 実用

的な反応でまだその反応機構評価が不十分なもの等を取り上げ, PM7法等で解析評価する.

- 1 PM6 は水等の水素結合構造評価で問題がある [1b].
- 2 接着デバイス等多方面に実用されているウレタン化反応 (式 1) は水素結合と分子間力も重要だがその反応機構解析は不十分である [2].



即ち活性なジイソシアネートを用いるウレタン工業は多方面に展開されているが, 反応内容は試薬また水分子等で大きく変化する. また脱炭酸・発泡によるクッション機能制御ともなる. しかし永くその反応機構理解に定説はない状況で, 最近 ab initio 法での 1:2 モル比の 6 員環遷移状態 (TS) 説の本邦報告 [3] 等が出た. 著者らの PM6 での前報結果 [1b] などと少し異なる部分もある.

3 基礎的な Diels-Alder (DA) 反応は立体選択性に関わる分子間力評価で良い対象である [1d].

4 PM6 は, 次世代デバイスと期待される光異性化クロミズム現象 [4] 解析で問題点も見られた [1c].

計算による解析は, 前報 [1] 同様である. MOPAC ホームページでMOPAC2016プログラムを入手し, そのPM7法で水素結合, 分子間作用, TS等を生成熱(H_f)曲線から求め, また反応進行を画面から連続的に理解する(PC: 富士通 FMVA54GR 使用). 即ちMOPACのPM6 arcファイル情報等をPM7 mopファイル等に変換し, MOPAC2016で開き, arc, outファイル等を得た. グラフ化はarcファイルをdatファイルにして後MO Compact1.0等で行った. B3LYP計算ではGaussian 09D (ワークステーションPC: インテル CPU Core i7-3930 K)を用いた. MP2計算のCPUは九州大学高性能演算サーバシステム(Table 3)である.

2 計算結果と考察

2.1 水, アルコールなどの水素結合の構造とエネルギー

Figure 1に水とアルコールの水素結合二量体計算情報を示す. 前報 [1b] のPM6法では水素結合エネルギー($E_{Hb} = 4.9 \text{ kcal mol}^{-1}$)は良好だが, 左上の構造では, 直線的($R_{oo} = 2.9 \text{ \AA}$: 実験値および計算値 [5])でなく, コンパクト構造($R_{oo} = 2.40 \text{ \AA}$)と, 問題のあることを記した. MOPAC2016中のPM6-D3H4とPM7では, いずれも直線状で, 水で5.0と6.4 (kcal mol^{-1})となる. PM7は下記のようにメタノール二量体でも同様の情報を与える.

PM6では弱い分子間力(静電力, 誘起力, 分散力等)のパラメーターのバランスに問題があり, PM7等ではそれがかなり改善されたのであろう. ギ酸二量体の8員環の E_{Hb} (実験値 $13.2 \text{ kcal mol}^{-1}$) [5]でも(PM6: 10.1), (PM7: 17.8)と後者で大きく, 実験値を超える. 但しベンゼンや水溶液中では E_{Hb} が14.2, 9.9 (kcal mol^{-1})と算出され, 誘電率の効果で小さくなるので評価に注意を要する.

2.2 イソシアネートとアルコール, 水とのウレタン化反応のPM7解析

2.2.1 フェニルイソシアネートとメタノールとの反応解析

Figure 2に反応過程(A → D) とエネルギーの計算結果

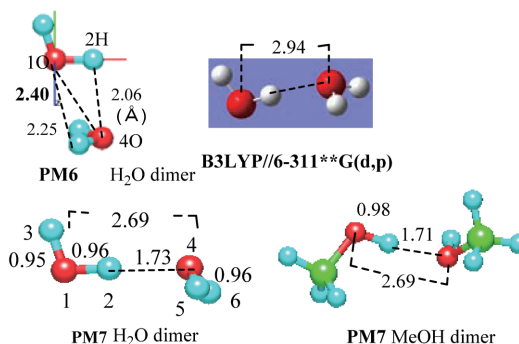


Figure 1. PM7simulations of water dimer and methanol dimer structures (Å).

Table 1. Comparison of the complex **B**, TS (**C**), and product **D** (a – f) structures in Figure 3 by PM7, PM6 and B3LYP/6-31+G (d,p) [3]

Method	Structure	Distances(Å) of bonds (a to f) of structures in Figure 3					
		a	b	c	d	e	f
PM7	Complex B	1.24	2.39	0.99	1.71	0.99	2.44
	TS C	1.31	1.59	1.16	1.36	1.05	1.77
	Product D	1.38	1.38	1.96	0.98	1.88	1.03
PM6	TS C	1.32	1.63	1.18	1.38	1.06	1.81
B3LYP ^a	TS C	1.31	1.58	1.14	1.31	1.06	1.55
	Product D	1.36	1.38	2.13	0.97	1.98	1.02

g: B3LYP/6-31+G(d,p) of ref. [3].

Table 2. Comparison of the energies (E_{Hb} , E_{In} and E_a in kcal mol^{-1}) in Figure 2 by PM7, PM6 and B3LYP/6-31+G (d,p) [3]

Energies in Figure 2	(Calculations)		B3LYP/6-31G*[3]	Exp.[3]
	PM6	PM7		
Hyd. Bond(E_{Hb})	4.91	6.39		
Intern. Ener. (E_{In})	5.35	9.44	7.58 ^a	
Activ. Ener. (E_a)	7.23	16.09	13.66	13

a: $7.58 = E_{Hb} + E_{In}$ (kcal mol^{-1})

を示す. Figure 3 と Table 1に IRC 図と中間錯体**B**と遷移状態**TS**そして生成系ウレタン**D**の構造情報を示す. また Table 2に前報PM6と文献 [3] のエネルギーデータも示す. 縦軸は相対生成熱(ΔH_f)である. E_{Hb} はメタノール2分子間水素結合エネルギー, E_{In} はイソシアネートとメタノール2量体との相互作用エネルギーである.

水素結合6員環は, 錯体**B**ではフェニルイソシアネート面と垂直, TS **C**と生成系**D**では同一平面にあり, 立体的に異なる.

原子間距離では, TS (と **B**)での水素結合性箇所 の b, d, f で, PM7がPM6より短く, 共有結合性の a, c, eで長く, それらはB3LYPのデータに近いことが分かる.

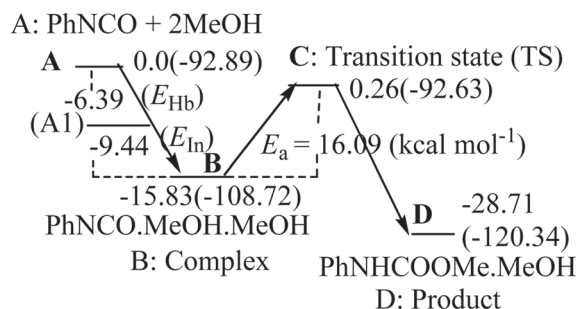


Figure 2. PM7 simulation of the (PhNCO + 2MeOH) reaction: The complex (B), transition state (TS: C), product (D) and relative energies (ΔH_f). (Each H_f energy (kcal mol⁻¹)). (subscript: Hb; Hydrogen bond, In; Interaction and a; activation).

即ち構造では錯体, TS, 生成系とも水素結合部の距離 (点線部 b, d, f) が PM7 で短く, B3LYP の値に近い. エネルギーでは PM7 が E_{Hd} (6.39), E_{In} (9.44), E_a (16.09) と PM6 値よりも大きい. 分散力等弱い結合評価で E_{Hd} と E_{In} が大になり, その影響で E_a も変化し, 構造同様に B3LYP に近くなったと判断される.

論文 [3] の同様の系の B3LYP/6-31+G (d,p) 計算では, 錯体構造は全く違いフェニル環水素を含む 8 員環構造であり, E_{In} 値は示されていない. TS 構造では PM7 と近く, また $E_a = 13.66$ kcal mol⁻¹ で, PM7 値 16.09 はこれに近い. なお E_a の 2 つの実験値 13.0 [3] と 11.1 [6] は極性溶媒中のデータで, その溶媒効果 [6] で小さくなったことが示唆される.

2.2.2 フェニルイソシアネートと水分子との反応性の PM7 解析と, 遷移状態 TS 構造の計算レベルによる違い

イソシアネート体は, 式(2)に示すように, 水と反応してカルバミン酸を経て加水分解し脱炭酸し易く, その発泡はポリウレタンのクッション性付与等として実用化されている [2]. アルコールとの差の理解が重要である.



前報 [1b] では PM6 法で, この 2 過程とウレタン化 (アルコールでのカルバミン酸エステル化) との反応性差 (1st: 速い; 2nd: 起こり難い) は良く説明した.

ここでは水との反応の 1st ステップの PM7 計算値 (TS: 708.4 icm⁻¹) を次に示す:

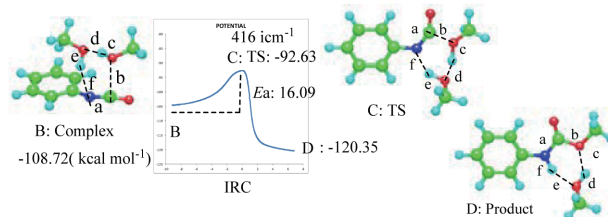
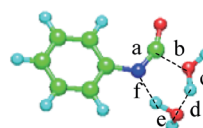


Figure 3. IRC data of urethane (D) formation via the complex (B) from the (PhNCO + 2MeOH) reaction.

Table 3. Comparison of the CPU time and TS structures (a – f) by PM7, PM6, MP2-Full etc. for the reaction PhNCO + 2H₂O



Run	Method	CPU time TS/IRC	Bond distances in TS structures and the deviations (Δ , Å)						Total
			a	b	c	d	e	f	
1	PM7	4s ^g /30s ^g	1.312	1.572	1.195	1.319	1.064	1.656	
2	PM6	2s/220s	1.317	1.619	1.19	1.332	1.066	1.714	
3	B3LYP ^h	9m/42m	1.299	1.627	1.149	1.273	1.09	1.476	
4	CAM-B3LYP	11m/58m	1.292	1.593	1.128	1.292	1.067	1.516	
5	MP2	7d ^g /7h	1.308	1.606	1.15	1.26	1.076	1.478	
6	MP2-FULL	8d/13h	1.307	1.604	1.148	1.263	1.075	1.479	
1	Δ PM7 ⁱ		0.005	-0.03	0.047	0.056	-0.01	0.177	0.195
2	Δ PM6		0.01	0.015	0.042	0.069	-0.01	0.235	0.249
3	Δ B3LYP		-0.008	0.023	0.001	0.01	0.015	-0.003	0.03
4	Δ CAM-B3LYP		-0.015	-0.01	-0.02	0.029	-0.01	0.037	0.055
5	Δ MP2		0.001	0.002	0.002	-0.003	0.001	-0.001	0.004

g: s(sec), m(min), h(hr), d(day). h: Basis set: 6-31G*. i: MP2 Hard and CPU: Fujitsu PRIMERGY CX400, Xeon E5-2680 (2.7GHz*8core) × 2/node 16Processors at Kyushu University. j: Δ PM7 = PM7 - (MP2 - FULL) (Å).

$$E_a = 18.43 \text{ (kcal mol}^{-1}\text{)} (E_{\text{Hd}} = 6.40, E_{\text{In}} = 8.49).$$

これも, 前項アルコールの場合の Table 2 の $E_a = 16.09$ (kcal mol⁻¹) と比較して, 反応性差; メタノール > 水, の事実 [2] と合致している. 即ちカルバミン酸は生成し難いが, 生成したら脱炭酸し易いので, 発泡に使われる.

また Table 3 に, 前報 [1b] に述べた標記反応につき, 6 種の計算レベルで Figure 3 同様の TS (a – f) と IRC 解析結果とその CPU 時間を示した. 下 5 行には計算精度の基準とした高精度な MP2-FULL 法 (下段にハードとソフト) との差を求め, 比較した. またこれまでの PM6 と B3LYP はどちらも弱い相互作用系では成績は良くなかった. そこで分散項と水素結合を反映できるように改善された PM7 法を, B3LYP で不得意だった遠距離相互作用を計算に取り込んだ CAM-B3LYP 法も入れ, それらの性能を比較した.

表中の Total は a から f までの和で, 精度と関わる. 共有結合性の (a, c, e) では大きな違いはないが, 水素結合部 (点線 b, d, f) の違い (合計で PM7 (0.201Å), PM6 (0.319Å))

では、PM7が近似上位のMP2に近い。

また表中TSとIRC計算時間は、PM7, B3LYP, MP2で夫々秒単位, 分単位, 約7日以上である。MP2は高性能演算システム系でのものである。本反応は3体が非常に緩やかに相互作用する系であるので高精度化に長時間を要したと判断される。精度向上したPM7法は、簡便で短時間、パソコン画面での連続観察と解析が容易で、教育と実験現場等での効用大が期待される。

2.3 Diels-Alder (DA) 反応のPM7等での解析

2.3.1 ブタジエン (BD) とエチレン (ET) の DA 反応

標記の基礎的反応のプロセスとエネルギーは、Figure 4 (PM7-TS法での計算例：縦軸は相対的生成熱 (ΔH_f) と Table 4 (計算法によるエネルギーの違い) の整理で説明する。これは Figure 2 で水素結合の関与が無い系でもある。BD と ET 間の π/π , C-H/ π 作用等による $E_{in} = 3.63 \text{ kcal mol}^{-1}$ の安定化後 **B** (錯体: 図示), **C** (TS: E_a エネルギー) を経て **D** のシクロヘキセンを生成する。B ($R_{1,11} = 3.62 \text{ \AA}$) は非対称構造で C-H/ π 作用が示唆され、C の面対称な TS 構造 ($R_{1,11} = 2.13 \text{ \AA}$) と対照的で、注目される。

Table 4 では活性化エネルギー E_a につき、MOPAC2016

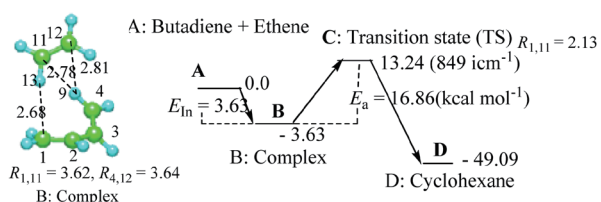


Figure 4. PM7-TS simulation of DA reaction (BD + ET), and the complex (**B**), transition state (TS: **C**) and product (**D**) energies: relative energies ΔH_f (kcal mol^{-1}).

Table 4. Comparison of the energies (E_{in} and E_a (kcal mol^{-1})) in Figure 4 by PM7, PM7-TS, CBS-QB3 [7] and MP2-FULL etc., and two experimental data [8], [9]

Energy	PM6	PM6- D3H4	PM7	PM7-TS	CBS- QB3[7]	MP2- FULL	Exp. Data [8]/ [9]
E_{in}	0.9	2.5	2.4	3.6		2.7	
E_a	26.5	24.9	20.6	16.9	22 ^a	15.1	27.5/24.2
ΔE_a^a	4.5	2.9	-1.4	-5.1			

a: $\Delta E_a = E_a - 22.0$ (kcal mol^{-1}).

ホームページ同様Houk等のCBS-QB3計算値 E_a ($22.0 \text{ kcal mol}^{-1}$) [7] との差、 ΔE_a を載せた。また2つの実験値 [8] と [9] の分も載せた。論文 [7] では多くの *ab initio* 計算値を、CBS-QB3 値と比較し、また [9] の実験値 24.2 (kcal mol^{-1}) との差も誤差表示している [8]。の実験値の引用は文献 [10] で見られるが、両者の違いの言及はない。著者らの B3LYP, MP2, MP2-FULL の E_{in} , E_a 計算値 (kcal mol^{-1}) は夫々 (0.1, 22.1), (2.6, 15.3), (Table 4 中: 2.7, 15.1) であった。B3LYP は E_{in} の評価不適が指摘される。

Table 4 等の計算法データ (E_{in} , E_a) の比較から、およそ右側のより新しいハミルトニアンで E_{in} 値が大きくなり、 E_a で MP2 計算値との接近が見られ、計算精度の向上が示唆される。なお E_{in} 値の大きさは前節の E_{Hb} と近くなり、次項では更に注目されるので、その測定確認法等を後述する。

2.3.2 シクロペンタジエン (CP) と無水マレイン酸 (MA) の DA 反応

CP と MA の DA 反応は立体選択性があり、室温でエンド体 (エンド側), 高温ではエキソ体の選択性が高いことで注目される。その反応プロセスは Figure 5 の2方向 (Endo と Exo) で表される。Complex **B** と TS **C** の大きい違いはその反応点間距離 $R_{1,12}$ で、約 3.7 と 2.2 (\AA) である。その過程での3種のエネルギー ①~③ は次の関係にあることが示唆される [1d]. Table 5 に MP2 法等での論文 [11] を含む計算法に依るデータを示す。

- ① $E_{in,end} > E_{in,exo}$: π 結合の重なり等 (SOI) [11] から
- ② $E_{a,end} < E_{a,exo}$: 反応速度, 活性化エネルギーから
- ③ $E_{D,end} > E_{D,exo}$: 生成物安定性から

MP2 値 [11] は ①~③ とも満たしている。PM7 など3法と B3LYP 法は ② の立体選択性と ③ の高温反応性は評価

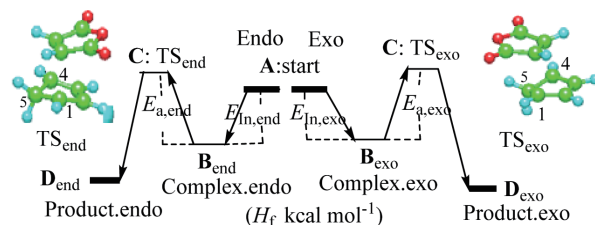


Figure 5. Stereoselective (CP + MA) DA reaction processes, and the two complexes (**B**_{end}, **B**_{exo}), transition states (**TS**_{end}, **TS**_{exo}), and products (**D**_{end}, **D**_{exo}).

Table 5. Comparison of the three energies (E_{in} , E_a and E_D) for DA stereoisomers in Figure 5 by PM7-TS and B3LYP/6-31+G (d,p) [3] etc.

Energies	PM6		PM7	PM7-TS	B3LYP/[11]	MP2/[11]	Exp.[12]
	PM6	PM7	PM7-TS	6-31G(d,p)	6-31G(d,p)	/Exp.[13]	
Endo: start: 0.0 (kcal mol ⁻¹)							
E_{ned}	1.9	4.3	6.3	1.8	7.2		
E_{aed}	24.1	20.1	4.8	16	6.9	12.3[12]	
E_{Ded}	-32.7	-28.8	-46.5	-44.5	-33.8	/8.5[13]	
Exo: start: 0.0 (kcal mol ⁻¹)							
E_{nex}	3	5.4	8.1	1.9	6.2		
E_{aex}	25.1	21.2	7	17	8	14.8[12]	
E_{Dex}	-33.7	-29.9	-47.2	-47.2	-34.2		

出来ている。 E_{in} の評価が逆であるが、より効果的な E_a 値で PM7-TS が MP2 値に近く、より望ましいと判断される。但し E_a が 2 種の実験値より小さくなる原因の一つは、PM7-TS では弱い作用を少し大きく見積るパラメーター構成になっていることが考えられる。次期のパラメーター改善に寄与するであろう。また B3LYP は分子間力 E_{in} 評価で最小との結果で、その見積り不足が指摘される。

一方で MP2 法でも E_{in} 値がエンド体で 7.2 kcal mol⁻¹ と、前節の E_{Hb} と同程度に大きかったことは、**B_{end}** 等の **CD・MA** 錯体の存在を明示する。Berson ら [12b] は 9-フェニルアントラセン(淡黄色)-無水マレイン酸系の加熱反応で白色 DA 付加物を得て、その反応液はオレンジ色であったと報告している。この着色は上記錯体 **B** を示唆する。今後多様な反応錯体の証拠が低温 NMR, UV 測定などで得られると判断される。極低温での面白い分析と [1a, 1c] などで見られた不斉触媒反応研究等への解析展開も期待される。

2.4 ジチエニルエテン類での光閉環/光開環の原子価異性化 (VI) フォトクロミズムの PM7 法での解析

Figure 6 など 3 種のジチエニルエテンの開環体(open: **VI_o**)と閉環体(close: **VI_c**)との光選択フォトクロミズムは次世代のデバイスとして期待されている [4]。前報

[1c] ではその光反応現象の構造と置換基効果、反応機構等を PM6 でシミュレーション解析し、*ab initio* 法結果 [14] と遜色ない解析が得られたが、問題点も指摘した。

ここではその問題のあった両分子の熱安定性への下記置換基効果について PM7 計算を追加した Figure 6 と Table 6 を示す。

即ち実験で Ph 置換体は両異性体 **VI_{o,Ph}**, **VI_{c,Ph}** とともに熱

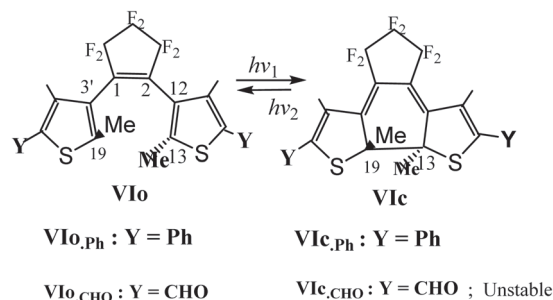


Figure 6. Valence isomerization of substituted dithienylethenes (**VI_{o,Ph}**, **VI_{c,Ph}**) and (**VI_{o,CHO}**, **VI_{c,CHO}**).

Table 6. Thermal stability (ΔH_f) estimation of valence isomers, (**VI_{o,Ph}**, **VI_{c,Ph}**) and (**VI_{o,CHO}**, **VI_{c,CHO}**) by PM7, B3LYP/6-31G* and PM6

	VI_{o,Ph}	VI_{c,Ph}	VI_{o,CHO}	VI_{c,CHO}	Substit. Effect
Thermal stabil. 60°C ^a	Stable	Stable	Stable	Unstable	
a. B3LYP/6-31G*[14]					
ΔH_f (relative, kcal mol ⁻¹)	0	13.2	0	21.3	8.1
b. PM6, ΔH_f (relative)	0	-5.73	0	1.77	7.6
(<i>Rc-c</i>) (Å)	(3.81)	(1.55)	(3.81)	(1.55)	
c. PM7, ΔH_f (relative)	0	5.01	0	11.81	6.8
(<i>Rc-c</i>)	(3.86)	(1.53)	(3.88)	(1.53)	

a: [14] *J. Phys. Chem. A*, 116, 10973(2012).

安定だが、CHO 置換体は開環体 **VI_{o,CHO}** だけ安定である。この事実を、Table 6 の 1 行目に示す。その事実を、その下行の a と b に示す前報 [1c] と [14] の 2 方法の結果は、評価出来ていない。しかし c の PM7 法はほぼ事実の性質を示している。即ち c の Ph 体ではその生成熱差 ΔH_f が小さく、CHO 体では大きいので実験データを説明できる。

3 結論等

- PM7 は水等水素結合二量体、反応中間錯体、遷移状態、生成系の構造ではほぼ十分な精度があり、B3LYP の精度を超えることもある。
- 水素結合エネルギー (E_{Hb}) や安定化エネルギー (E_{in}) の評価では、PM7 等は MP2 法と共に、B3LYP と同等以上の大きい値を与え、中間錯体 (**B**) の存在を強く示唆した。反応途中の反応液の濃色等が示唆され、反応プロセスでの錯体の存在を証明する実験が期待される。その際前報以上に十分低温での UV, NMR 等の解析実験と発熱反応対処が必要であろう。
- 活性化エネルギー (E_a) 評価でも PM7 は PM6 より実験値に近似を与えることが多い。立体選択性評価などでは

B3LYP レベルよりも PM7 や PM7-TS 法が薦められる . B3LYP は 3.6Å 付近の分子間相互作用見積り不足が指摘される .

4. 計算精度の向上した MOPAC2016 ハミルトニアンでは, パソコンでの連続解析が短時間で出来るので, 教育や実験現場等での積極的活用が期待される .

本報で用いた SCIGRESS MO Compact 1.0.6 および Gaussian 09D は鹿児島大学学術情報基盤センター設置のもので, 同センターのご支援に感謝する . 本論文の一部は日本コンピュータ化学会2017秋季講演会(熊本市)で発表した .

参考文献

- [1] K. Somekawa, T. Ueda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **82**, 1447 (2009). DOI:10.1246/bcsj.82.1447
- [2] M. Furukawa, H. Wada, *New Technology of Functional Polyurethane*, CMC Publishing Co. Ltd. Tokyo(2015).
- [3] S. Murayama, Y. Yanagihara, TOSOH Research, *Technol. Rev.*, **59**, 19 (2015).
- [4] M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, S. Kobatake, *Chem. Rev.*, **114**, 12174 (2014). PMID:25514509, DOI:10.1021/cr500249p
- [5] S. Tsuzuki, *Yuhki-bunshi no Bunshikan-ryoku*, University of Tokyo Press, Chap. 5 (2015). [1c].
- [6] J. H. Saunders, K. C. Frisch, *Polyurethanes, Chemistry and Technology, Part 1 Chemistry*, Interscience Publishers(1962).
- [7] D. H. Ess, K. N. Houk, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 9542 (2005). DOI:10.1021/jp052504v
- [8] D. Lowley, H. Steiner, *Discuss. Faraday Soc.*, **10**, 198 (1951). DOI:10.1039/df9511000198
- [9] D. Lowley, H. Steiner, *Discuss. Faraday Soc.*, **27**, 5299 (1951).
- [10] S. Sakaki, *Yuhki-gohsei-kagaku no Shin-chohryuh*, (*Kagaku-sohsetsu* No. 47), p. 18(2000).
- [11] K. Ramirez-Gualito, N. Lopez-Mora, H. A. Jimenez-Vazquez, J. Tamariz, G. Cuevas, *J. Mex. Chem. Soc.*, **57**, 267 (2013).
- [12] L. M. Stephenson, D. E. Smith, S. P. Current, *J. Org. Chem.* **47**, 4170(1982). b. J. A. Berson, W. A. Mueller, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4940 (1961).
- [13] D. Craig, J. J. Shipman, R. B. Fowler, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2885 (1961). DOI:10.1021/ja01474a023
- [14] Y. Tatsumi, J. Kitai, W. Uchida, K. Ogata, S. Nakamura, K. Uchida, *J. Phys. Chem. A*, **116**, 10973 (2012). PMID:23082945, DOI:10.1021/jp3092978

Molecular Simulation of Hydrogen Bonds, Diels-Alder Reactions, Urethane Formation from Isocyanates and Photochromism of Dithienylethenes by New MOPAC2016 Hamiltonians and the Evaluation

Kenichi SOMEKAWA*, and Takehiko UEDA

Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University 1-21-40 Korimoto, Kagoshima 890-0065, Japan

Recently MOPAC2016 hamiltonian was announced to be opened up by improvement of weak bond energies in molecules and their reactions.

We then simulated basic hydrogen bonds, stereoselective Diels-Alder reactions, practical urethane formation from isocyanates and photochromic cyclization/cycloreversion of references [1] by use of the PM7 levels. The calculated molecular structures and some energies were speculated by experimental data and other ab initio level informations. The hydrogen bond structure and energies (E_{Hb}), interaction energies (E_{In}), activation energies (E_{a}) of the two reactions by PM7 and PM7-TS were inferred to be improved from PM6 and similar to MP2/6-31+G (d,p) etc., and to come from by the good balance of small interaction energies such as dispersion energies. The large E_{In} energies by PM7 and MP2 suggest to check the existence of the intermediate complexes **B** in the two kinds of reactions by low temperature NMR etc..

The improved and compact MOPAC2016 (PM7 etc.) are very recommended to use in educational and experimental fields.

Keywords: MOPAC2016, PM7, B3LYP, MP2, Isocyanate, Urethane, Diels-Alder reaction, Photochromism, Activation energy, Molecular simulation, Hydrogen bond, Molecular interaction energy,