



TOHOKU
UNIVERSITY

山口東京理科大学 コロキウム

2006年 7月 31日



化学の世界の地図作り

東北大学大学院 理学研究科 大野 公一

原子説・化学式・異性体

- 全ての物質は原子からなる。



- 各物質は化学式で表される。
- 同じ化学式の物質(異性体)は何種類あるか？

- ベンゼン C_6H_6 の異性体の数は？



分解反応・合成反応



- 酢酸 CH_3COOH

- $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$
- $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{O}_2$
- $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}\equiv\text{CH} + \text{H}_2\text{O}_2$
- $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow 2\text{HCHO}$
- $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{HCOOH}$

- 異性体 蟻酸メチル HCOOCH_3

化学の基本問題

個々の化学組成(化学式)について、

- 1) 異性体を全て知る
- 2) 分解経路を全て知る
- 3) 合成経路を全て知る

各化学式について、
全ての化合物と反応経路が分かり、
化学の世界地図が描ければ解決する。

Ptolemaios の地図: 古代ギリシャ



- 科学とは未知への挑戦である

What? Where? How?

- セレンディピティとは、
 - 貴重なものを偶然に発見する能力のことである。

新航路の発見

- チャレンジ精神とは、
 - 可能性が否定されていない目標に
 - 失敗の不安を克服しつつ、
 - 果敢に挑戦する**勇気と情熱**である

1492 コロンブス

1498 バスコ・ダ・ガマ

1497 セバスチャン・カボット

1499 アメリゴ・ヴィスプッチ

1513 バルボア

1519 マゼラン

アメリカ大陸発見

インド航路発見

北アメリカ探検

南アメリカ探検

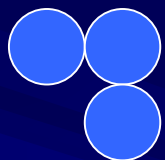
パナマ地峡横断

世界一周に出発

伊能忠敬と地図



コンピュータ化学

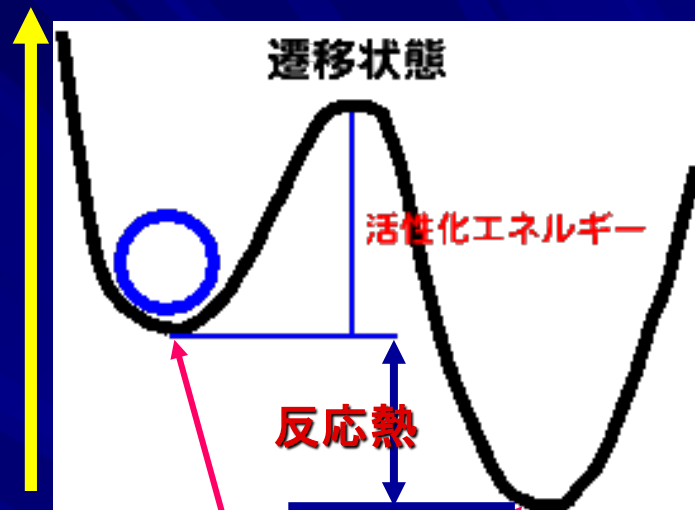


構造

エネルギー

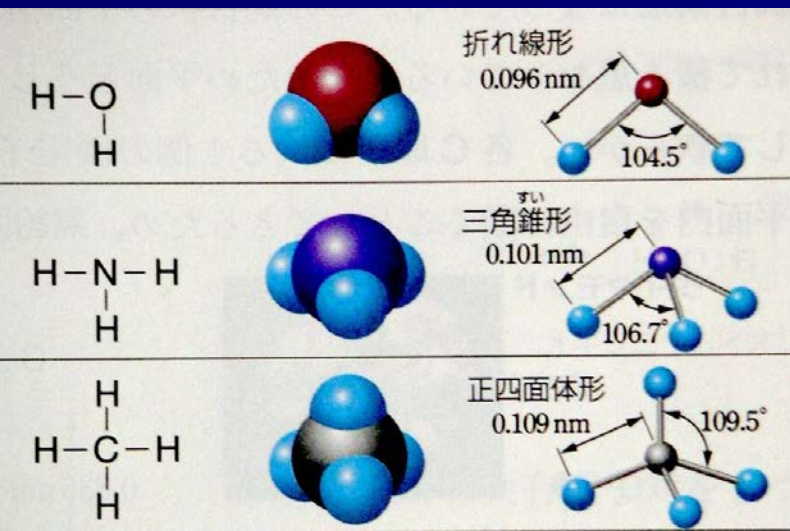


エネルギー



構造: 原子の並び方

極小点 (Minimum) の
構造とエネルギーを決定



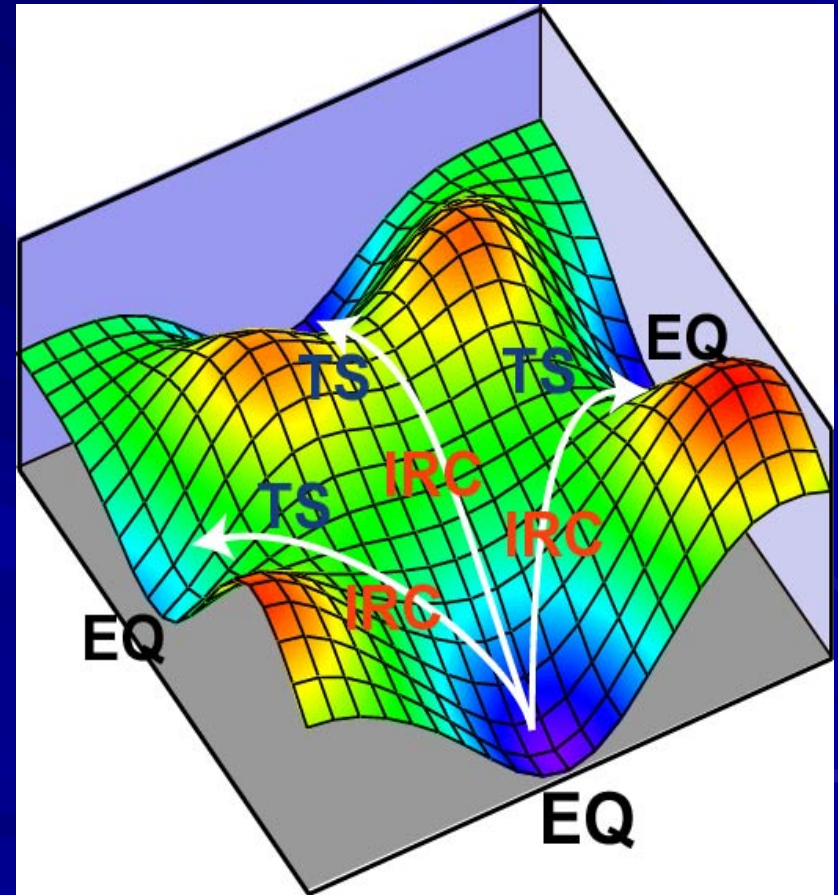
- 分子の形 (結合長・結合角)
- 結合エネルギー (反応熱)

エネルギー表面上の反応経路の探索

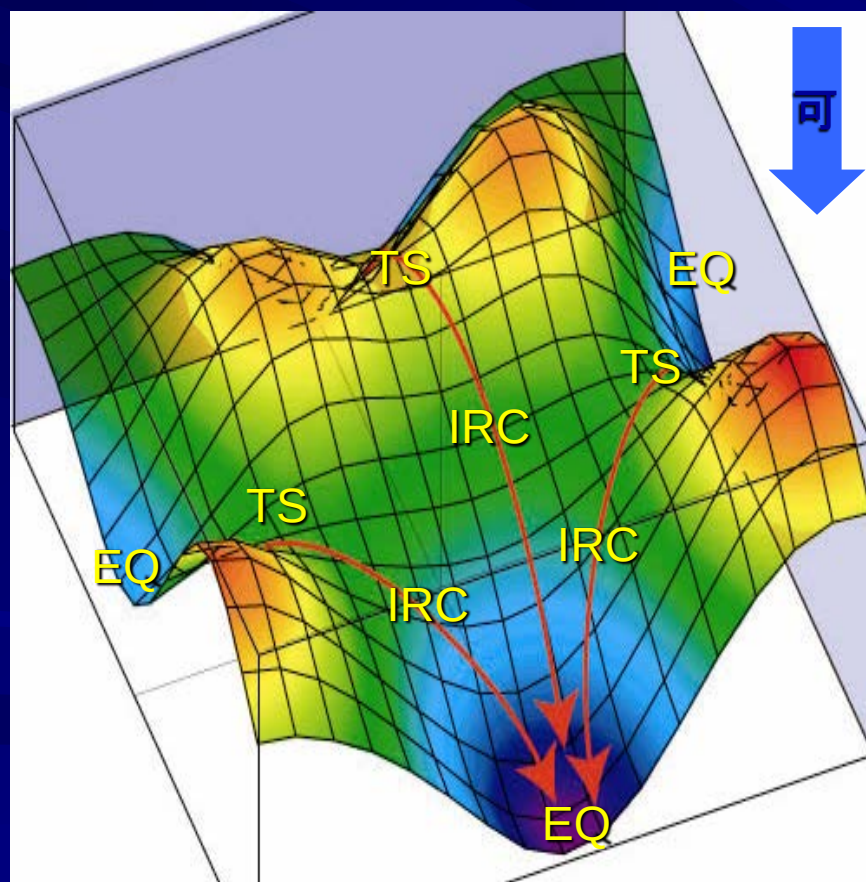
化合物 : 平衡点 極小点

活性化状態 : 峠 鞍点

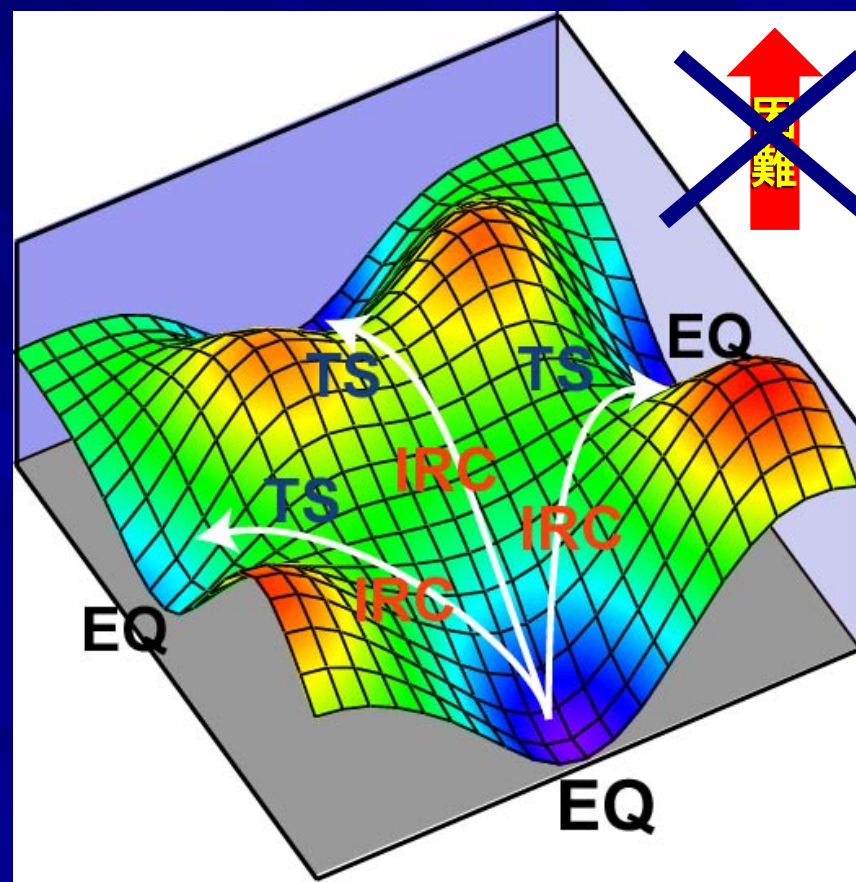
反応経路 : IRC 最低ルート



安定構造 (EQ) への
山下りは簡単！



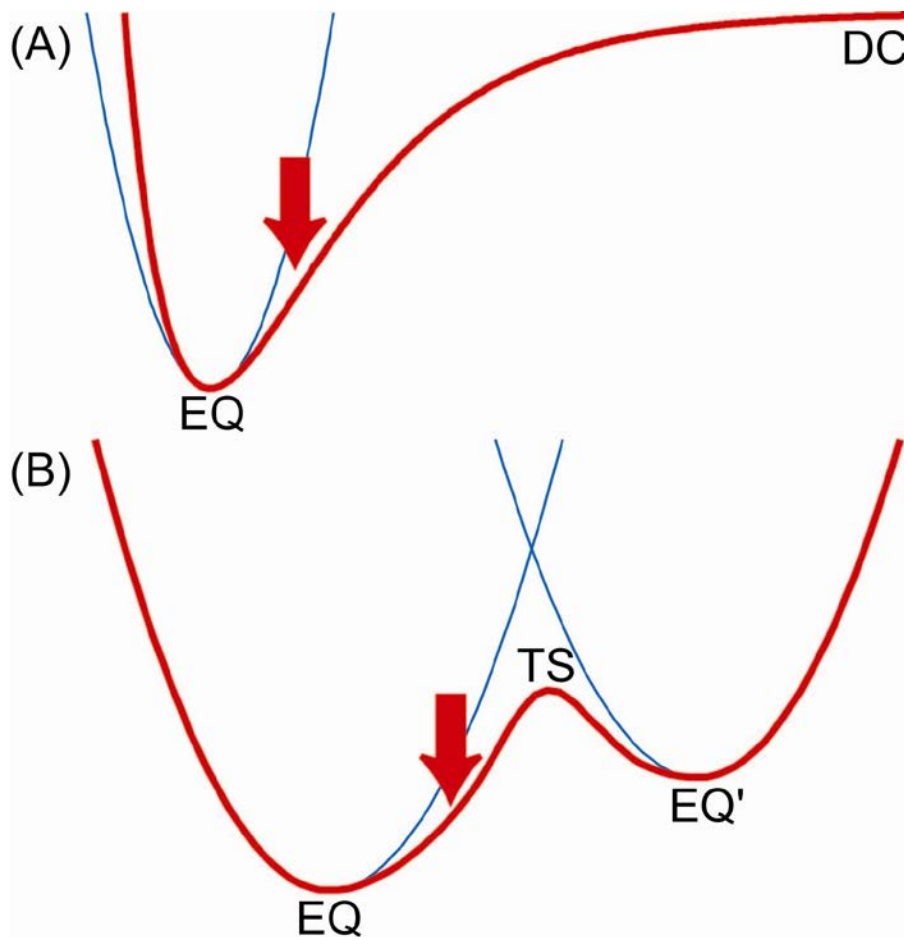
遷移状態 (TS) への
山登りは困難！



化学反応の量子原理

Quantum Principle of Chemical Reaction

化学結合の
形成解離・組換の
量子論的特徴

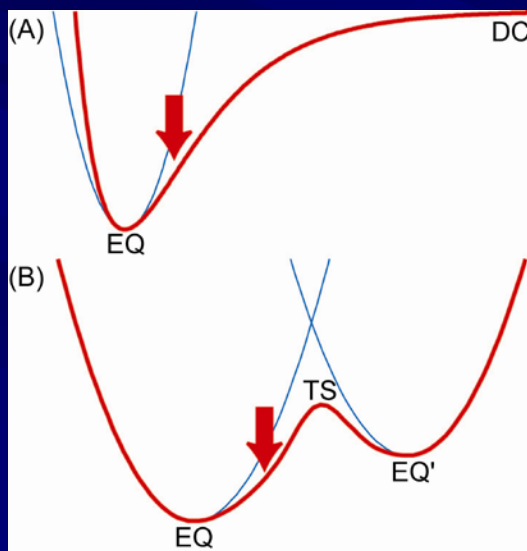


化学反応の兆候 : *Anharmonic Downward Distortion*



化学反応の量子原理の発見！

K.Ohno & S.Maeda, *Chem.Phys.Lett.* **384** (2004) 277.



化学の世界を探検するための「羅針盤」！

Anharmonic Downward Distortionの探索と 反応経路の追跡

Scaled Hypersphere Search (SHS) 法

*Scaled Normal Coordinate*の導入

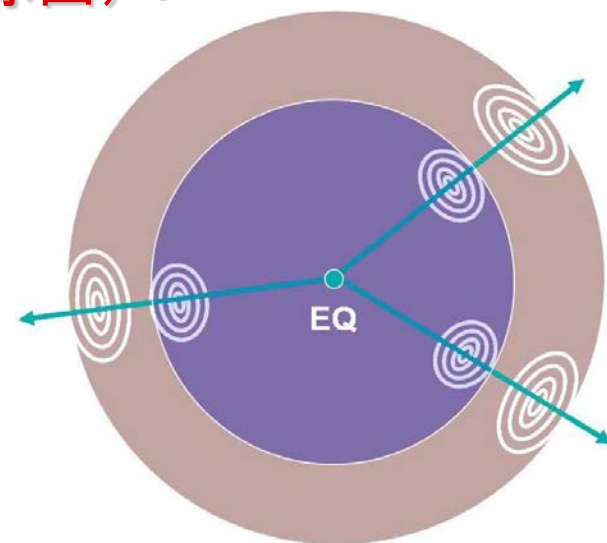
$$q_i = \lambda_i^{1/2} Q_i$$

Harmonicならば、等エネルギー面は**球面（超球面）**！

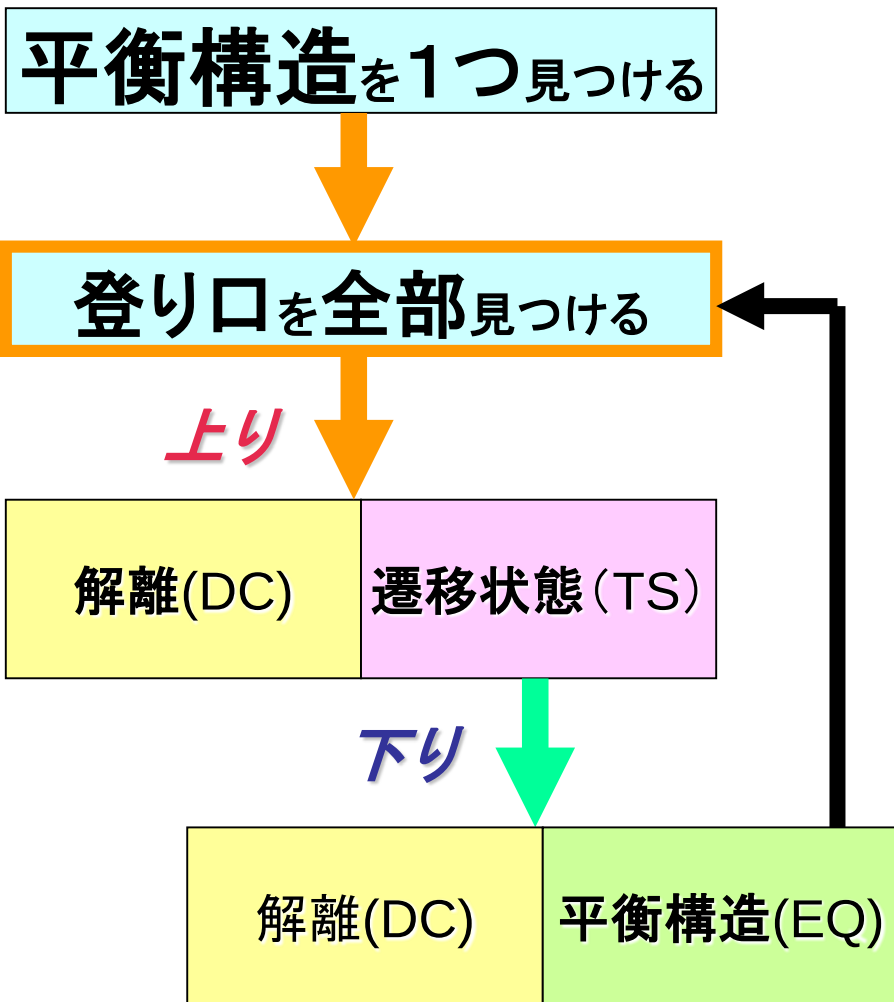
実際のポテンシャルの歪みの探索は
超球面上の極小点の探索に帰着！

閉曲面で囲むので**全部探索**できる
試行錯誤せずに**迅速な探索**が可能

K. Ohno and S. Maeda, *Chem.Phys.Lett.* 384 (2004) 277.

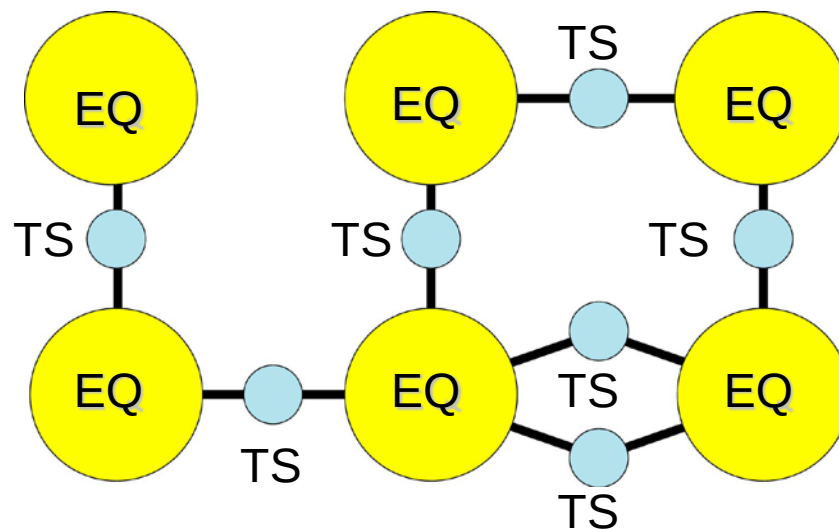


Global Reaction Route Mapping



登坂方法: SHS法

K. Ohno and S. Maeda,
Chem.Phys.Lett. 384 (2004) 277.

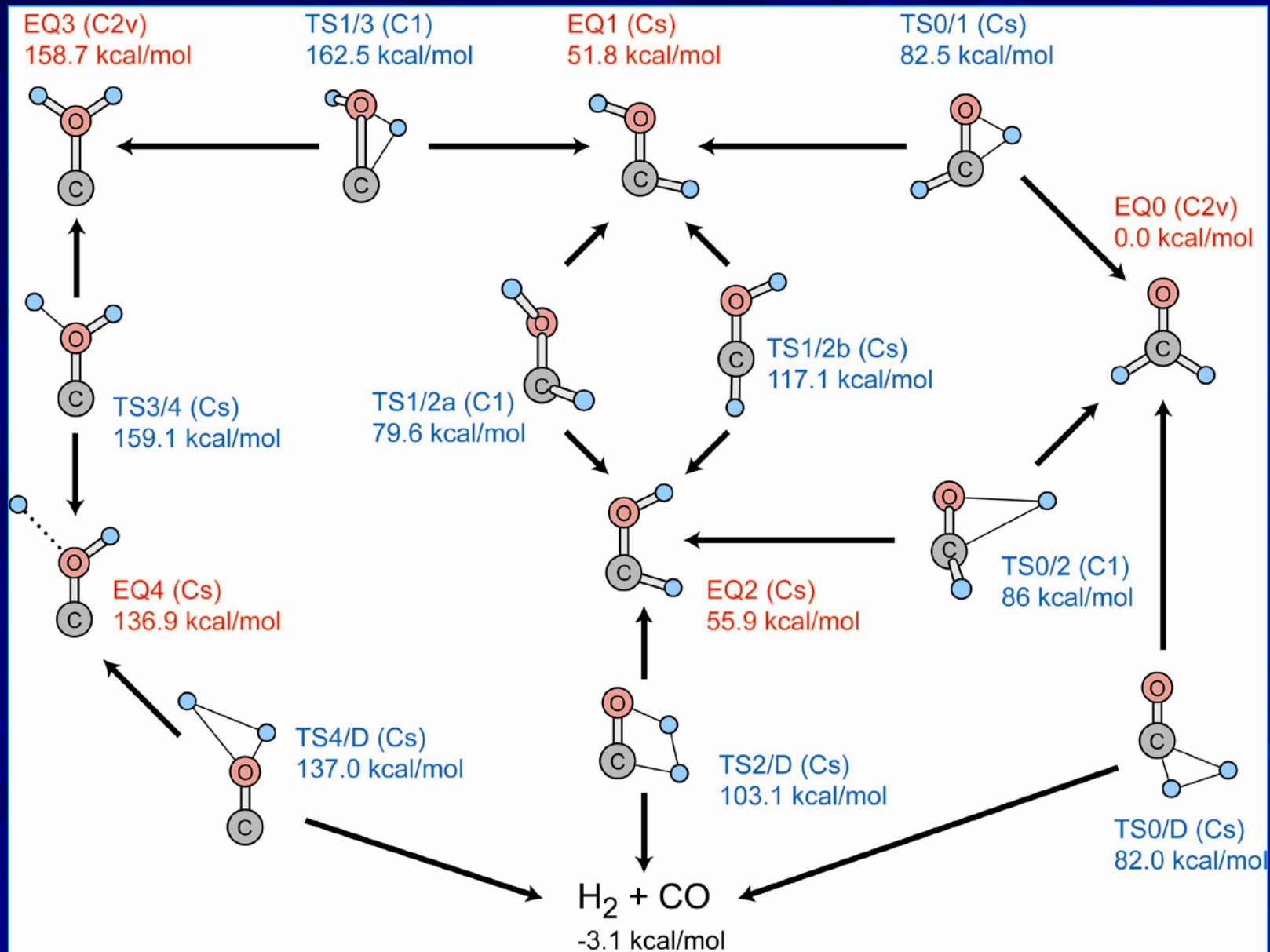


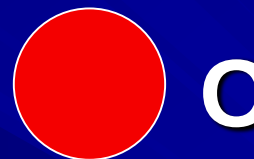
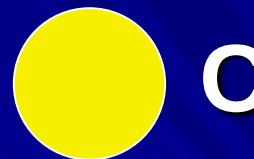
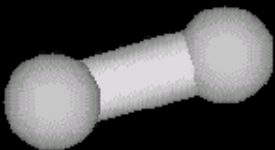
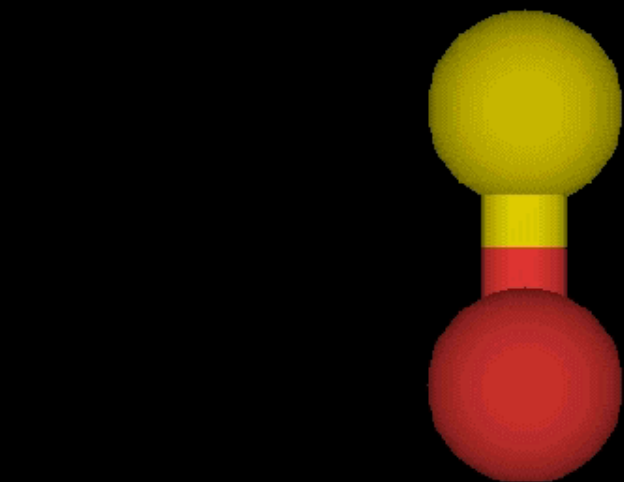
化学の**基本問題**が解けるようになった

反応のネットワークが全てわかる

- 1) **異性体**が全てわかる
- 2) **合成経路**が全てわかる
- 3) **分解経路**が全てわかる

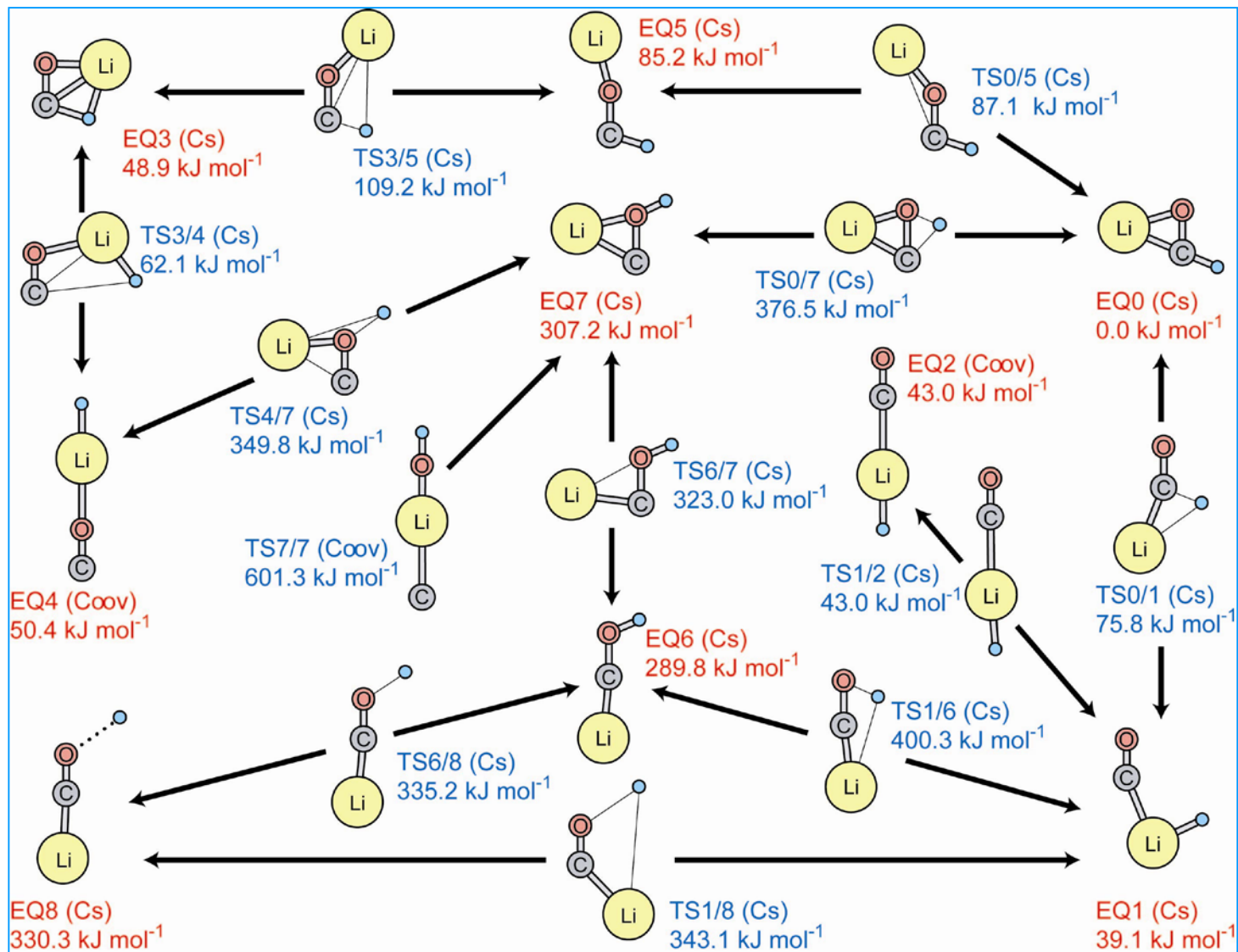
HCHO



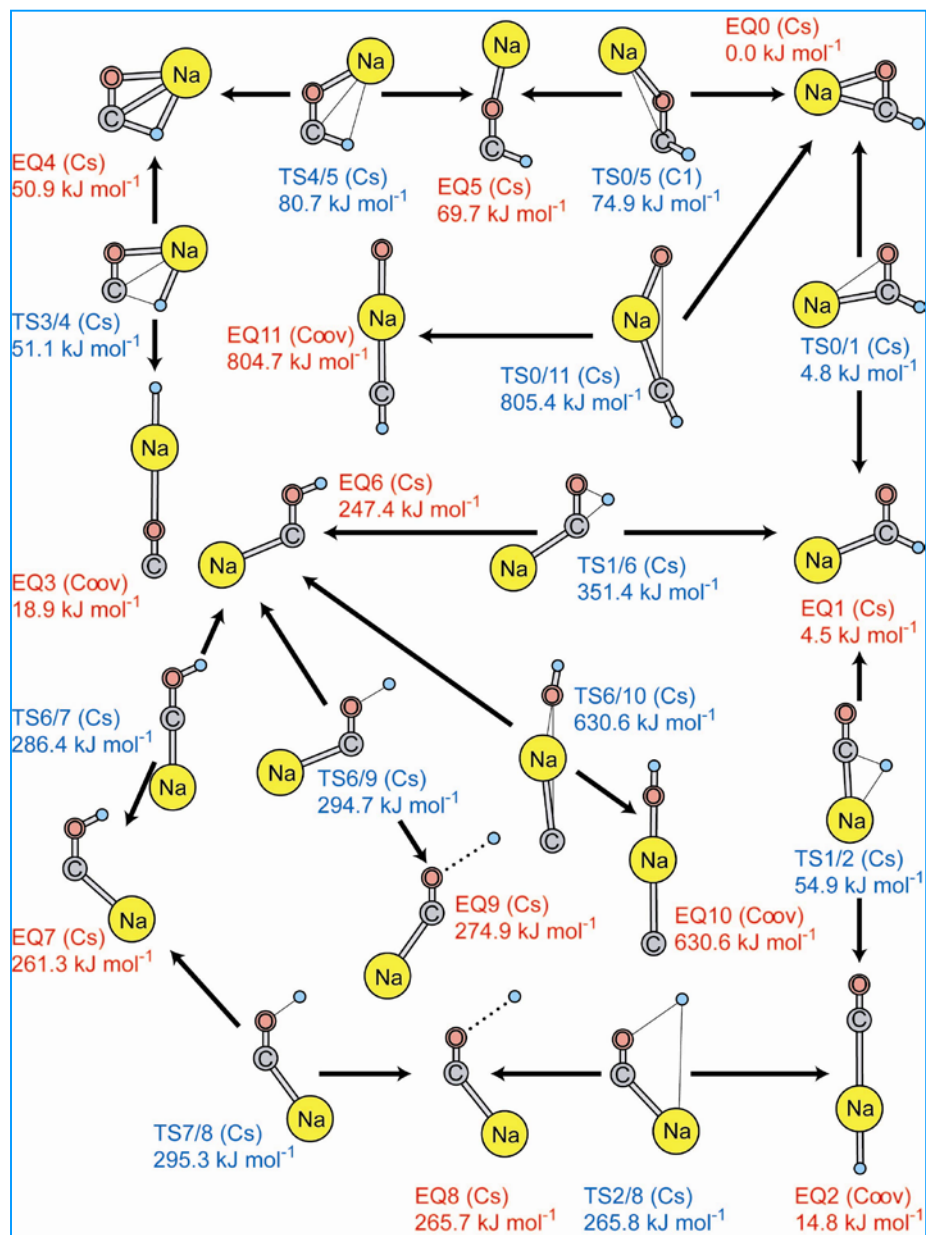


HCHO.avi

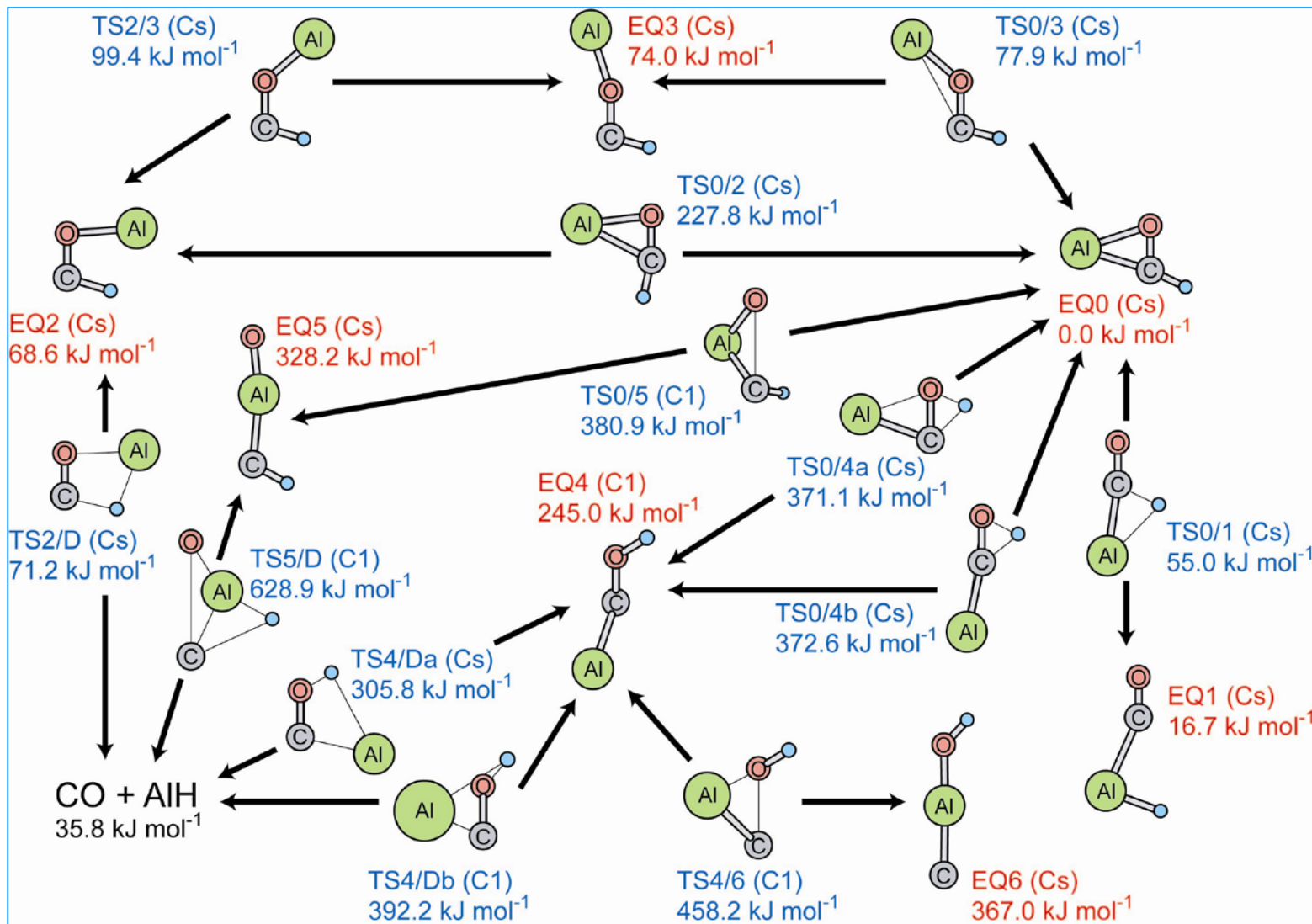
GRRM for LiCHO



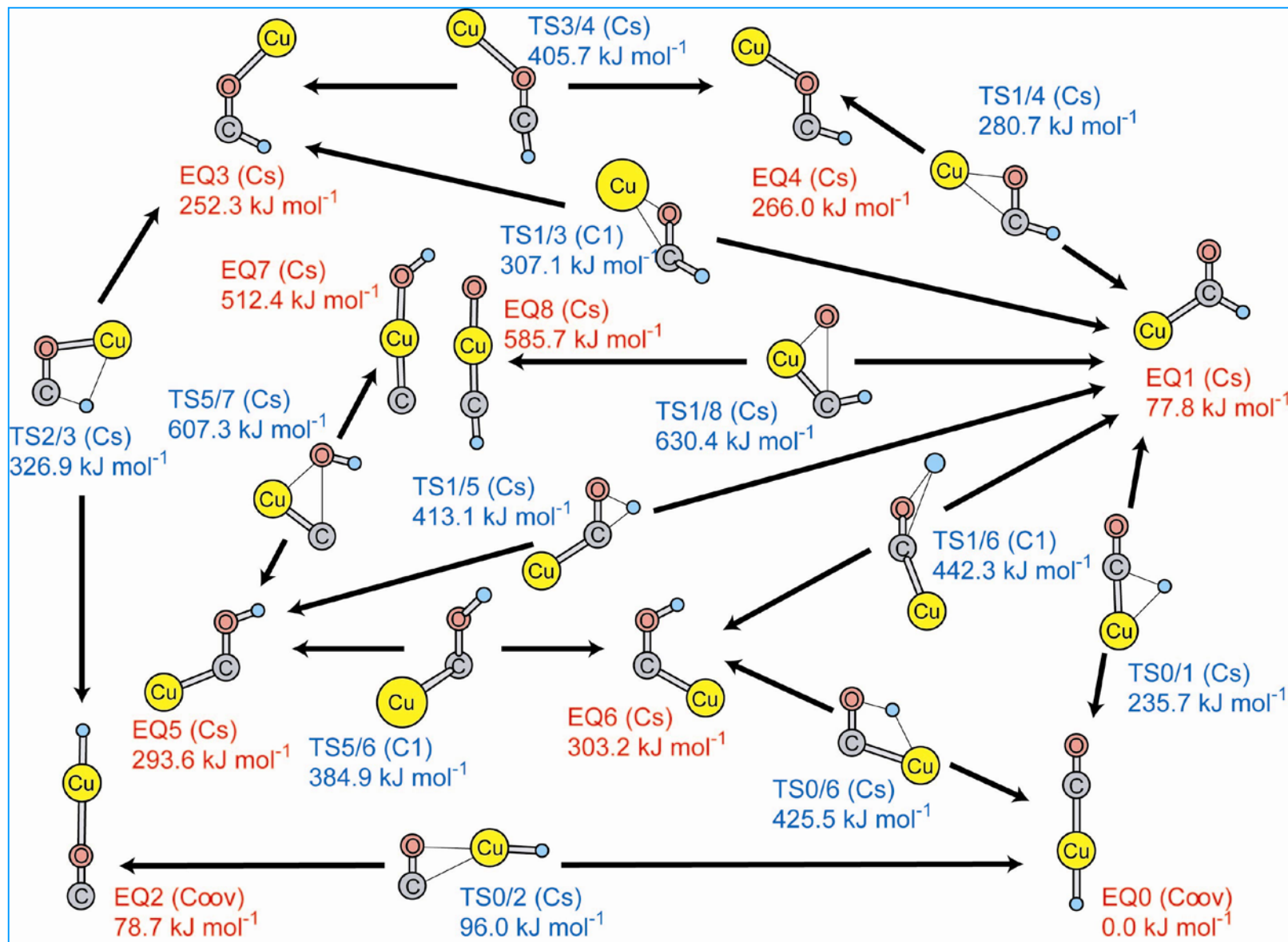
GRRM for NaCHO



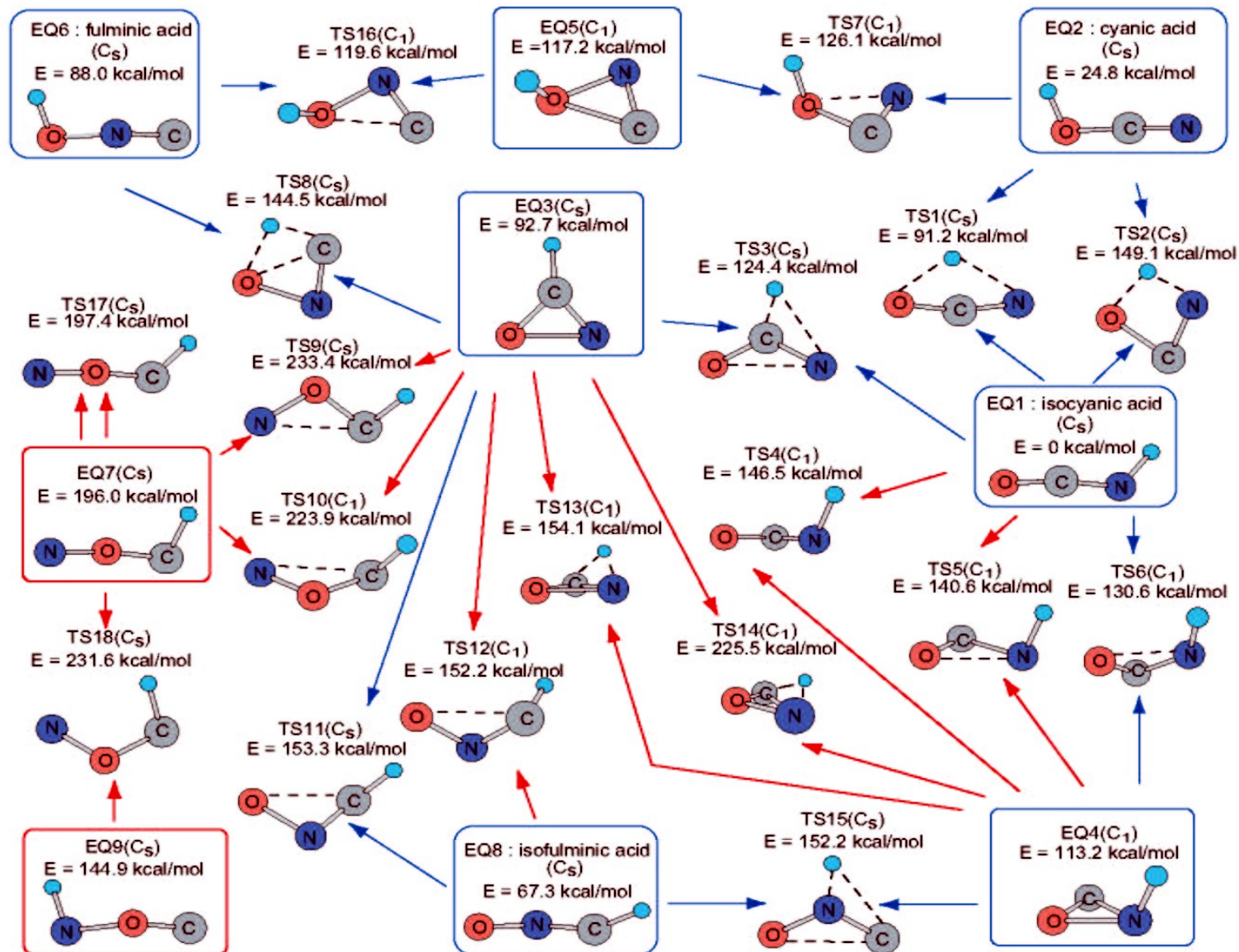
GRRM for AlCHO



GRRM for CuCHO



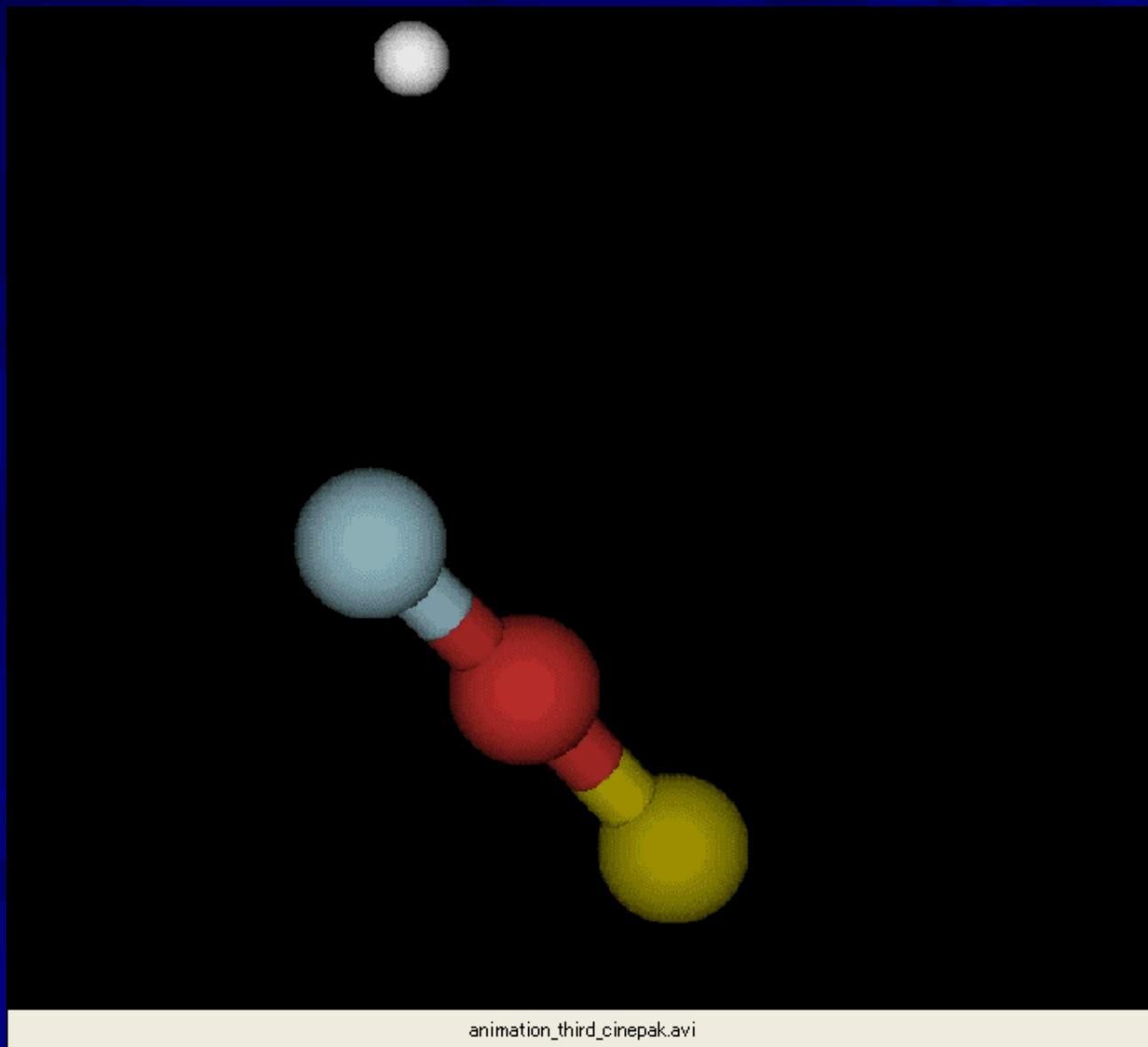
HNCO



9 EQ and 18 TS were found

2 EQ and 9 TS were newly found

H+NOC系の反応過程



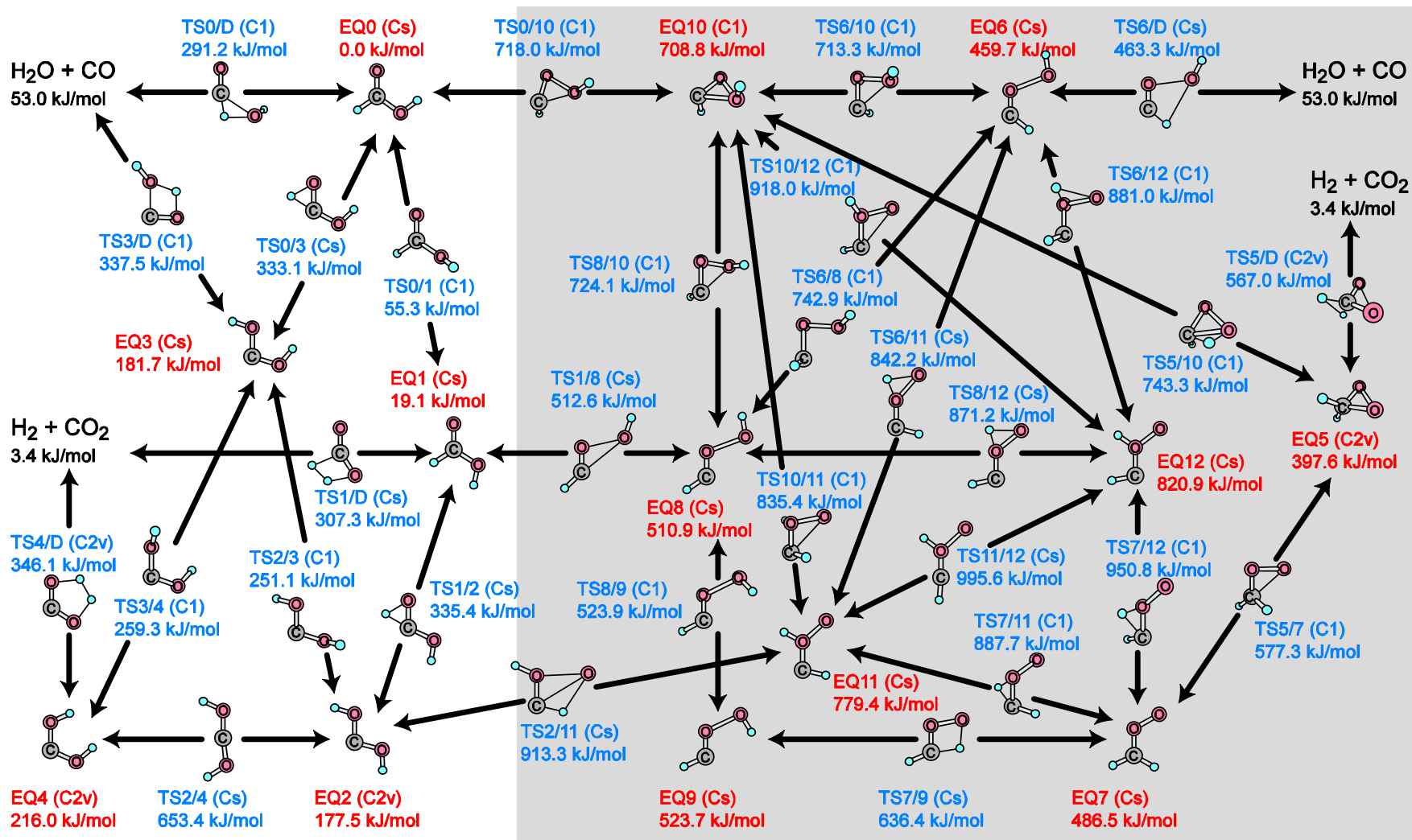
H

N

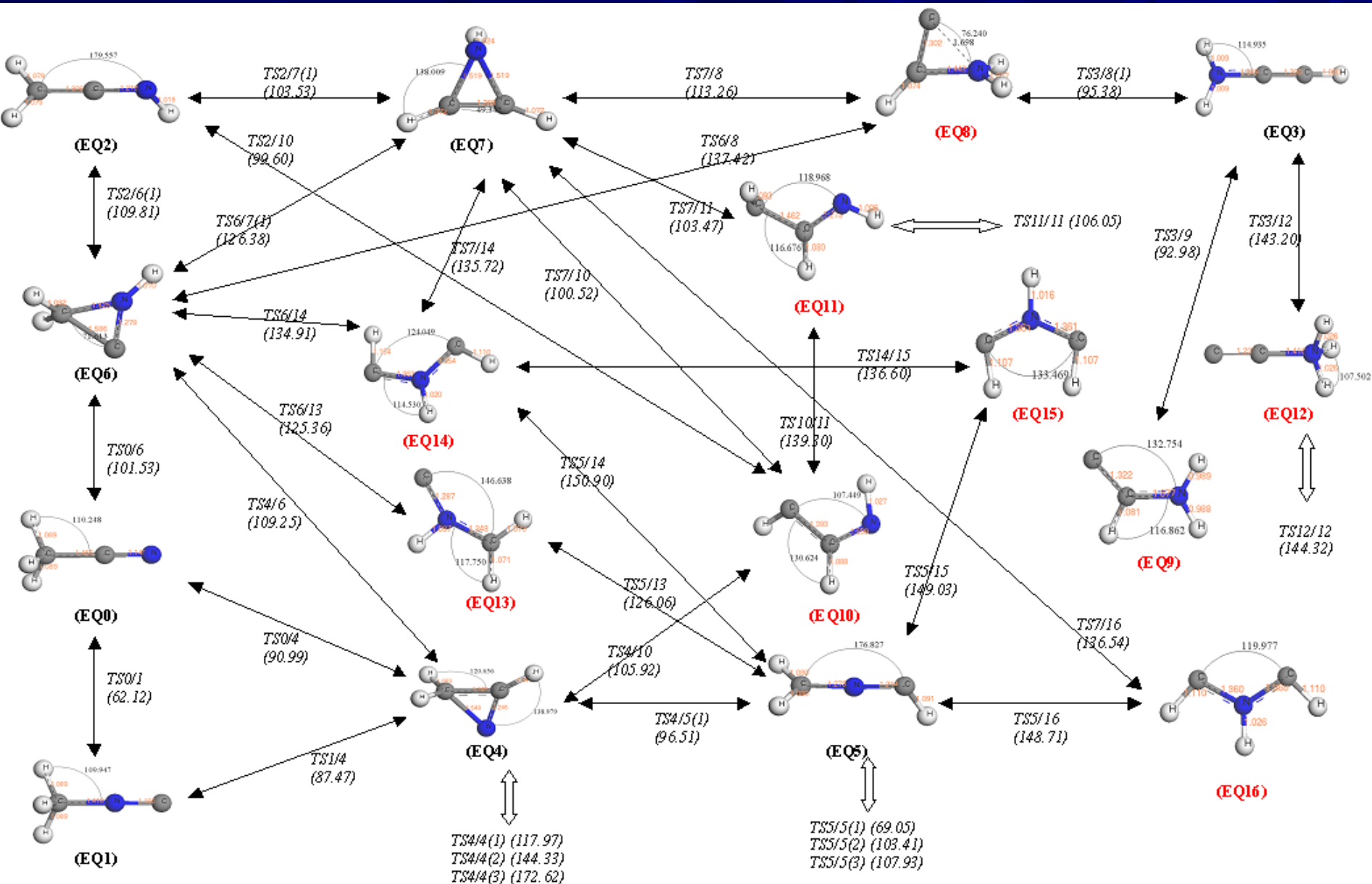
O

C

蟻酸HCOOHの反応地図



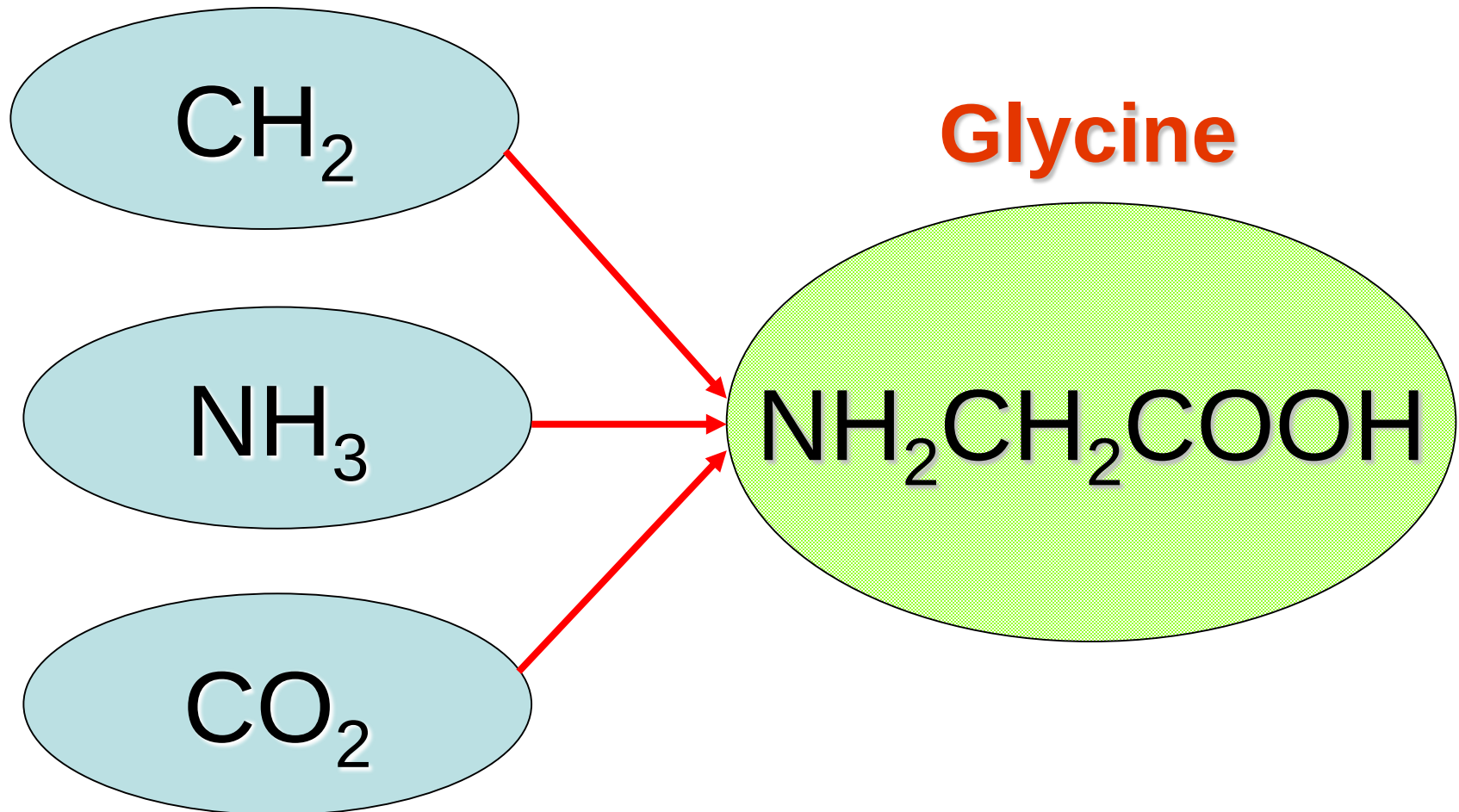
Global Reaction Map for CH_3CN



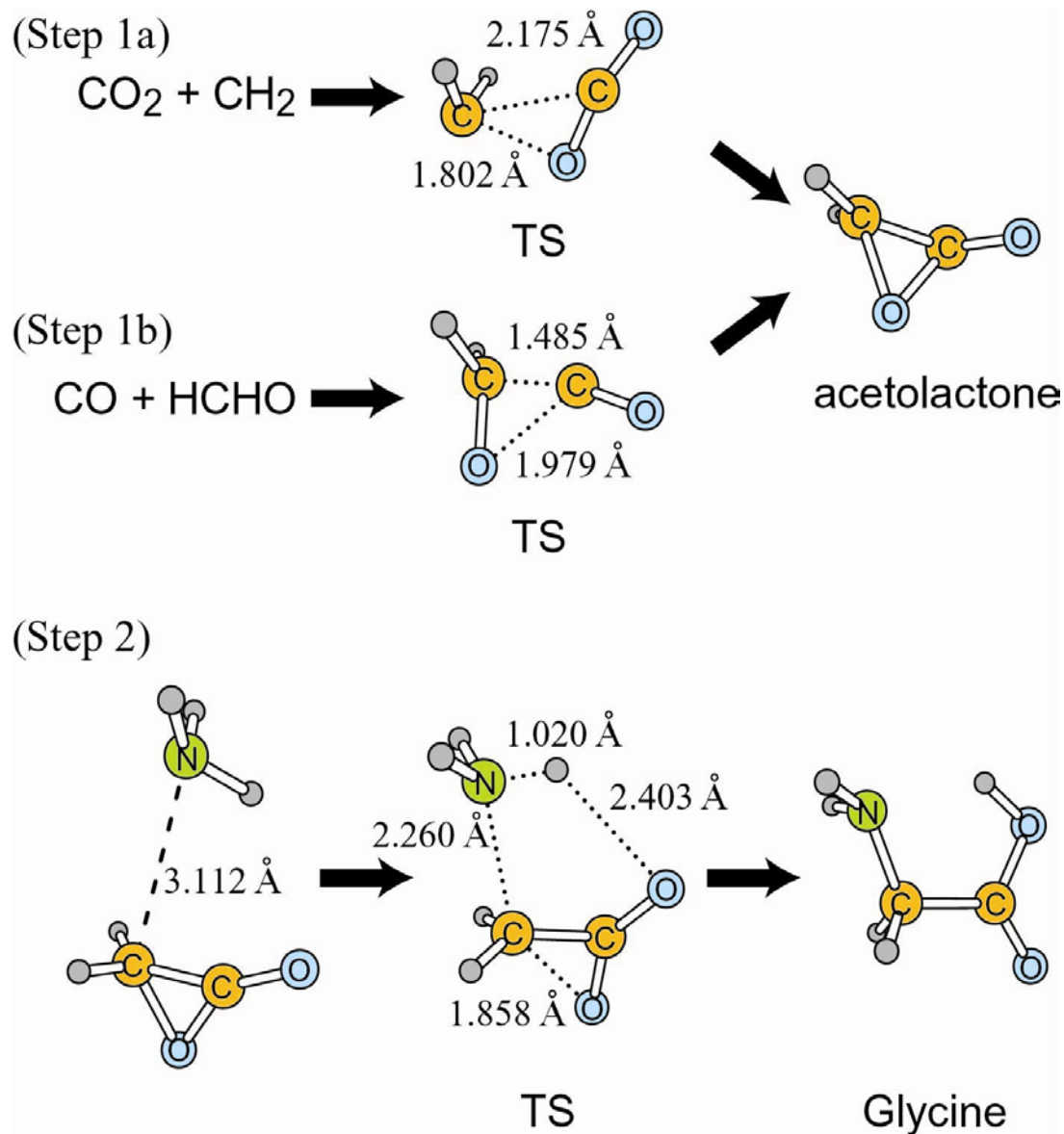
17 EQ and 42 TS were found

9 EQ and 33 TS were newly found

New synthetic routes of
Amino acids
from simple molecules

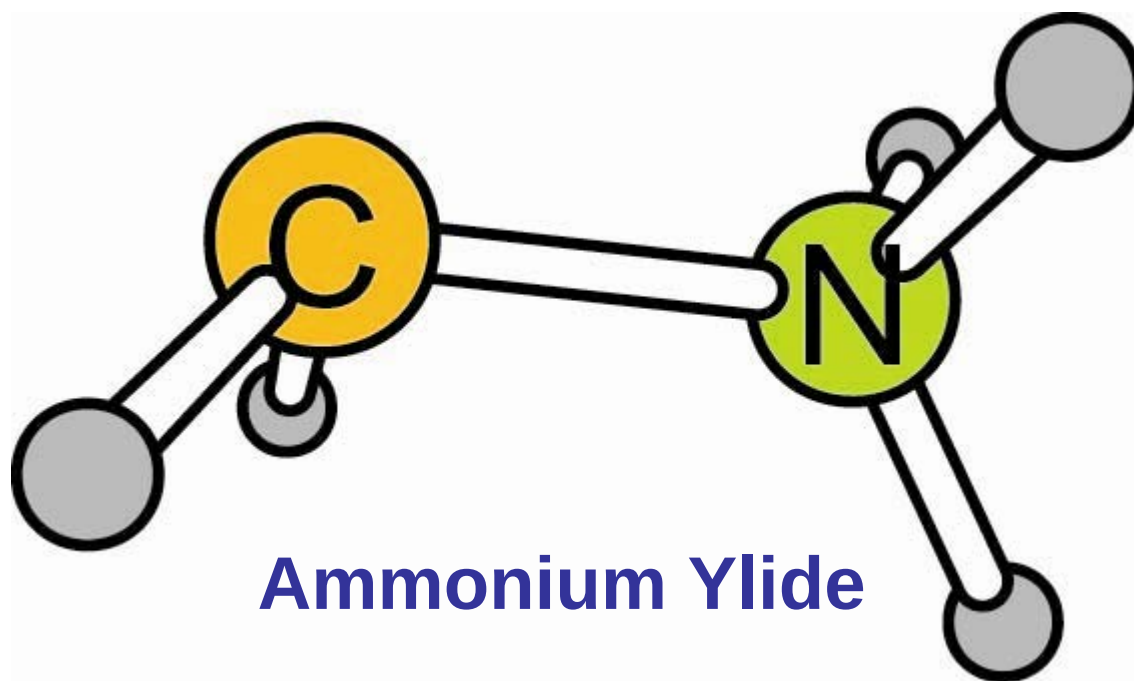


Glycine Synthesis via α -lactone

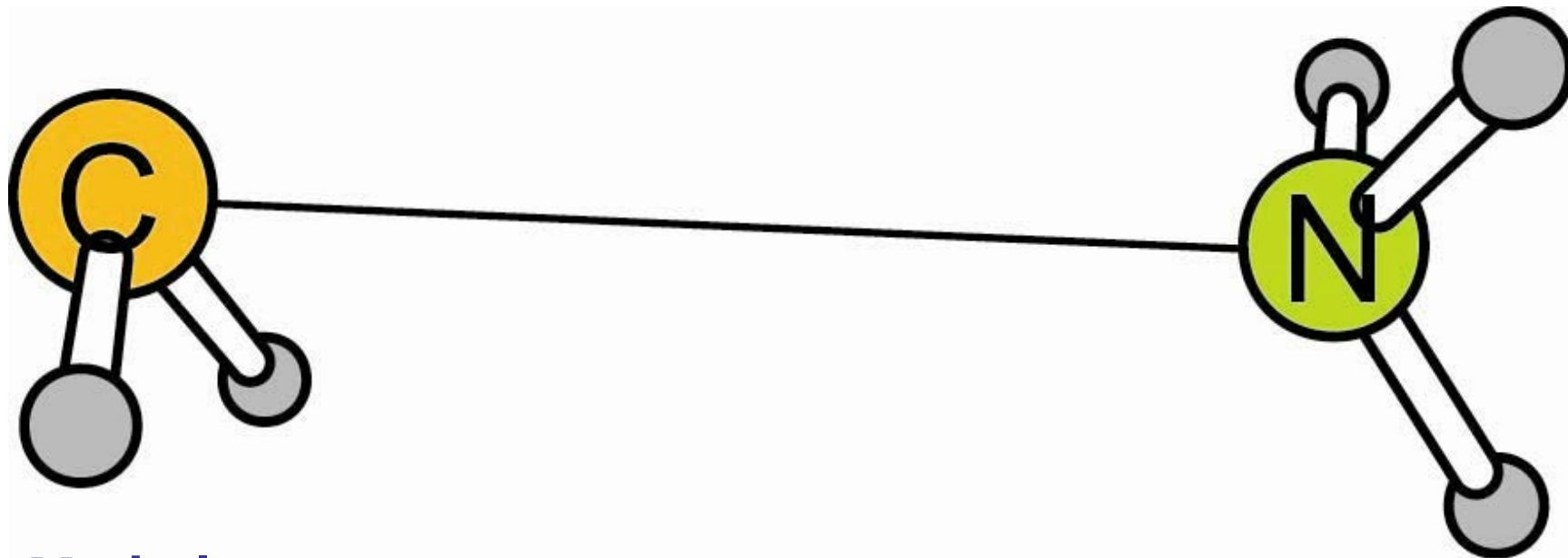


S.Maeda and K.Ohno,
Chem. Lett. 33, 1372 (2004).

Glycine Synthesis via Ylide from CH_2 and NH_3

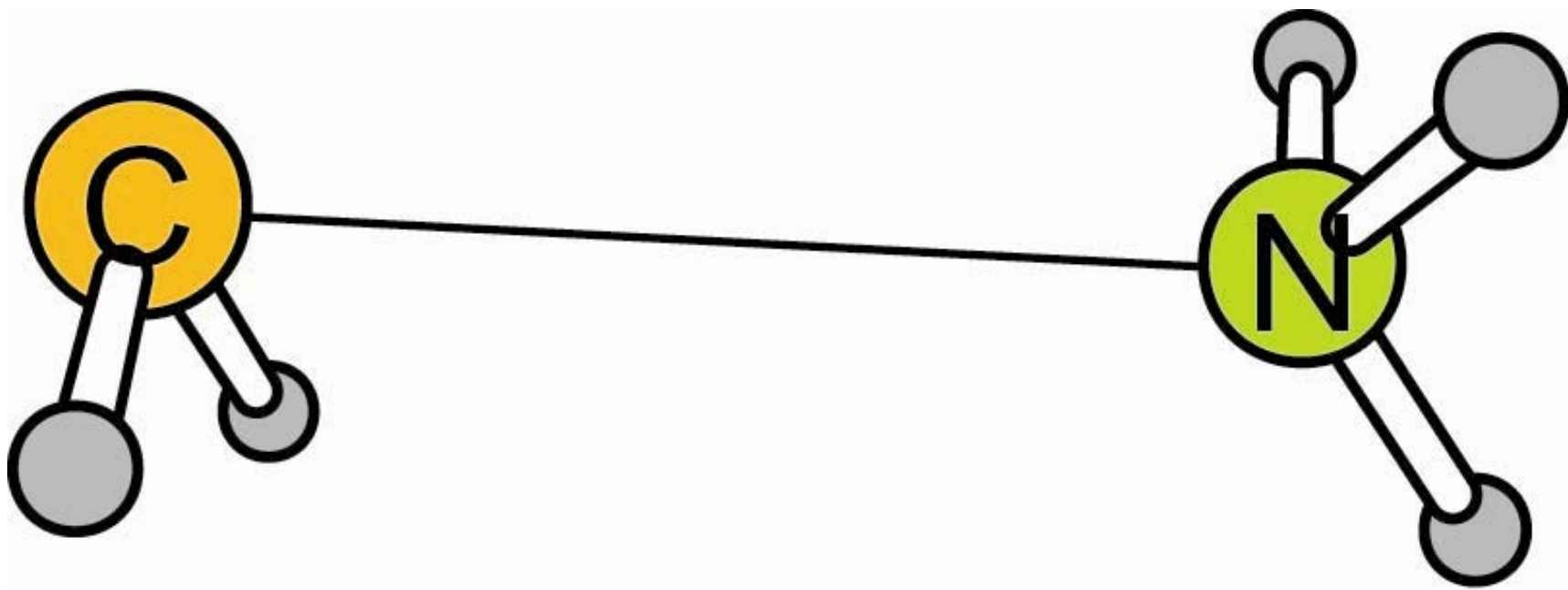


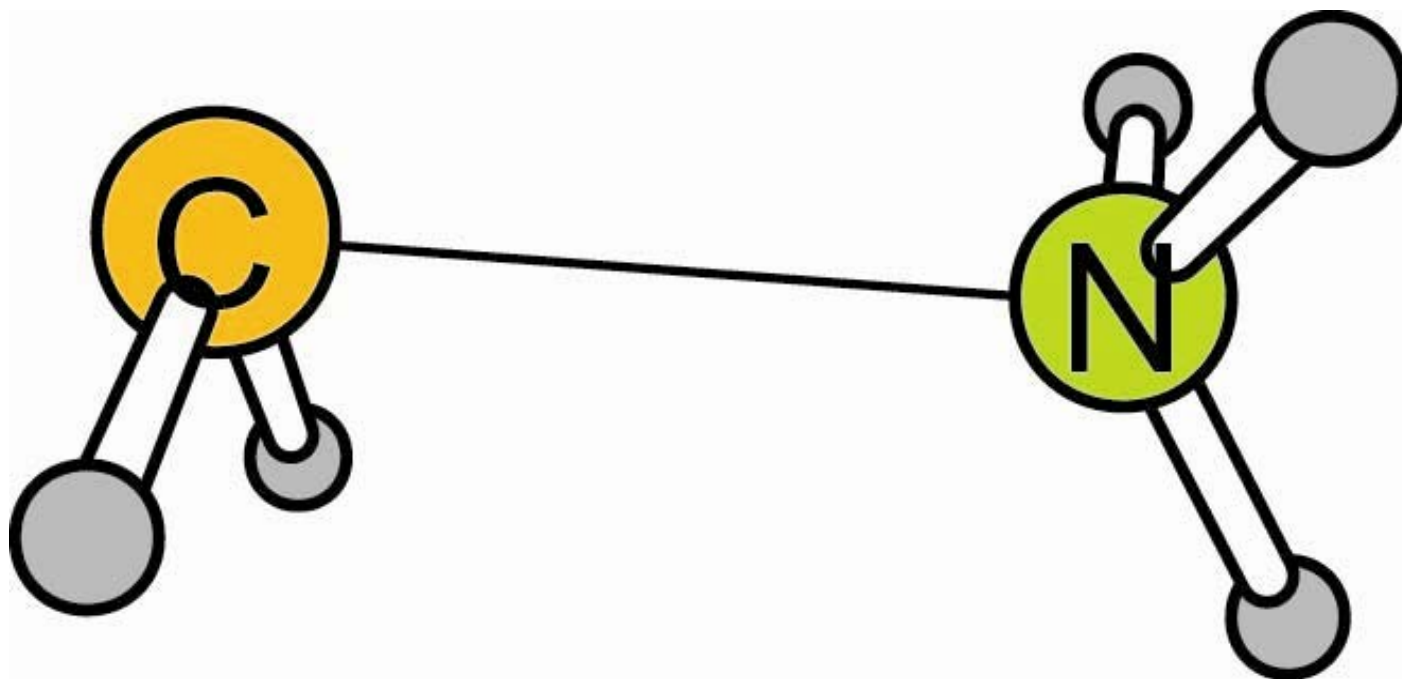
S.Maeda and K.Ohno, Chem.Phys.Lett. 398, 240 (2004).

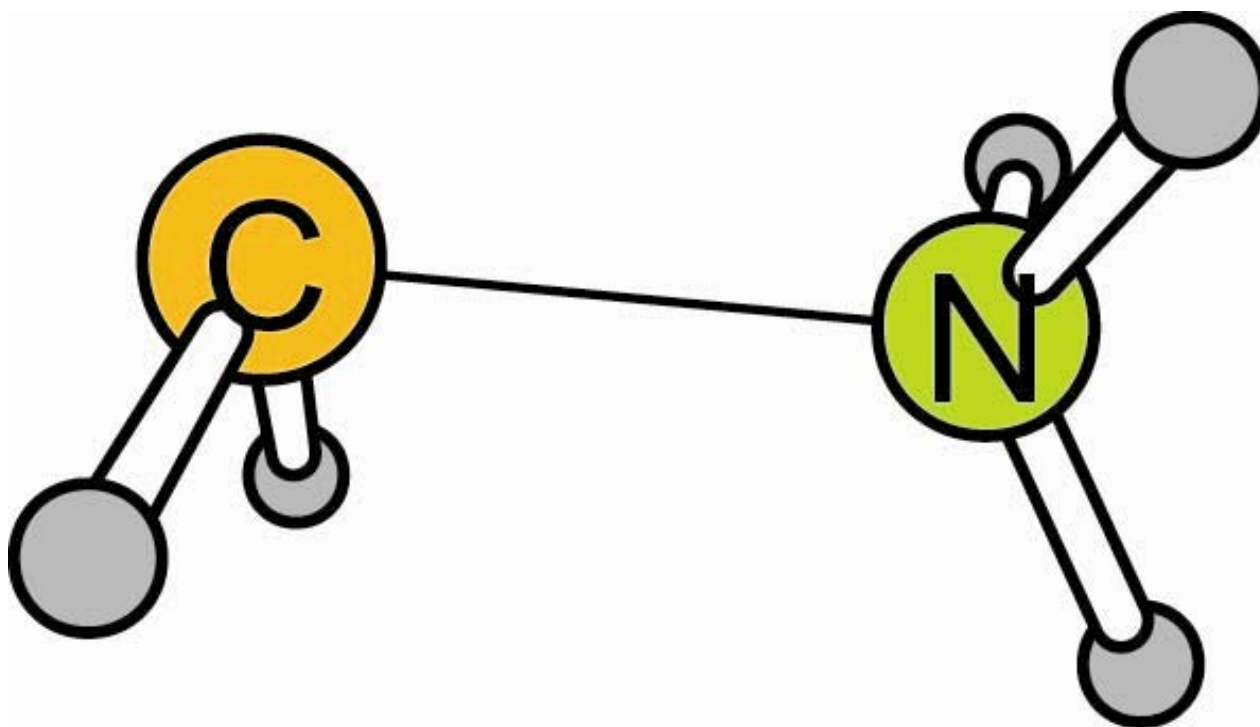


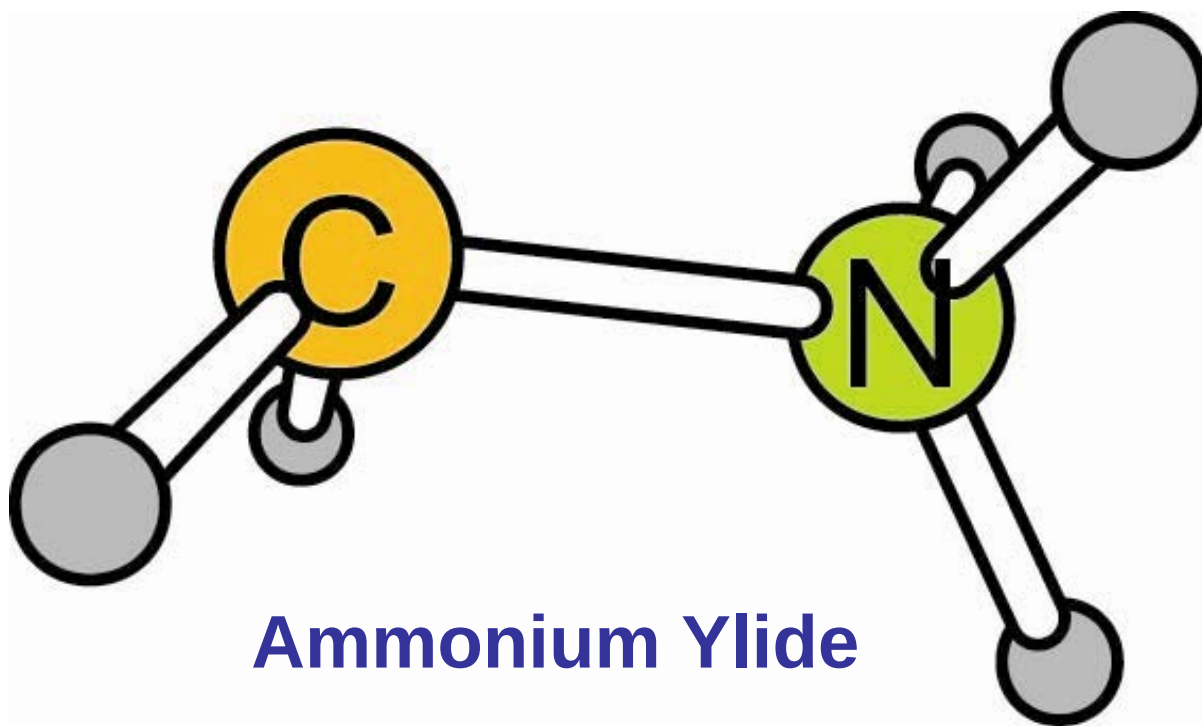
Methylene

Ammonia

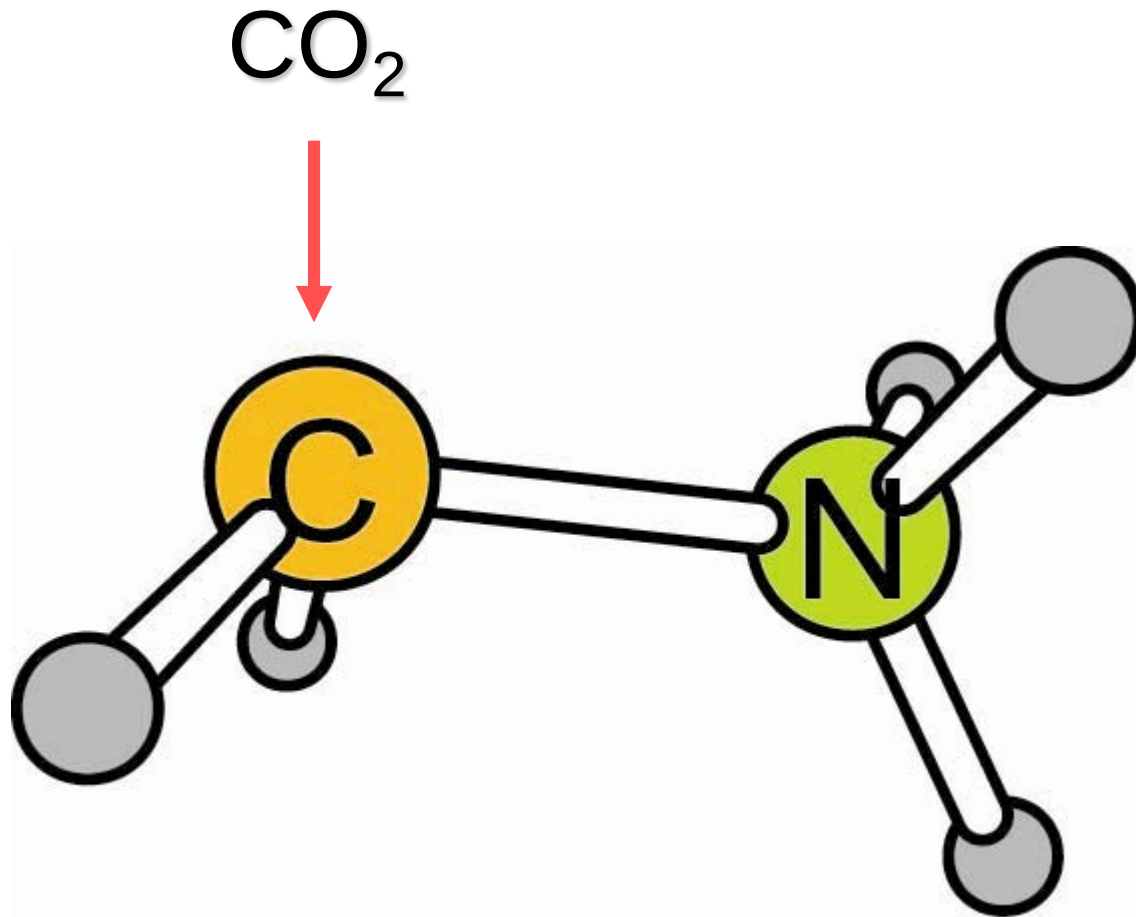




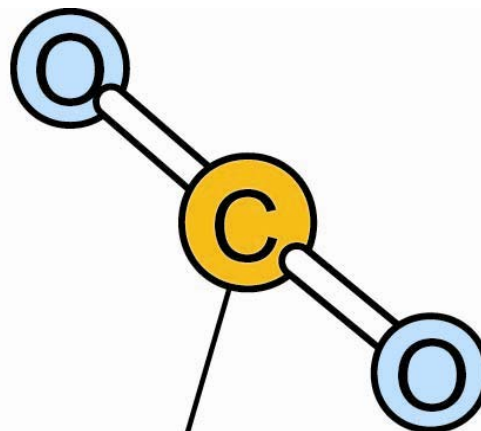




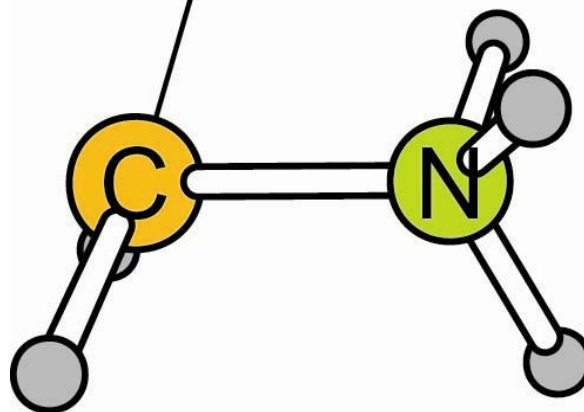
Glycine Synthesis via Carboxylation of Ammonium Ylide

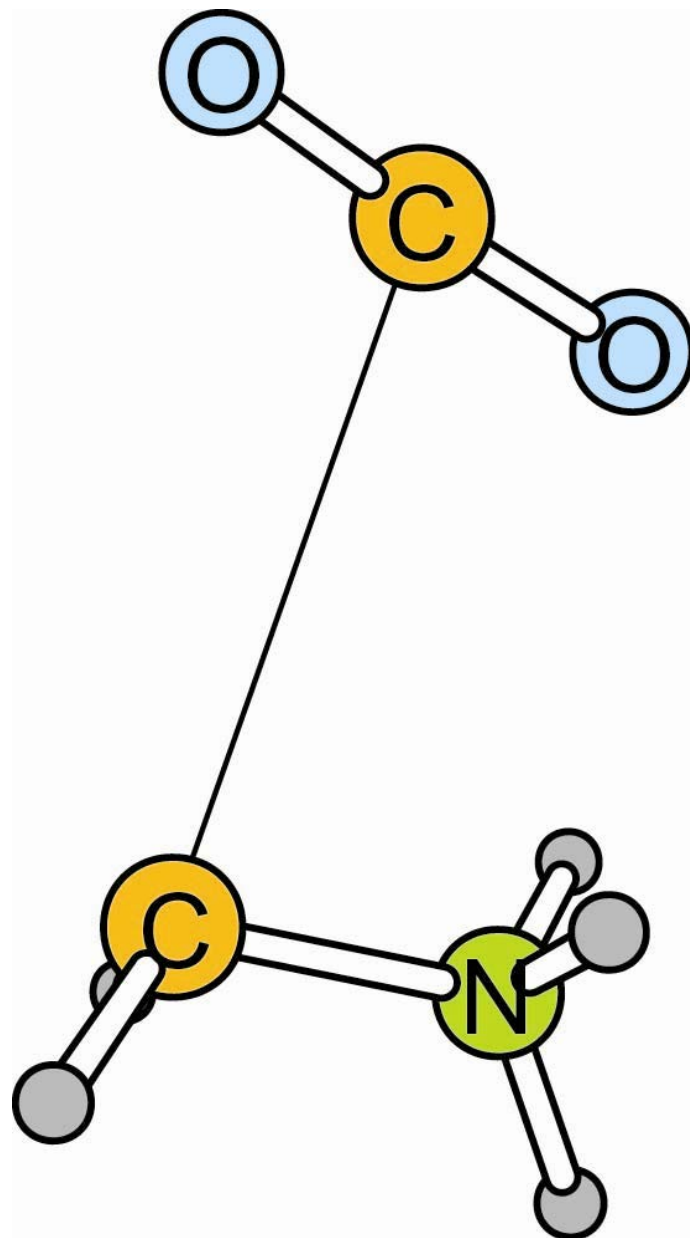


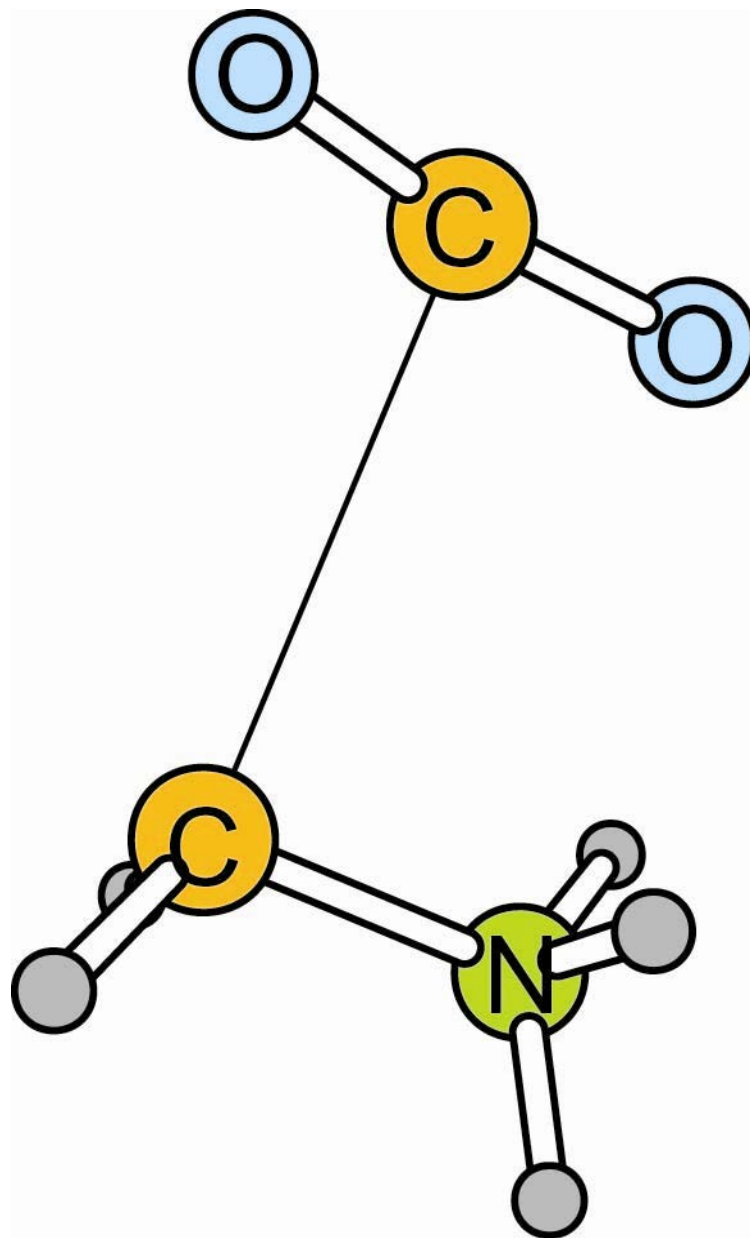
Carbon Dioxide

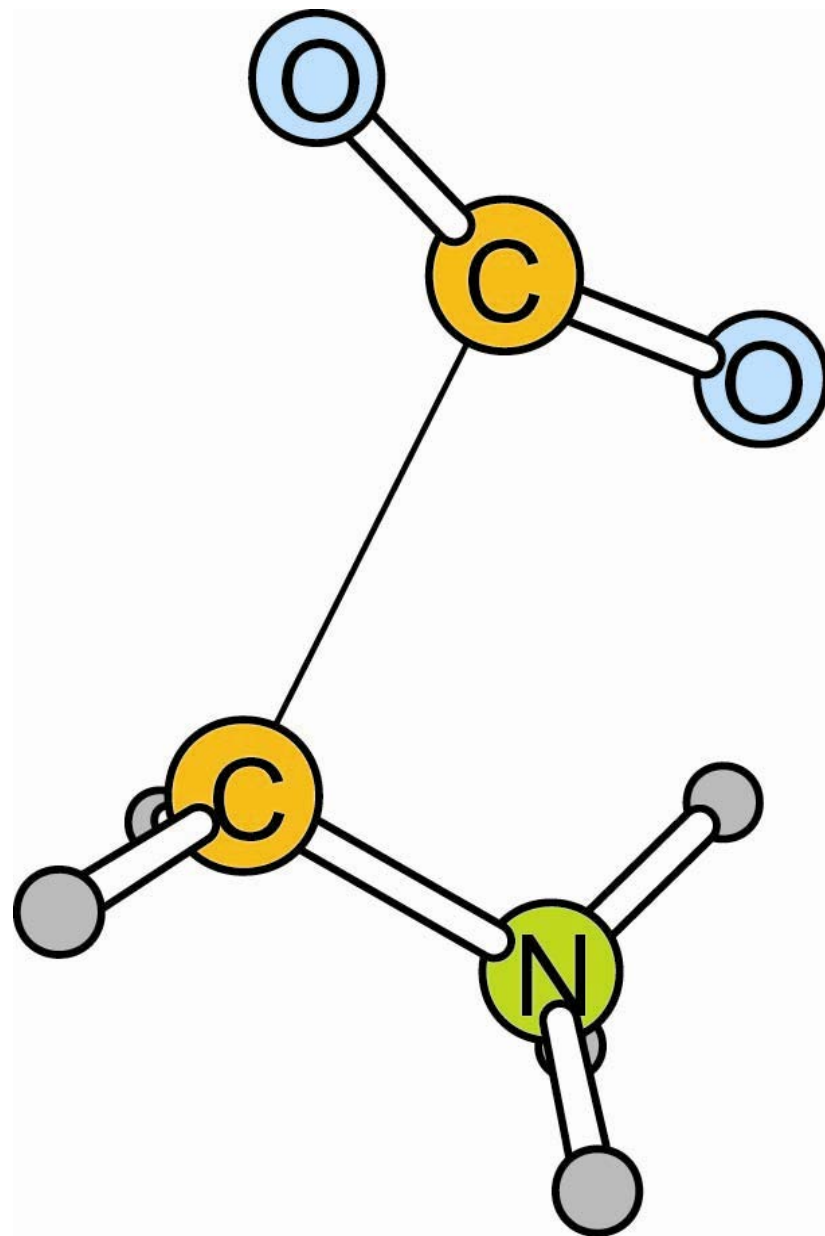


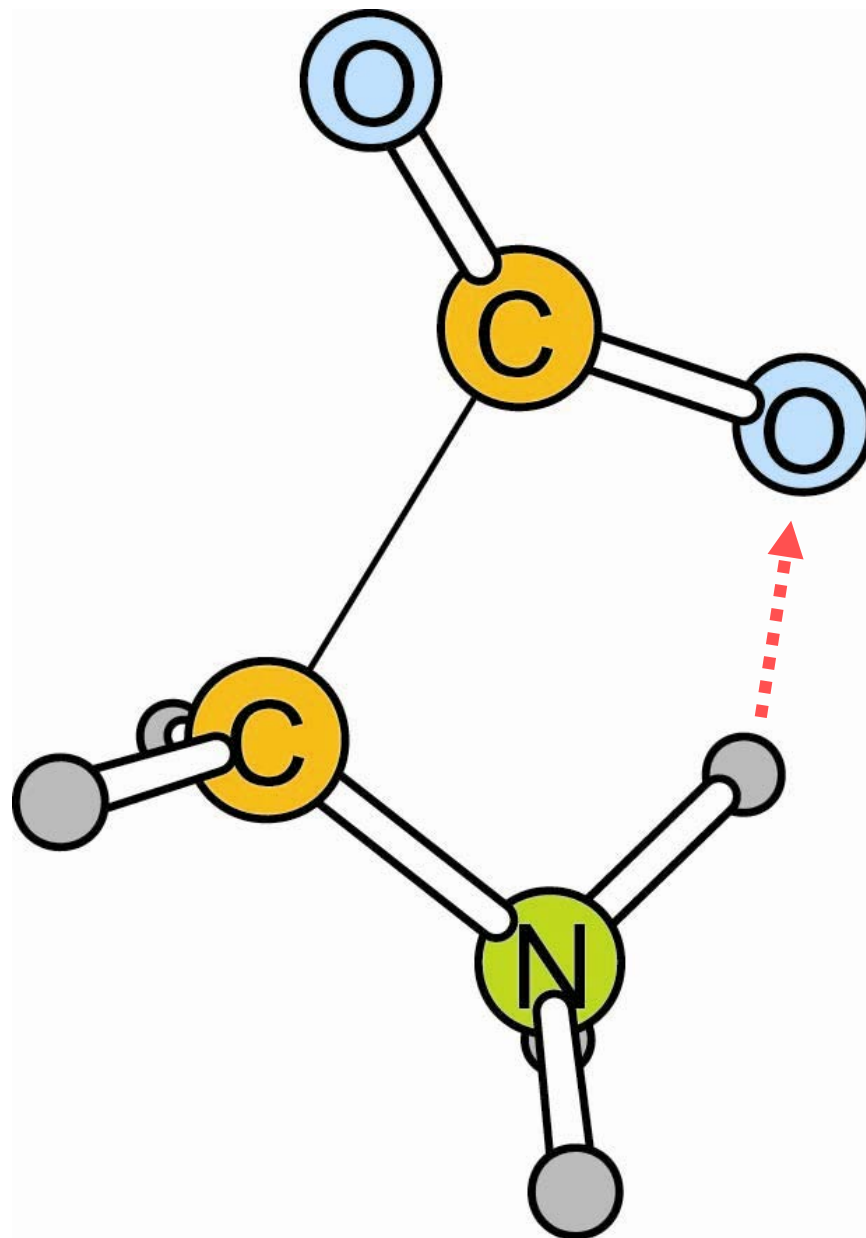
Ammonium Ylide

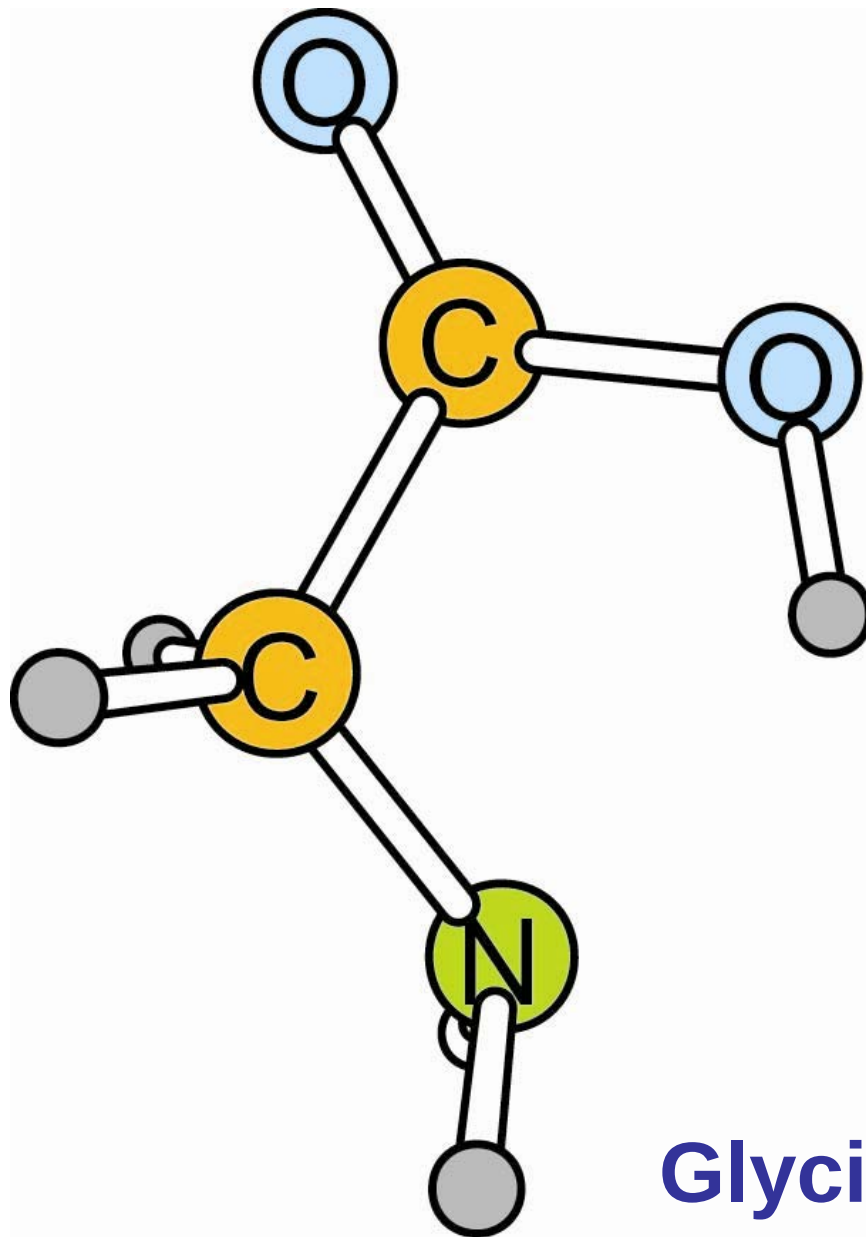




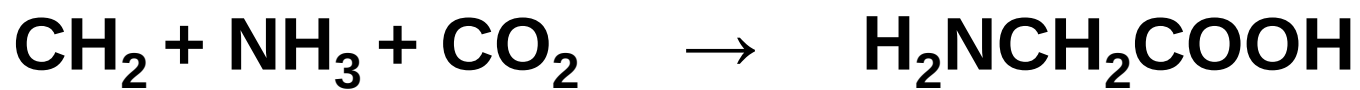




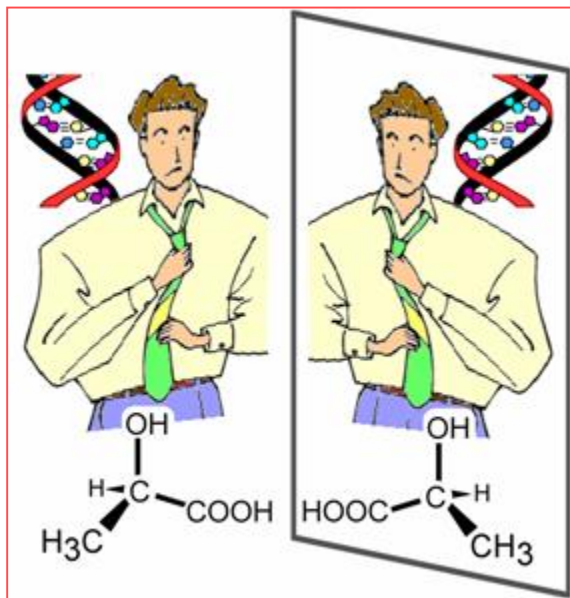
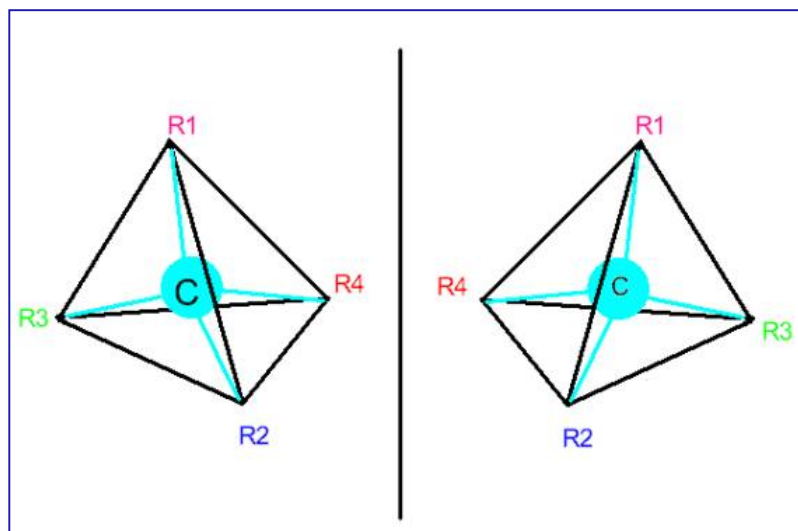




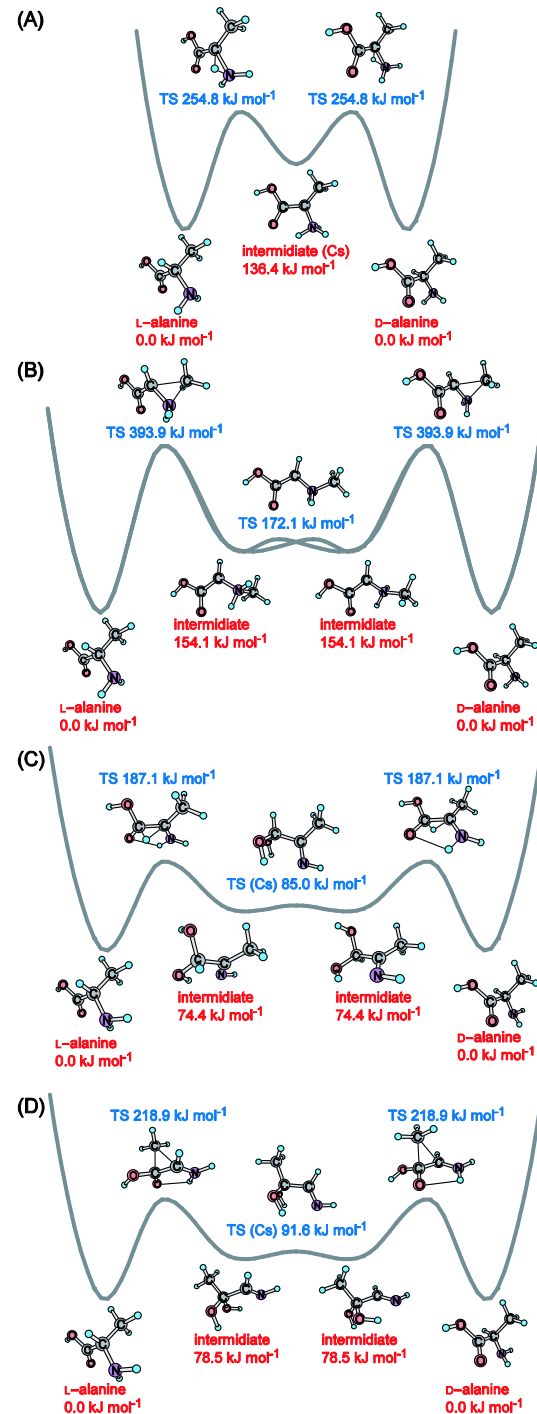
Glycine



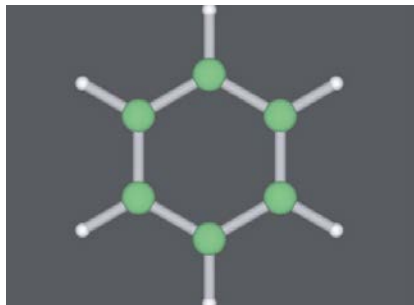
光学異性体相互変換反応の探索



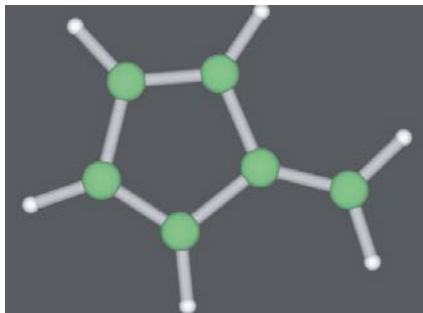
アラニン
H
CH₃
NH₂
COOH



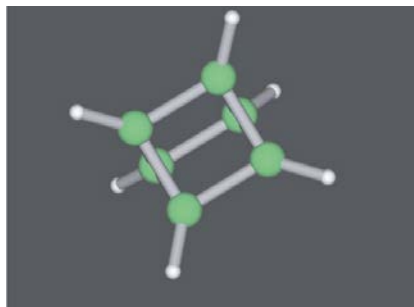
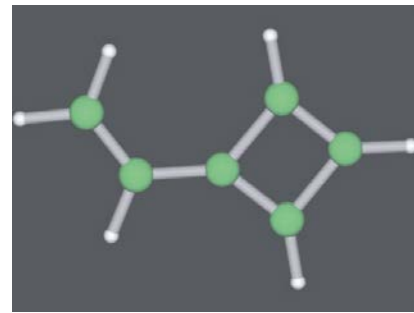
ベンゼン C_6H_6 の異性体



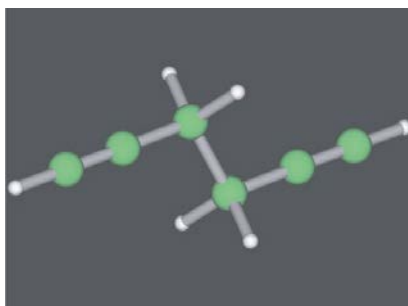
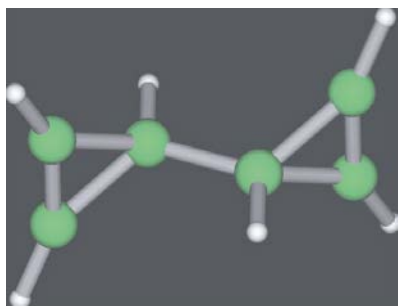
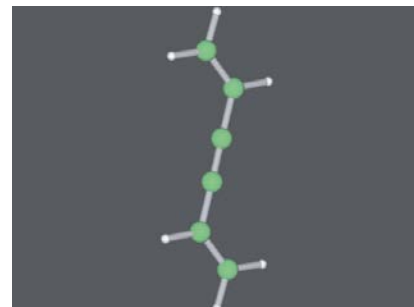
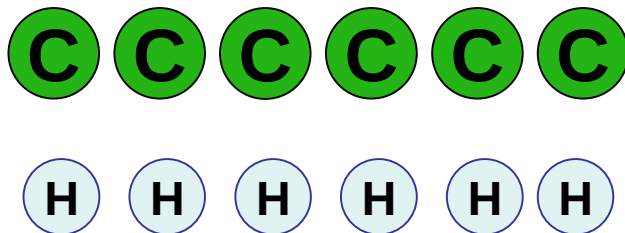
ベンゼン



フルベン



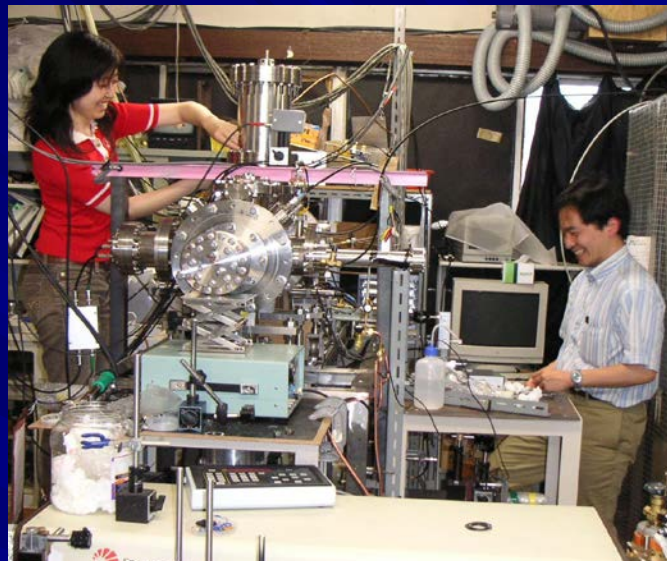
プリズマン



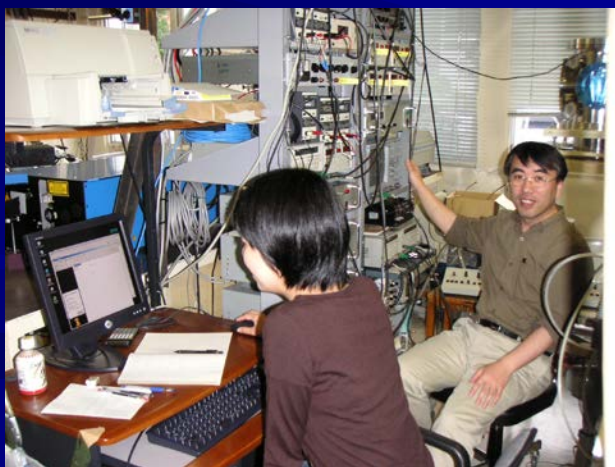
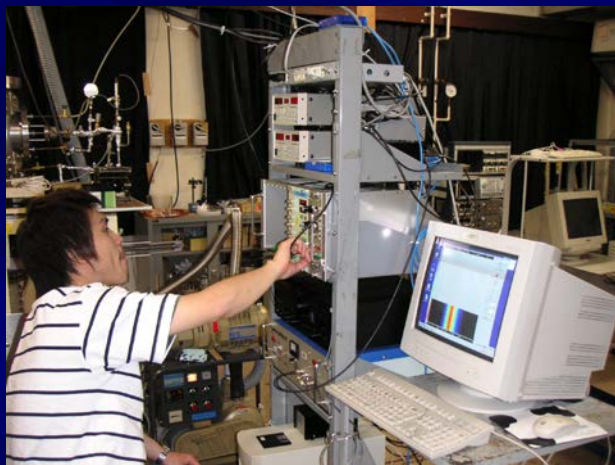
反応経路完全探索法の応用

- 資源を無駄にせず余計なものを作らない、安全・安価な合成方法の開発
 - クリーンなエネルギー源としての「水素」の安価・安全な生産方法の開発
- 尿素の合成方法の探索
 - 無機物から触媒なしに作る方法？
- アミノ酸の合成方法の探索
 - 無機物からグリシンを作ることができるか？

理論化学研究室：研究風景(1)



理論化学研究室：研究風景(2)





東北大学





化学の世界の地図作り

東北大学院 理学研究科 化学専攻 大野 公一

2006年 7月 31日