

未知の化学を切り拓く: 化学反応経路自動探索

Computer Chemistry

大野 公一

(東北大学名誉教授・量子化学探索研究所長)

化学：すべての物質は原子からなる！

□ 物質の根源は何か？(古代原子論)
紀元前~400年 Democritus

古代ギリシャ



□ 近代原子説(元素記号)

1803年

Dalton

イギリス

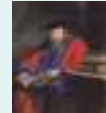


□ 原子(元素)の分類(周期律)

1869年

Mendeleev

ロシア



Atomから、何がつくれるか？



化学の可能性 ?

化学の可能性

Atomから、何がつくれるか？

< 化学の基本問題 >

個々の **化学式** ($H_k C_l N_m O_n$ etc.) について、

- 1) どのような **化学種(異性体)** が存在するか？
- 2) どのような **反応経路** で相互変換するか？
- 3) どのように **分解** するか？ $A \rightarrow B + C$
どのように過不足なく**合成**できるか？ $B + C \rightarrow A$

化学の可能性？

Atomから、何種類の物質がつくれるか？



直鎖N原子分子： 順列組合せ数

$$\begin{aligned} 5! &= 120 \\ 6! &= 720 \\ 10! &= 362万8800 \\ 12! &= 4.8億 \\ 20! &= 2.4 \times 10^{18} = 2400京 \\ 50! &= 3 \times 10^{64} \\ 70! &> 10^{100} \end{aligned}$$

$10^{100} =$
1 0000000000 0000000000 0000000000 0000000000 0000000000
0000000000 0000000000 0000000000 0000000000 0000000000

可能性は無限

京 億

これまでに知られている化合物の数

- CAS registry登録数は**1億**を超えた！
2017年現在、約1億3000万種類
毎年、1000万 増加！
100年後に10億！ (< 13! \approx 62億
1000年後に100億！ (< 14! \approx 872億)
- どんなに頑張っても、従来のやり方では、未知化合物の発掘に、膨大な時間がかかる！
- 化学の可能性を**理論的**に調べられないか？

20世紀 理論化学(量子化学)の発展

量子力学

ポール・ディラック (1929)
化学を支配する基本法則はわかったが、複雑すぎて、解けない。

福井謙一 (1958)
化学反応の理論・フロンティア軌道論

ジョン・ポーブル、ウォルター・コーン (1998)
量子化学計算・第一原理計算の進歩

21世紀

$H\Psi = E\Psi$ を解き
量子化学の 予言性
を用いて
未知の化学を切り拓く！
Computer Chemistry

コンピュータ化学

構造 → エネルギー

遷移状態
活性化エネルギー
反応熱

構造: 原子の並び方

$H\Psi = E\Psi$

- 分子(化合物)の形(結合長・結合角)
- 結合エネルギー(反応熱)
- 反応の活性化エネルギー(反応速度)
- 結合のバネの振動(分子振動)

Computer Chemistry : 計算機

12 core, 60 core, 2 core, 64 core

Computer Chemistry

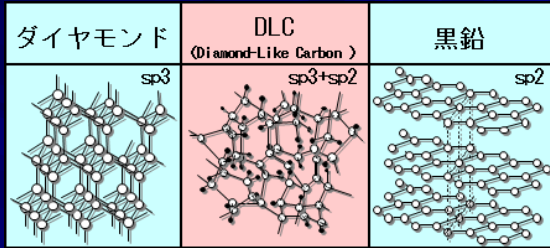
- New Carbon
炭素の新単体の探索
- Global Reaction Route Map
・化学反応経路自動探索
・化学の世界地図の作成
・化学の基本問題の解決

炭素 C から何ができるか？

Cの単体(同素体)

- 黒鉛(グラファイト)
 - グラフェン
 - ペンタセン $C_{22}H_{14}$
- ダイヤモンド
 - ダイヤモンド
 - アダマンタン $C_{10}H_{16}$

Diamond like Carbon (DLC)

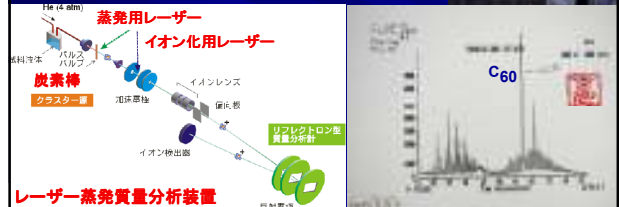


炭素材料： 切削工具被覆・電子材料被覆
 非晶質炭素： 炭化水素
 C75% H25%

サッカーボール状炭素 フラーレンC₆₀の発見 H.W. Kroto博士



宇宙から来る電波の謎を解くため
 地上で炭素の反応実験 1985年



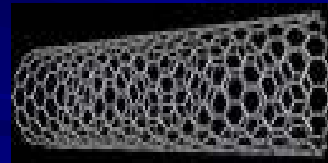
Kroto先生の講義 2007年



チューブ状炭素の発見 飯島澄男博士



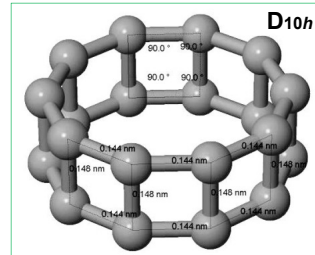
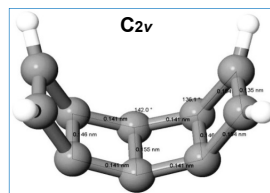
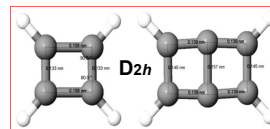
電子顕微鏡で原子の並び方を直接見ようとしてカーボンナノチューブを発見
 1991年

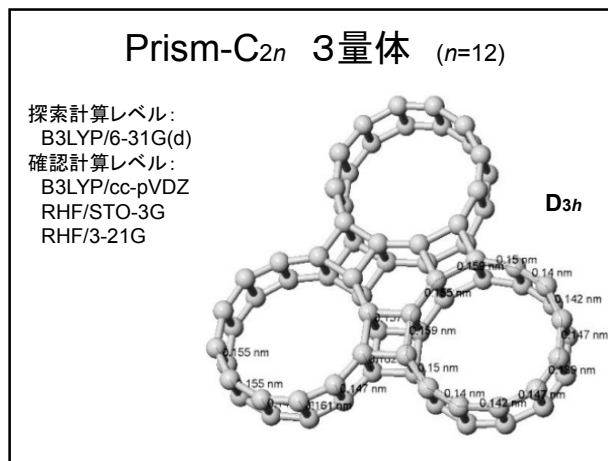
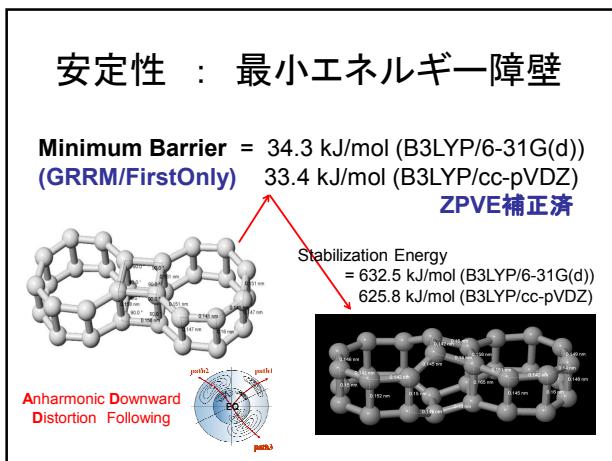
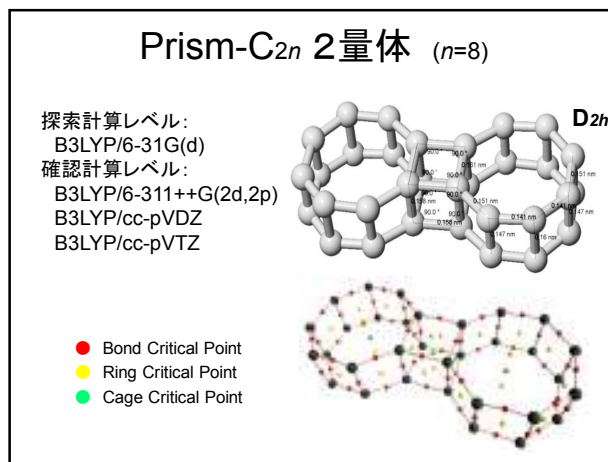
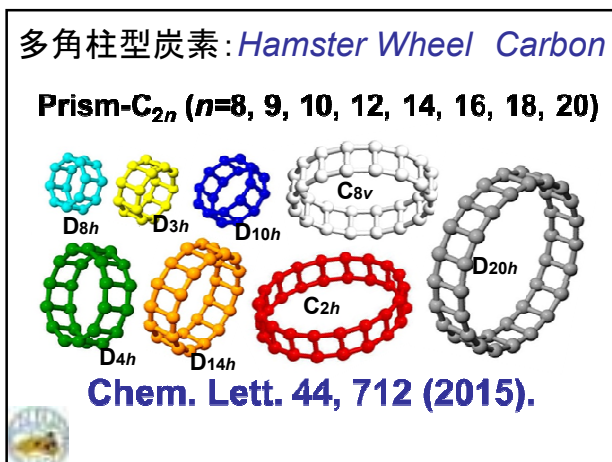
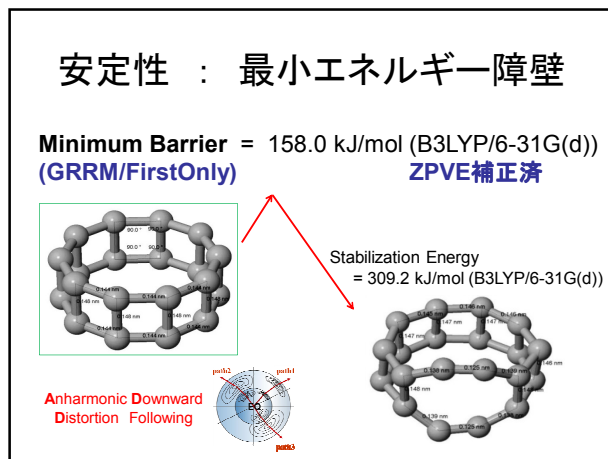
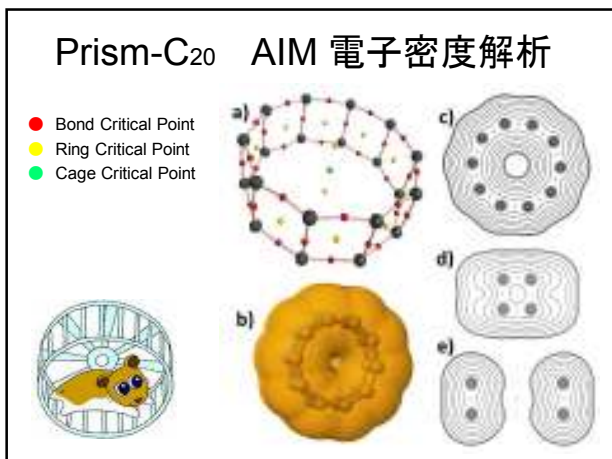


新しい炭素構造の探索

- グラファイト、ダイヤモンドは、炭素6員環を主要構造としている。
- フラーレン、ナノチューブも、炭素6員環を主要構造とし、一部に5員環を含む。
- 6員環や5員環とは異なる構造を主要骨格とする炭素は、あり得るか？
- 4員環を基本骨格とする炭素 ????

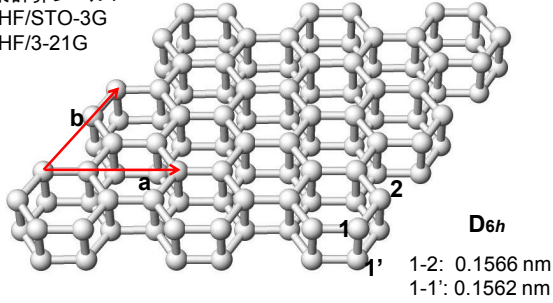
新型炭素 Prism-C_{2n}



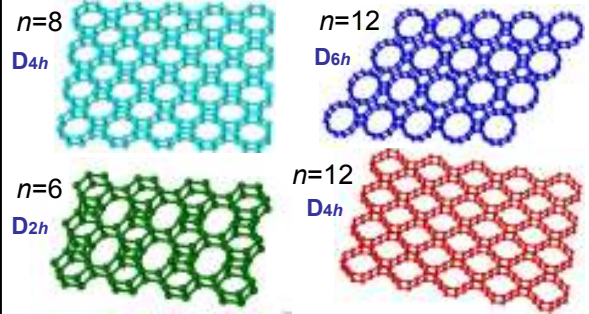


Prism Carbon Sheet (PCS)

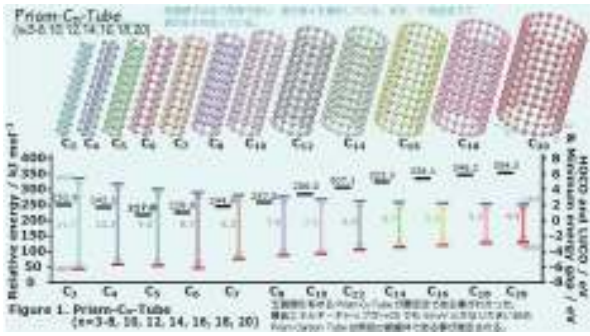
PBC計算: g09
 探索計算レベル:
 RHF/STO-3G
 RHF/3-21G



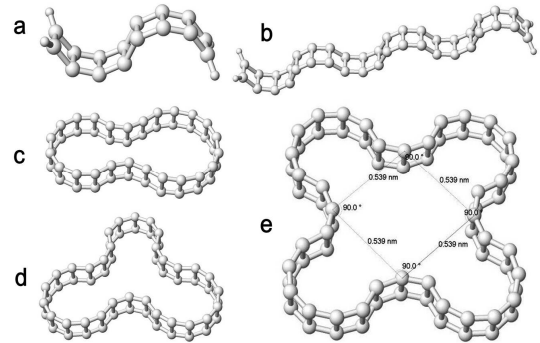
Prism-C_{2n} Sheets



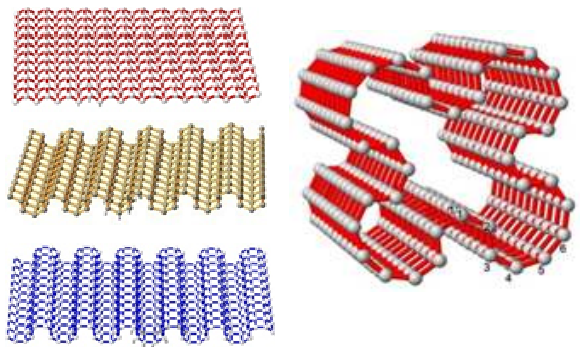
Prism-Tubeの探索



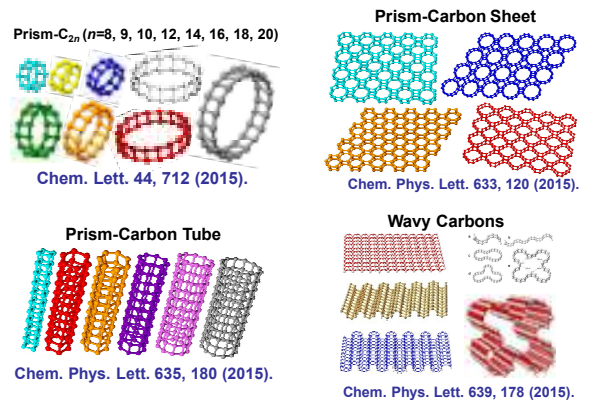
四角形型炭素構造の追及



Wavy Carbon



探索された 新型炭素構造



高エネルギー炭素
C 原子 1個当たり
200-350 kJ/mol 程度
のエネルギーを貯蔵

→ 可能性
夢のエネルギー貯蔵物質

Computer Chemistry

(1) New Carbon
 炭素の新単体の探索

(2) Global Reaction Route Map
 ・化学反応経路自動探索
 ・化学の世界地図の作成
 ・化学の基本問題の解決

化学の可能性

Atomから、何がつくれるか？

< 化学の基本問題 >

個々の化学式 ($H_k C_l N_m O_n$ etc.) について、

- 1) どのような化学種(異性体)が存在するか？
- 2) どのような反応経路で相互変換するか？
- 3) どのように分解するか？ $A \rightarrow B + C$
 どのように過不足なく合成できるか？ $B + C \rightarrow A$

コンピュータ化学

構造 → エネルギー

エネルギー

遷移状態

活性化エネルギー

反応熱

構造: 原子の並び方

$H\Psi = E\Psi$

- 分子(化合物)の形(結合長・結合角)
- 結合エネルギー(反応熱)
- 反応の活性化エネルギー(反応速度)
- 結合のバネの振動(分子振動)

ポテンシャルエネルギー曲面(表面)の探索

化合物
 Equilibrium Structure: EQ
 盆地の底

活性化状態(遷移状態)
 Transition State: TS
 山道の峠

反応経路
 Intrinsic Reaction Coordinate: IRC
 TSから最大傾斜線に沿う経路

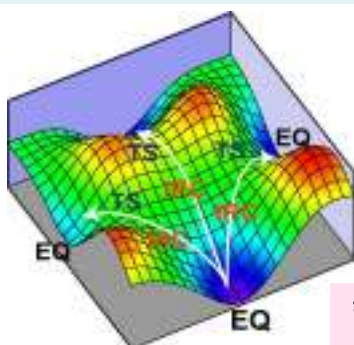
エネルギー

構造: 原子の並び方

Quiz! ポテンシャル表面を1点ずつ調べるのにどのくらい時間がかかるか？

- ・ 格子点だけ調べることにする。
- ・ 座標変数は、N原子系で、 $3N-6$ 。
- ・ 10個の原子、 $N=10$ だと、
- ・ 変数の数は $3 \times 10 - 6 = 24$
- ・ 1変数当たり、10点としよう。
- ・ 1点調べるのに1秒かかるとする。
- ・ さて、何年かかるかな？
- ・ 各変数当たり10点としたので
 - $(=10 \times 24 \text{ 点})$
 - $(=10^{24} \text{ 点})$
- ・ 1点の計算が1秒できるとしても
- ・ $10^{24} \text{ 秒} = 3 \times 10^{16} \text{ 年}$ かかる。
- ・ それは、**宇宙の年齢**(Big-Bangから現在までの時間) = 1.38×10^{10} (138億) 年の **200万倍**。

サンプリング(格子点)法は
莫大な無駄(無意味な調査)をする!

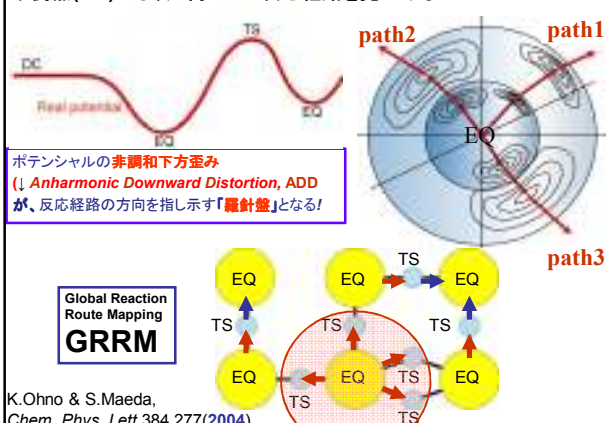


無駄をなくせば
解決する!

Challenge
to the Unexplored World!



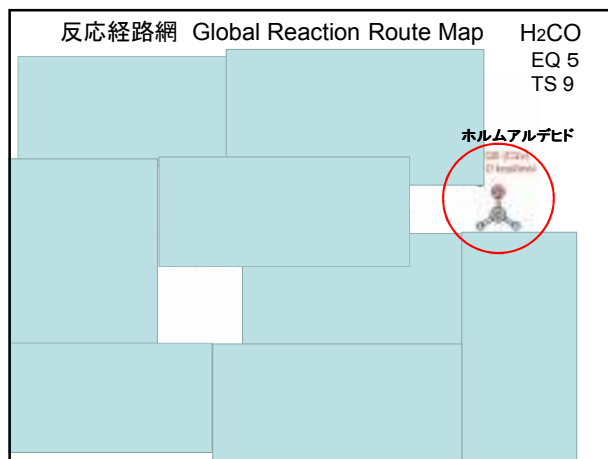
平衡点(EQ)から、如何にして反応経路を見つけるか?



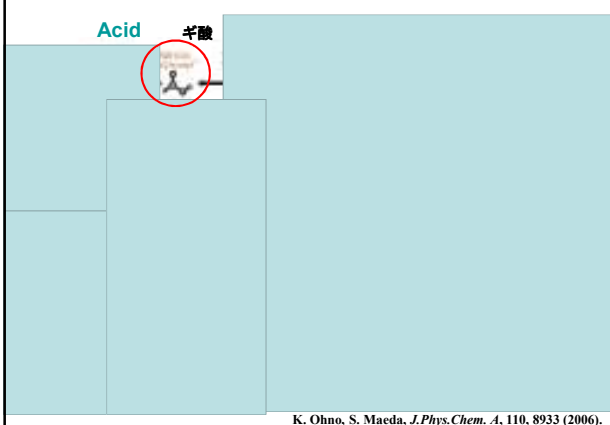
反応経路網 Global Reaction Route Map

H₂CO
EQ 5
TS 9

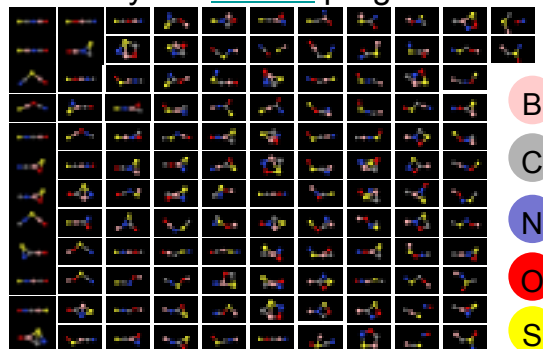
ホルムアルデヒド



The first 5-atom GRRM for H₂CO₂ 13 EQ 30 TS

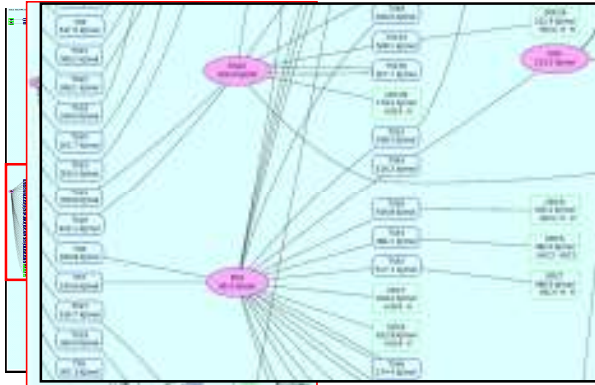


122 structures of BCNOS explored
by the GRRM program

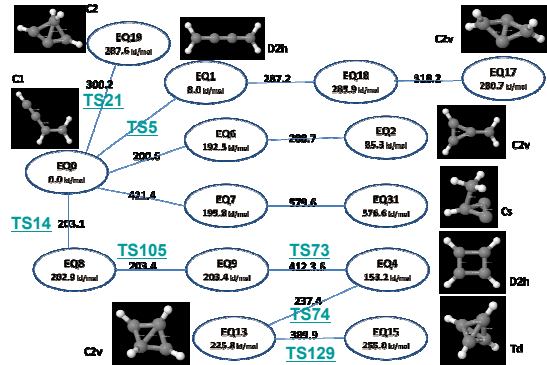


K. Ohno, Y. Osada, *Advances in Theory of Quantum Systems in Chemistry and Physics*, 281-394

H4C4 32 EQ & 171 TS @ B3LYP/6-31G*

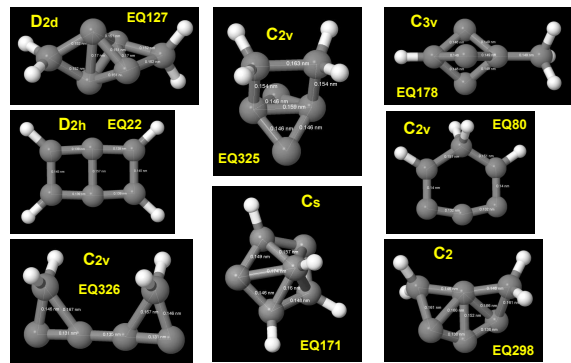


H4C4 : 探索された構造の例

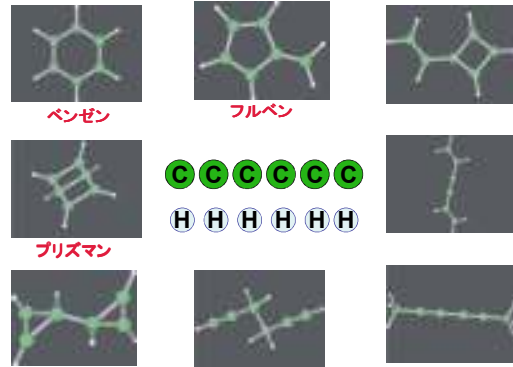


H4C6 : 興味深い異性体

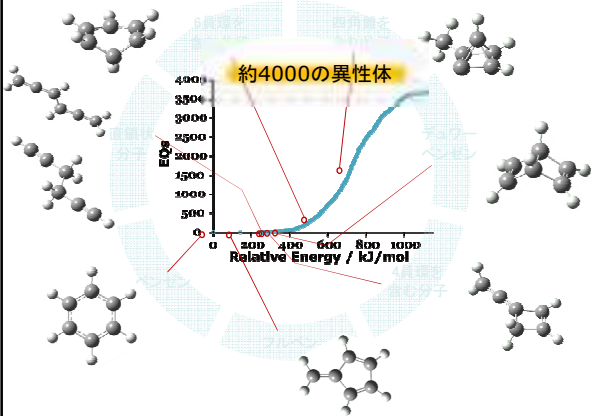
EQ数: 356 TS数1061



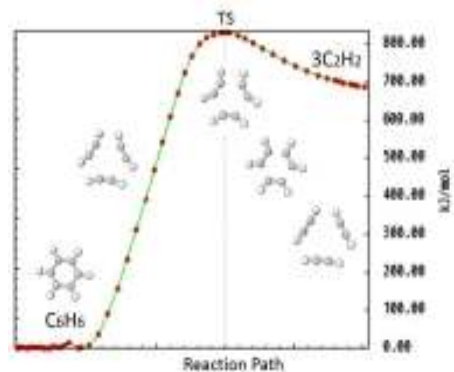
ベンゼンC6H6の異性体



C6H6 探索: SCC-DFTB エネルギー最適化: MP2-6-311G(d, p)



アセチレン 3分子 → ベンゼン



未知化学の探索 [H4C2O2](#)

- EQ118 TS782
主な異性体
- 酢酸 CH_3COOH
- ギ酸メチル HCOOCH_3
主な分解反応・合成反応
- [CH₃OH + CO](#) (Monsanto法, Cativa法)
- [CH₄ + CO₂](#)
- [H₂CCO + H₂O](#)
- [HCHO + HCHO](#)

未知化学の探索 [H6C3O2](#)

- EQ1369 TS10104
主な異性体
- プロピオン酸 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$
- 酢酸メチル $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$
主な分解反応・合成反応
- [C₂H₅OH + CO](#)
- [C₂H₆ + CO₂](#)
- [H₂C=CH₂ + CO + H₂O](#)
- [H₂C=CH₂ + CO₂ + H₂](#)
- [H₂C=CH₂ + HCOOH](#)

未知化学の探索 (探検) Chemical Adventure

<http://iqce.jp/GRRM-T/>

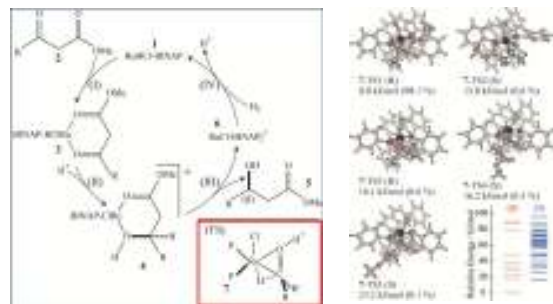
「GRRMでみる化学の世界」

Movie 1

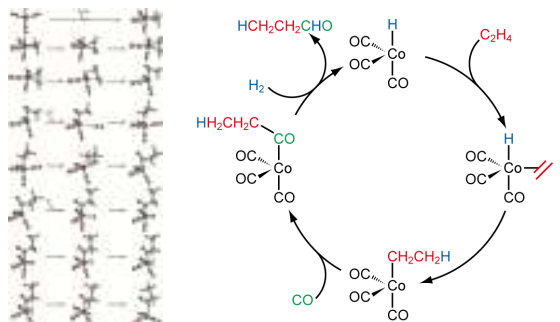
Movie 2

Movie 3

最先端化学への応用例 (1) 不斉触媒の選択性の解明・予測



最先端化学への応用例 (2) ヒドロホルミル化反応の自動解析

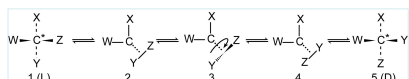
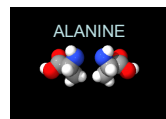
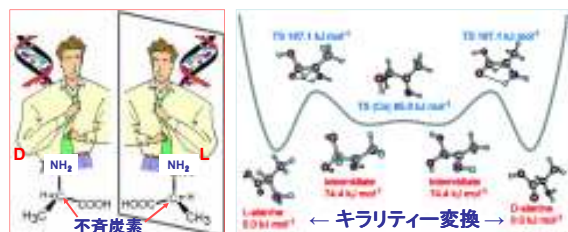


最先端化学への応用例 (3) アミノ酸のコンフォメーション自動解析



最先端化学への応用例

(4) 光学異性体 (Optical Isomer) のD-L変換



K. Ohno and S. Maeda, *Chem. Letters* 35, 492 (2006)

未知？ への挑戦・攻略法

教えてもらう (誰かにきく。)

調べる (ネットで検索する。)

考える (論理考証する。)

やってみる (実験する。)

Please visit

<http://iqce.jp/GRRM-T/>

Thank you!