



TOHOKU  
UNIVERSITY

科学論(11-12)

# 化学結合と化合物の世界

大学院理学研究科 化学専攻 大野 公一

2005年12月21日

2006年 1月11日

あとで、クイズが出ます。

できるだけ、メモしておくことを、  
オススメします。



*Koichi Ohno*

*Graduate School of Science,  
Tohoku University, JAPAN*

## 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	アメリカ大陸発見
1498 バスコ・ダ・ガマ	インド航路発見
1497 セバスチャン・カボット	北アメリカ探検
1499 アメリゴ・ヴィスプッチ	南アメリカ探検
1513 バルボア	パナマ地峡横断
1519 マゼラン	世界一周に出発

# 伊能忠敬と地図



## 化学の 基本問題

物質は何から  
できているか？

元素・原子から  
何ができるか？

# 化学反応経路の完全探索

$H\Psi = E\Psi$  を解いて、化学反応経路を、  
自動的・系統的にコンピュータで調べ尽くす、  
世界初のアルゴリズム・プログラムを開発！

- 化学反応世界地図の作成
- 新化合物・新反応の設計
- 省資源・省エネ 化学反応の設計
- 触媒作用の解明と新触媒の開発

$$H\Psi = E\Psi$$

Schrödinger / Heisenberg

Dirac

Heitler / London

Pauling / Mulliken

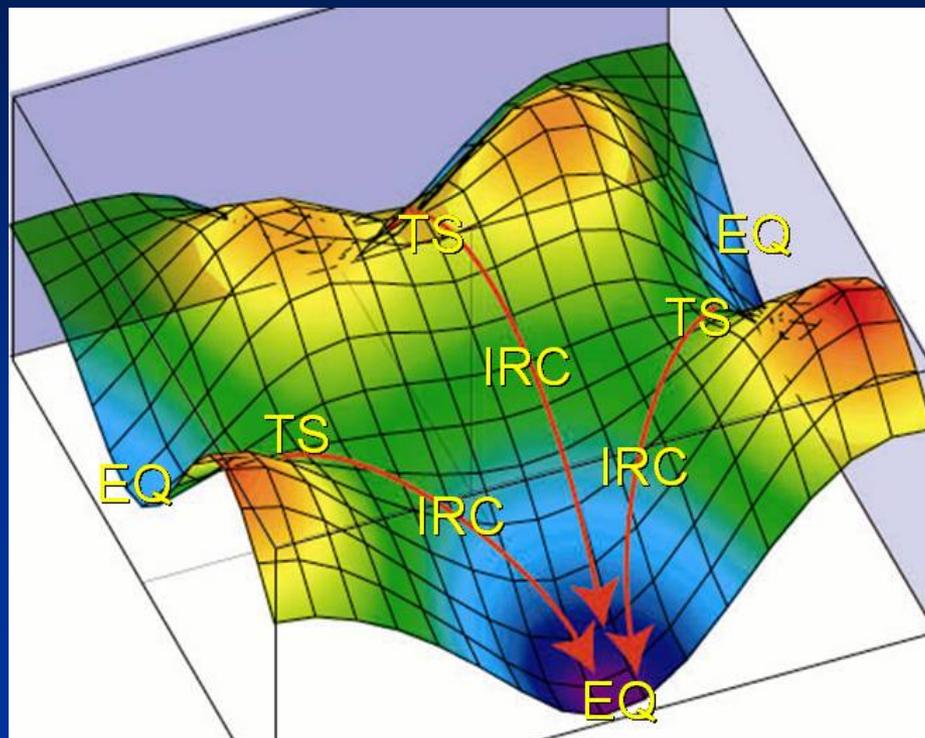
Eyring

Bell / Evans / Polanyi

Woodward / Hoffmann /

Fukui

Pople / Kohn



*There has been no algorithm searching reaction pathways from equilibrium structures (EQ) to transition states (TS) along intrinsic reaction coordinates (IRC).*

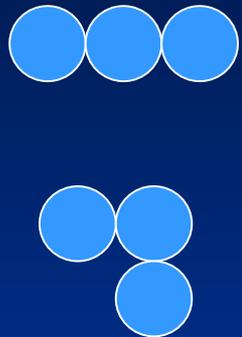
下り



上り



# コンピュータ化学

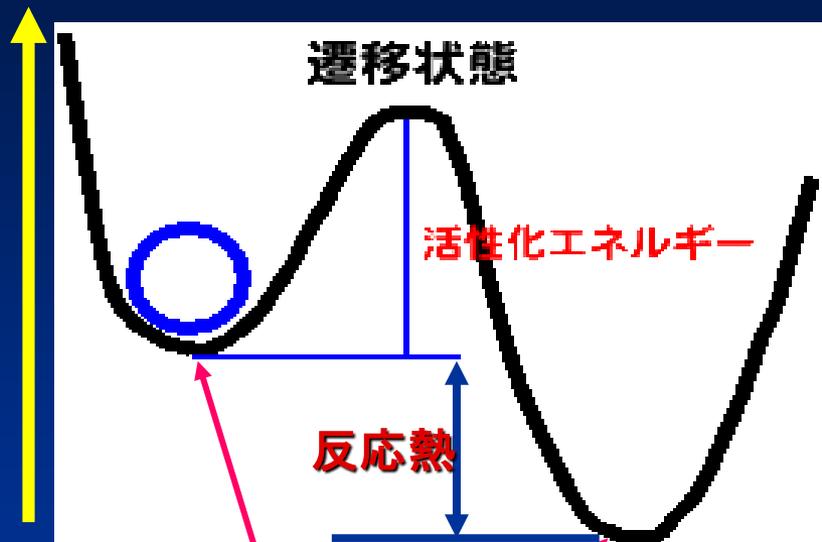


構造



エネルギー

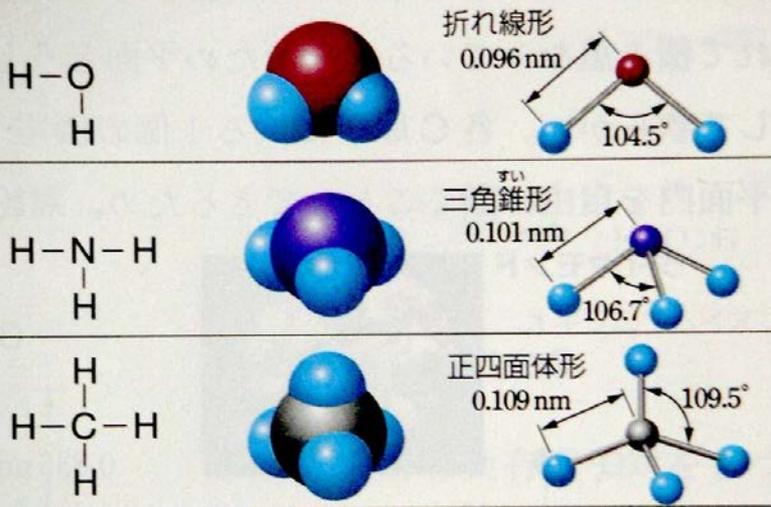
エネルギー



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)

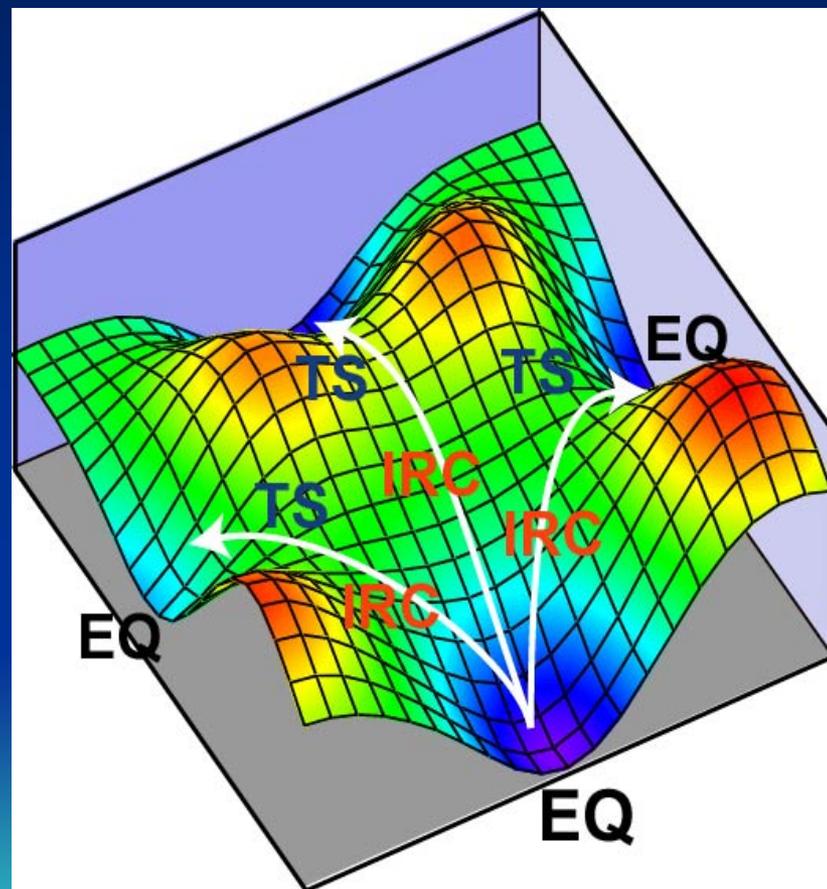


# エネルギー表面上の反応経路の探索

**化合物** : 平衡点 極小点

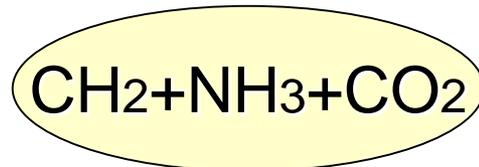
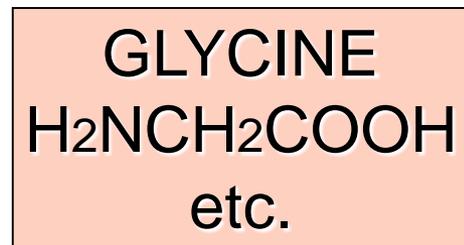
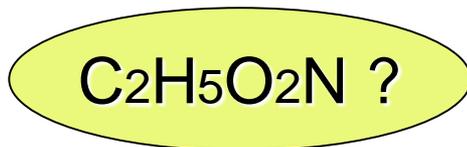
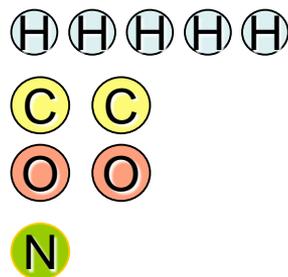
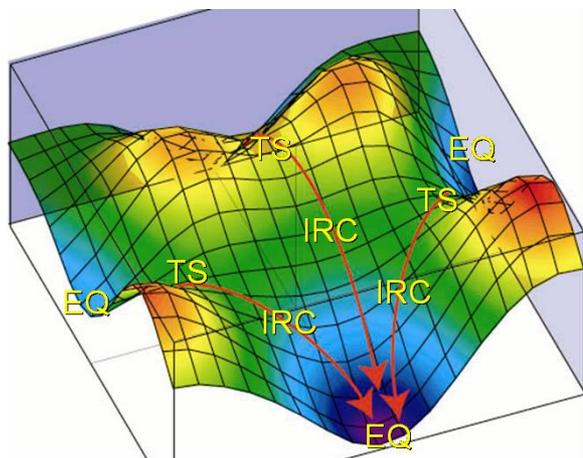
**活性化状態** : 峠 鞍点  
(遷移状態)

**反応経路** : IRC 最低ルート



# 化学の基本問題 :

一定の原子組成(化学式)について、どのような異性体が存在し、どのように相互変換するか? また、どのように解離して他の化学種を生じる(逆にどのように合成される)か。



Daltonの原子説以来、200年を経た今日まで、5原子以上の系について、未解決であったが、最近、**超球面探索法**によって、解決!

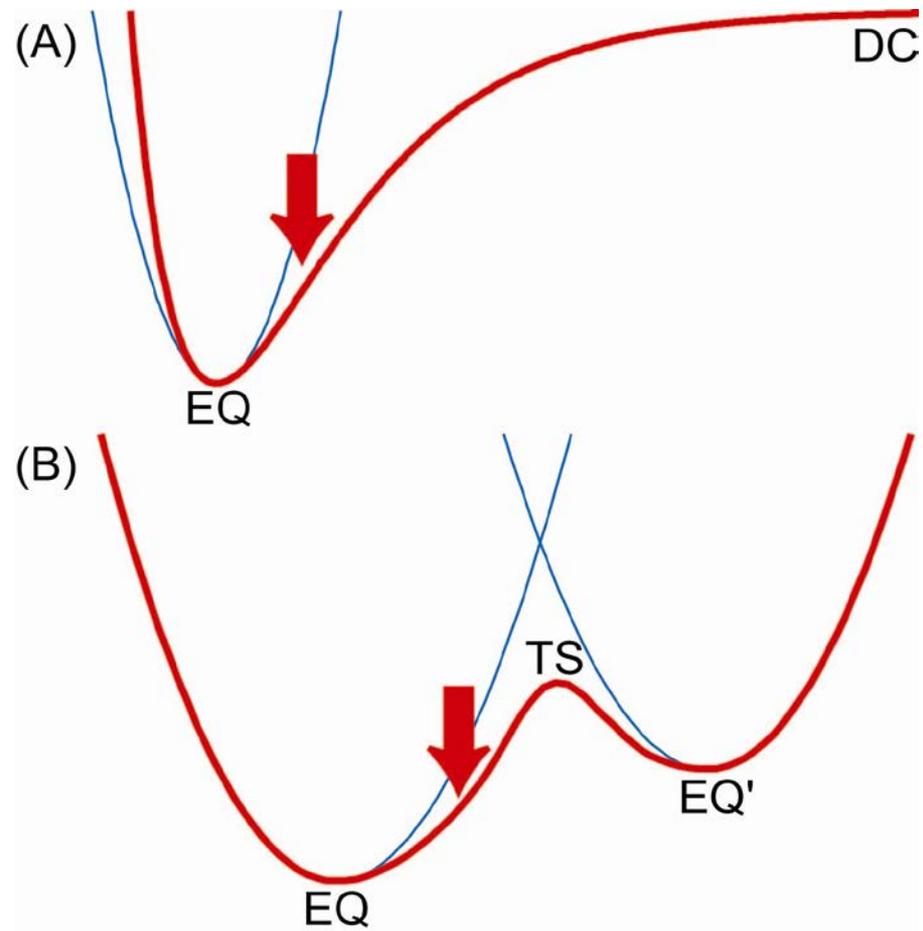
K. Ohno & S. Maeda, Chem. Phys. Lett. 384, 277 (2004).

S. Maeda & K. Ohno, J. Phys. Chem. A 109, 5742 (2005).

# 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* ↓

# 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

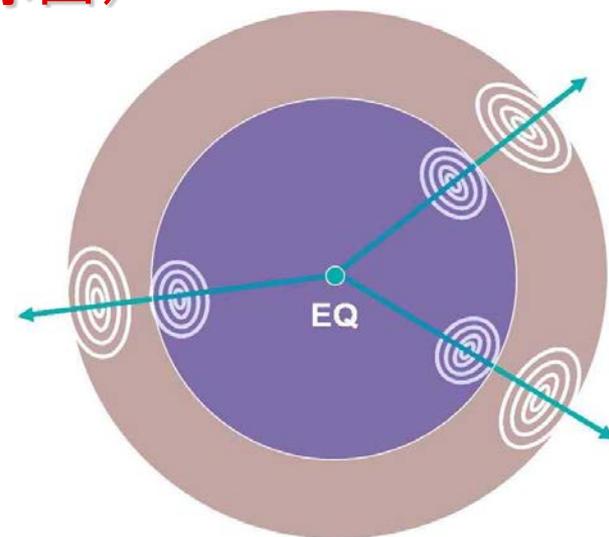
$$q_i = \lambda_i^{1/2} Q_i$$

Harmonicならば、等エネルギー面は球面(超球面)！

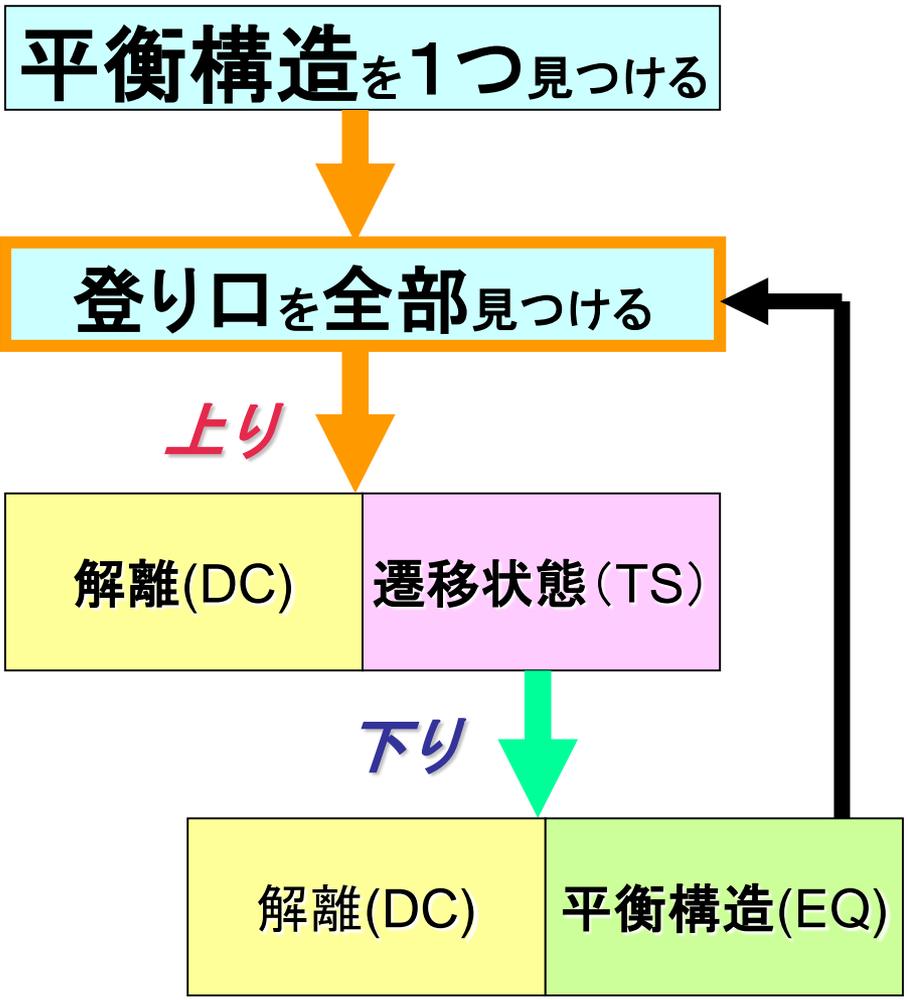
実際のポテンシャルの歪みの探索は  
超球面上の極小点の探索に帰着！

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.

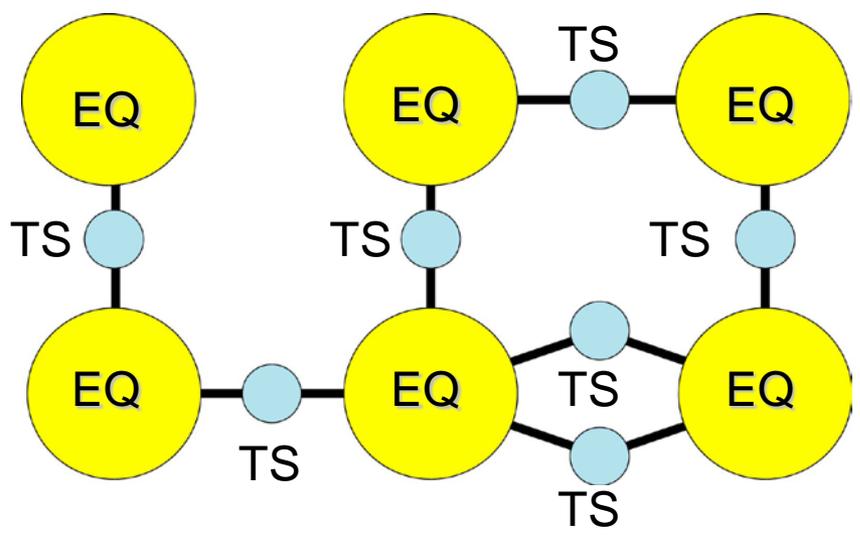


# Global Reaction Route Mapping

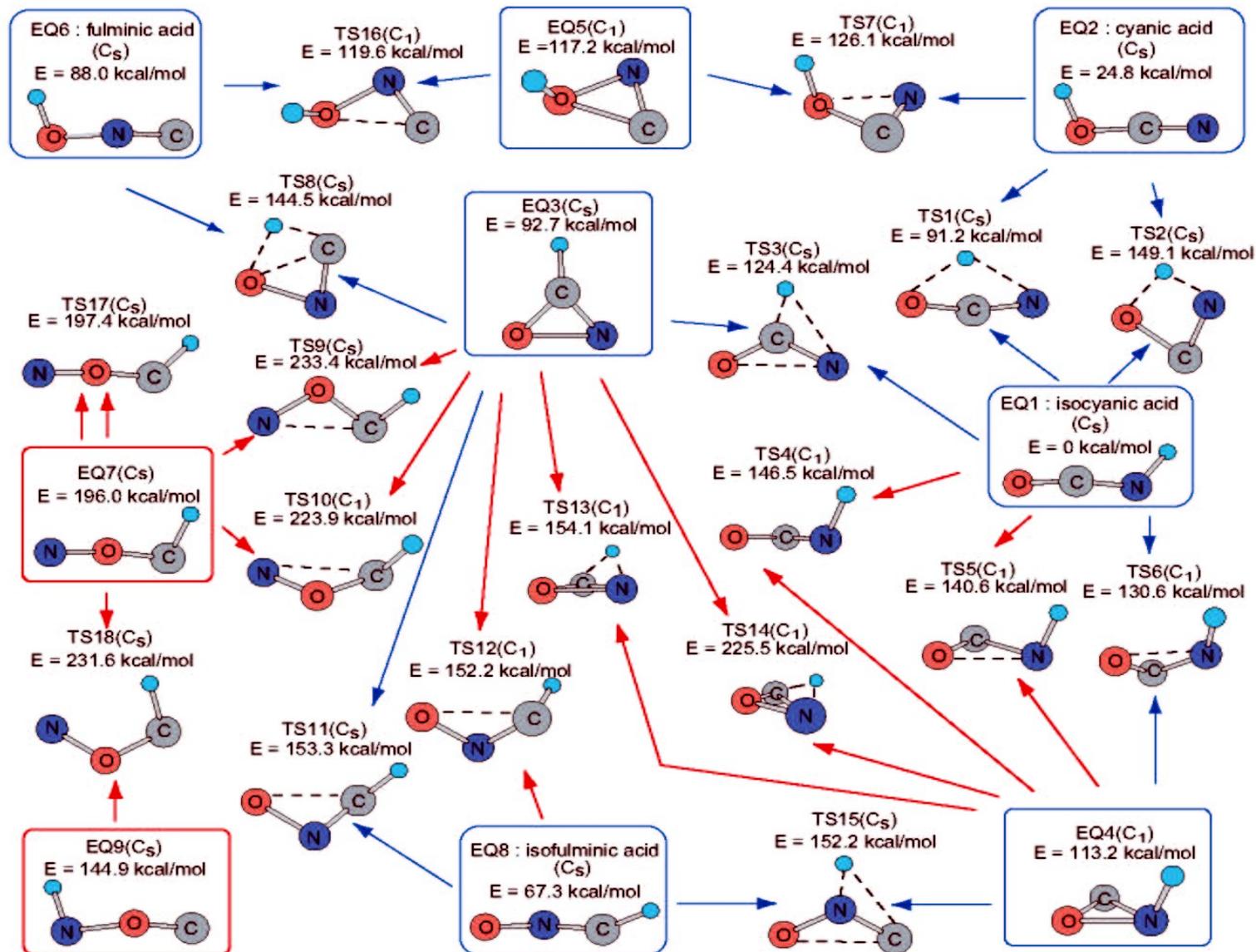


## 登坂方法 : SHS法

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



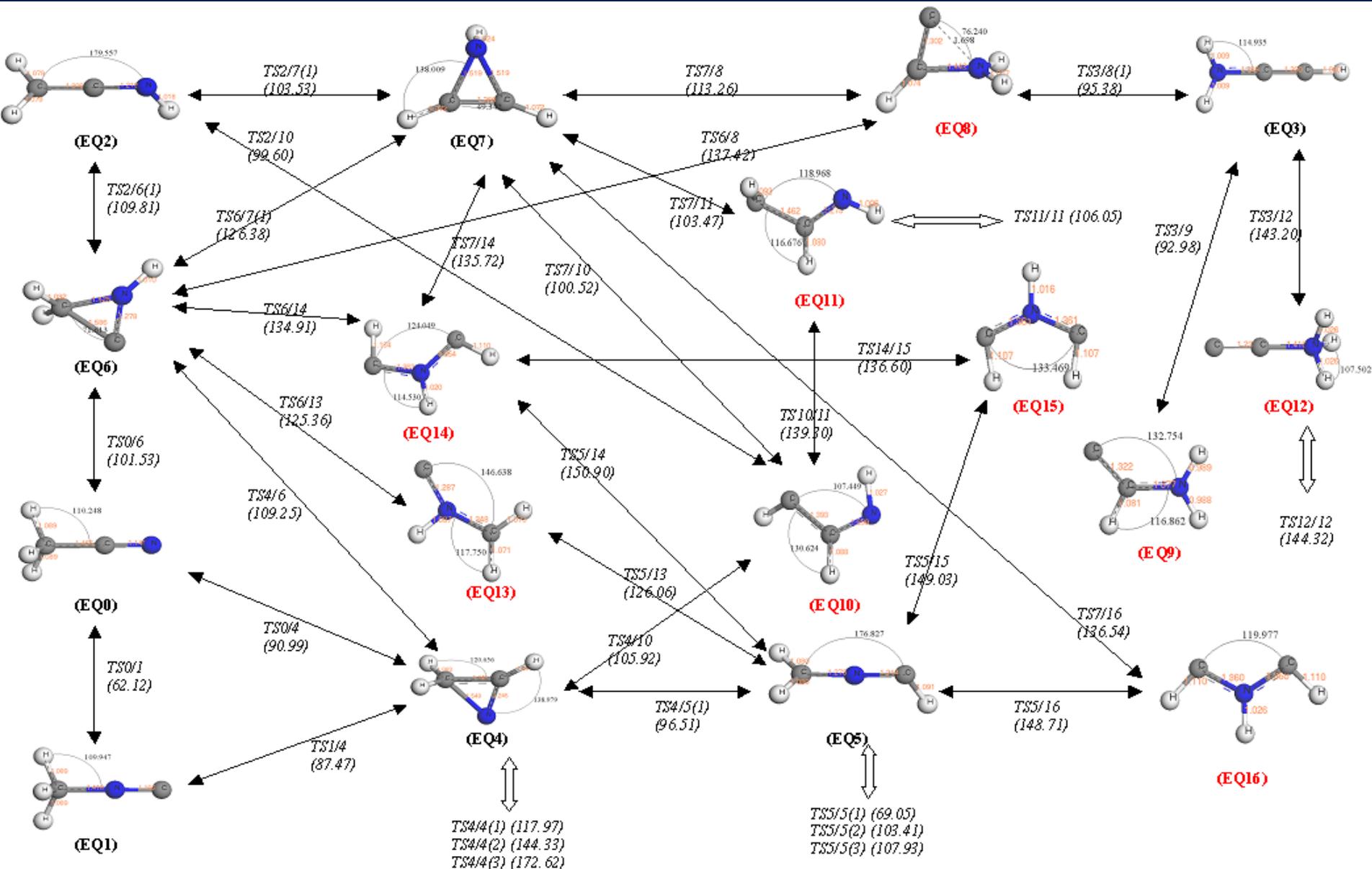
# Global Reaction Map for HNCO



9 EQ and 18 TS were found

2 EQ and 9 TS were newly found

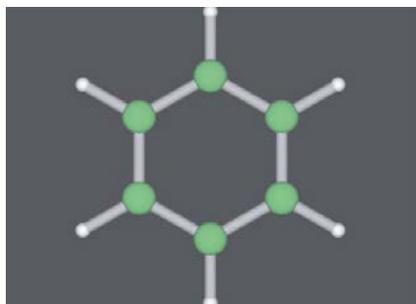
# Global Reaction Map for $\text{CH}_3\text{CN}$



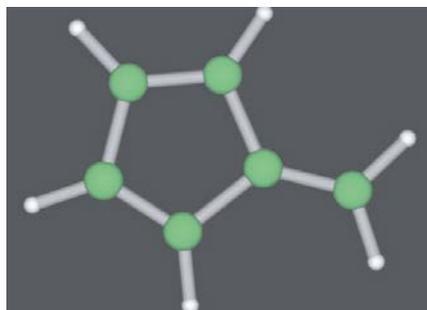
17 EQ and 42 TS were found

9 EQ and 33 TS were newly found

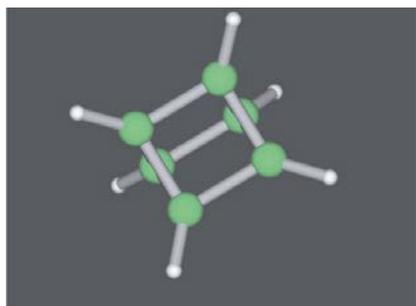
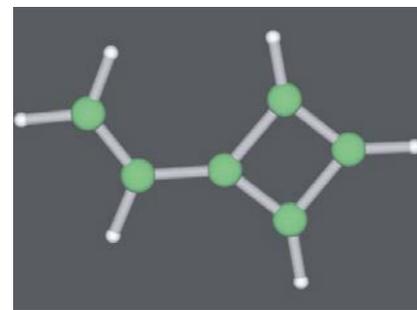
# ベンゼンC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>の異性体



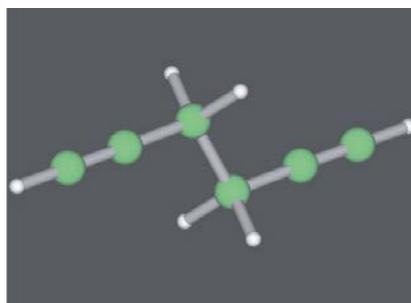
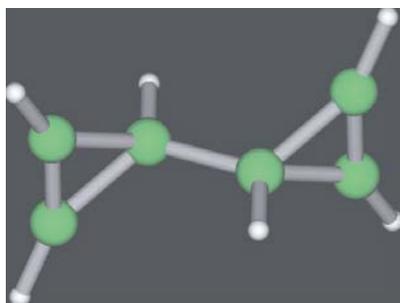
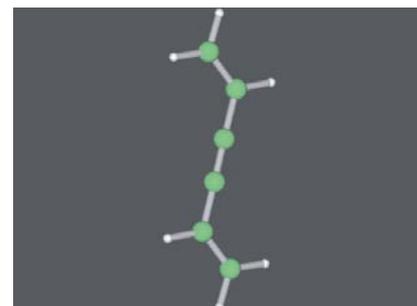
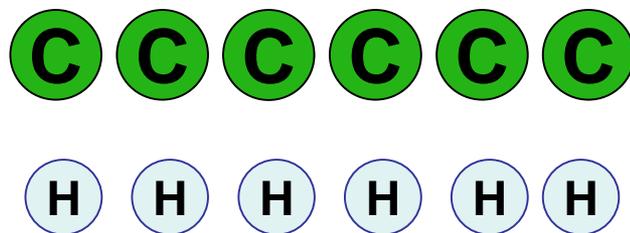
ベンゼン



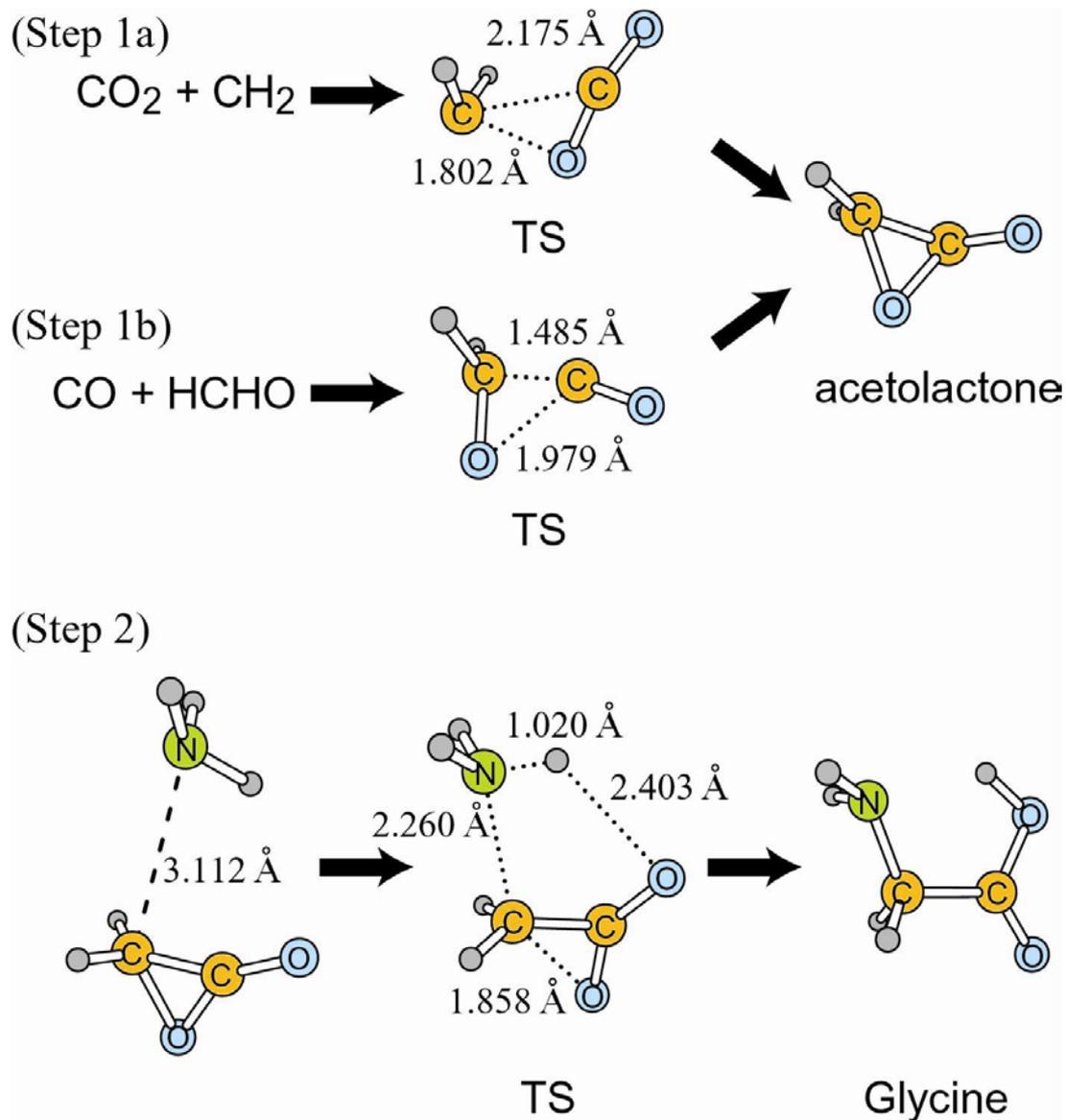
フルベン



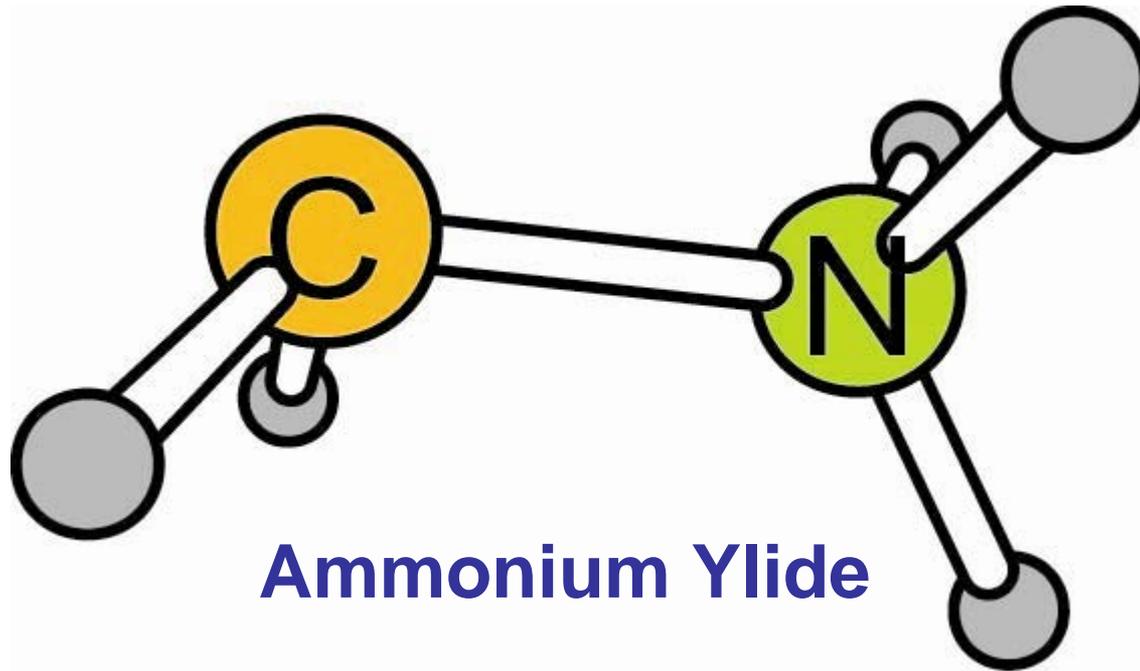
プリズマン

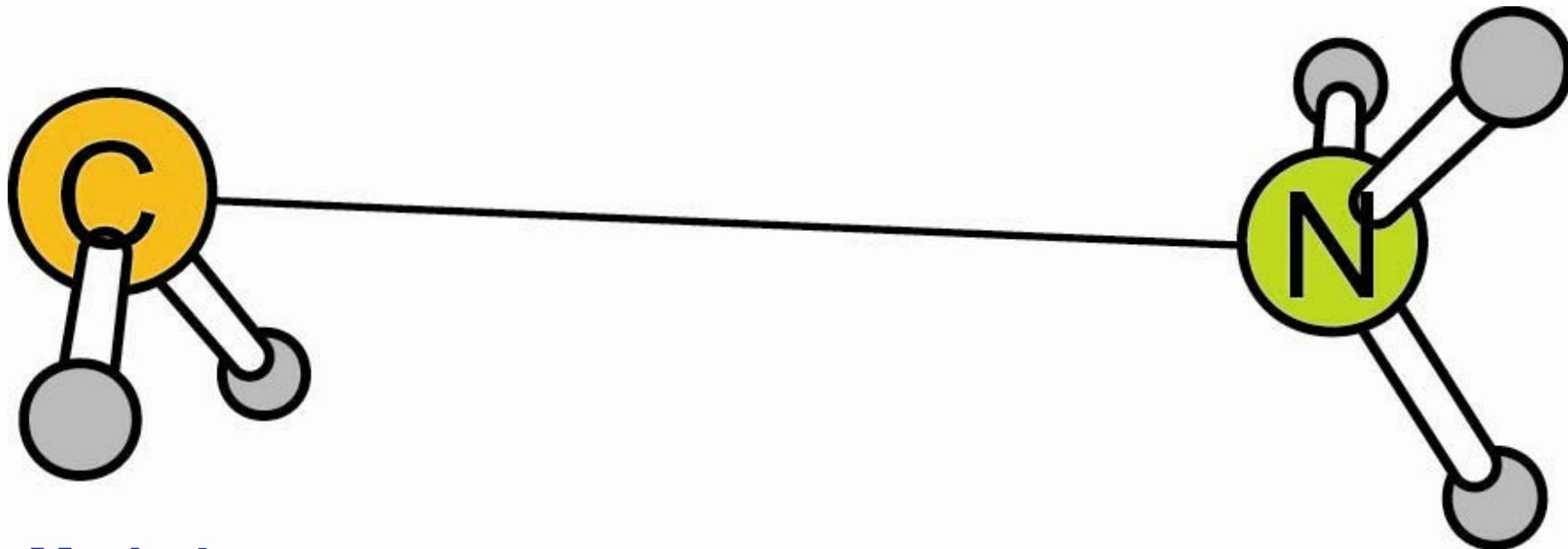


# Glycine Synthesis via $\alpha$ -lactone



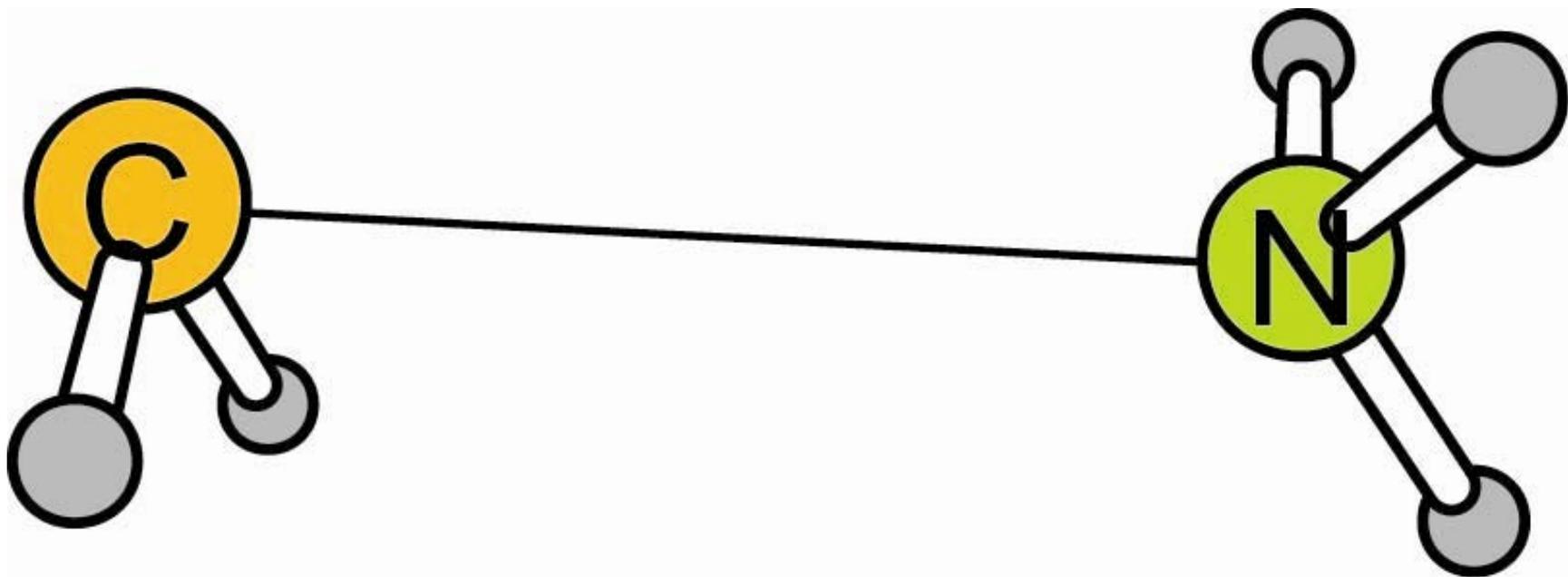
# *Glycine Synthesis via Ylide from $CH_2$ and $NH_3$*

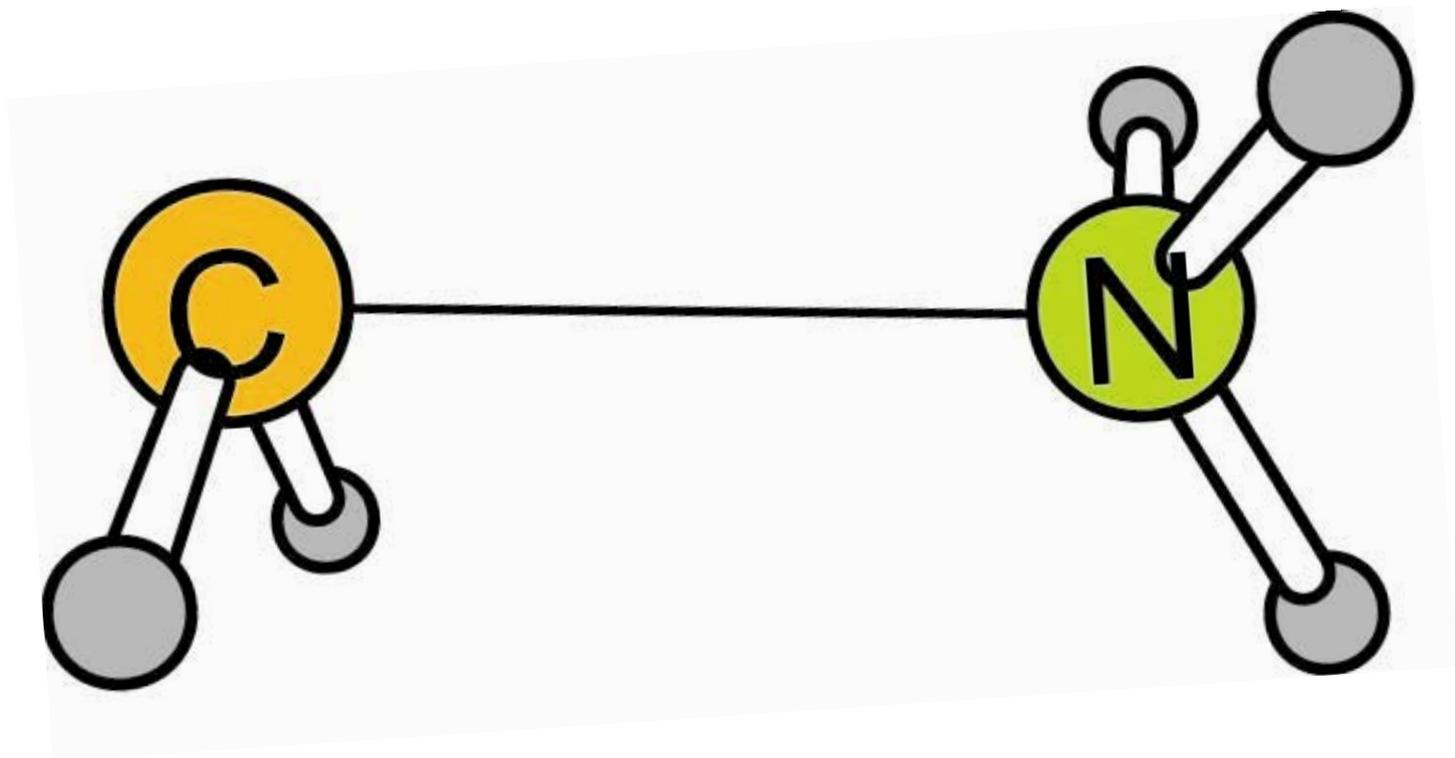


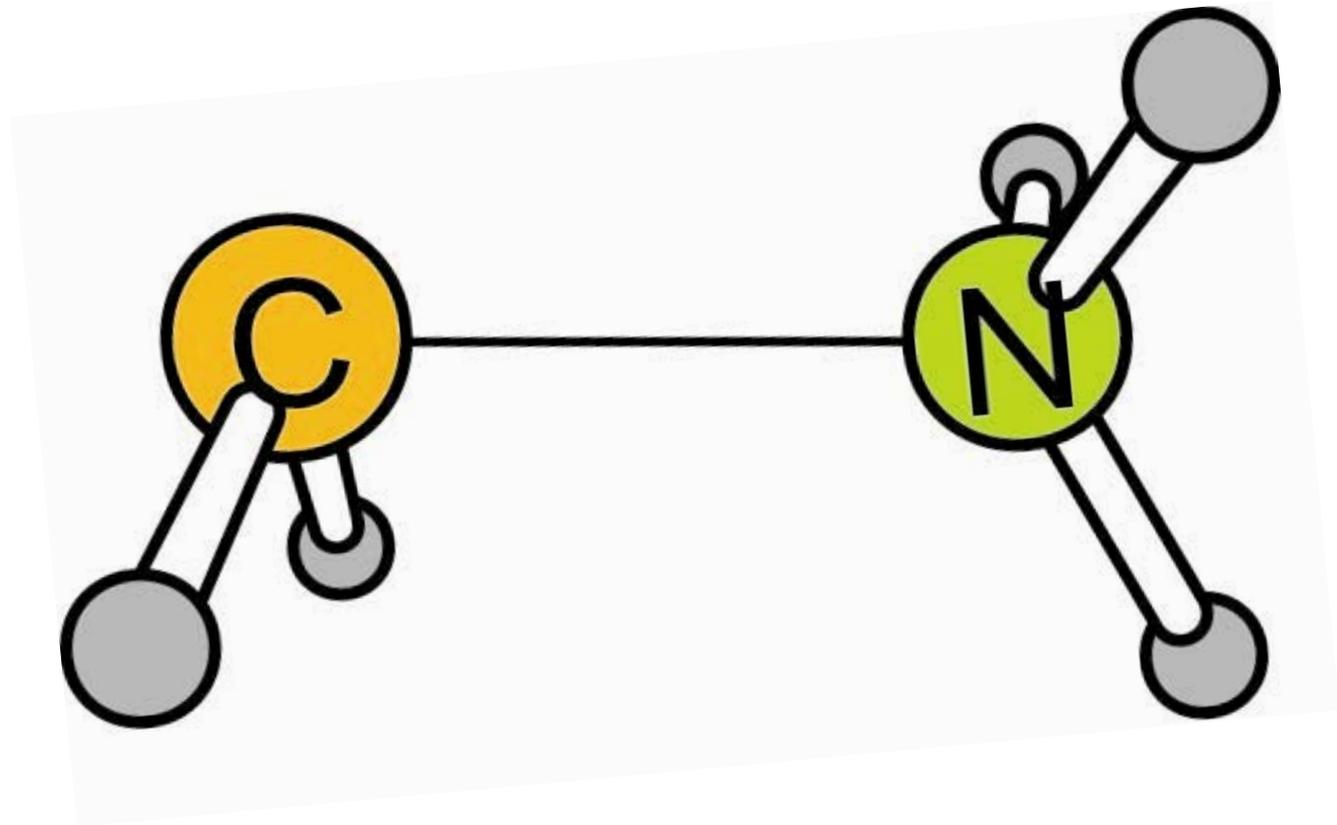


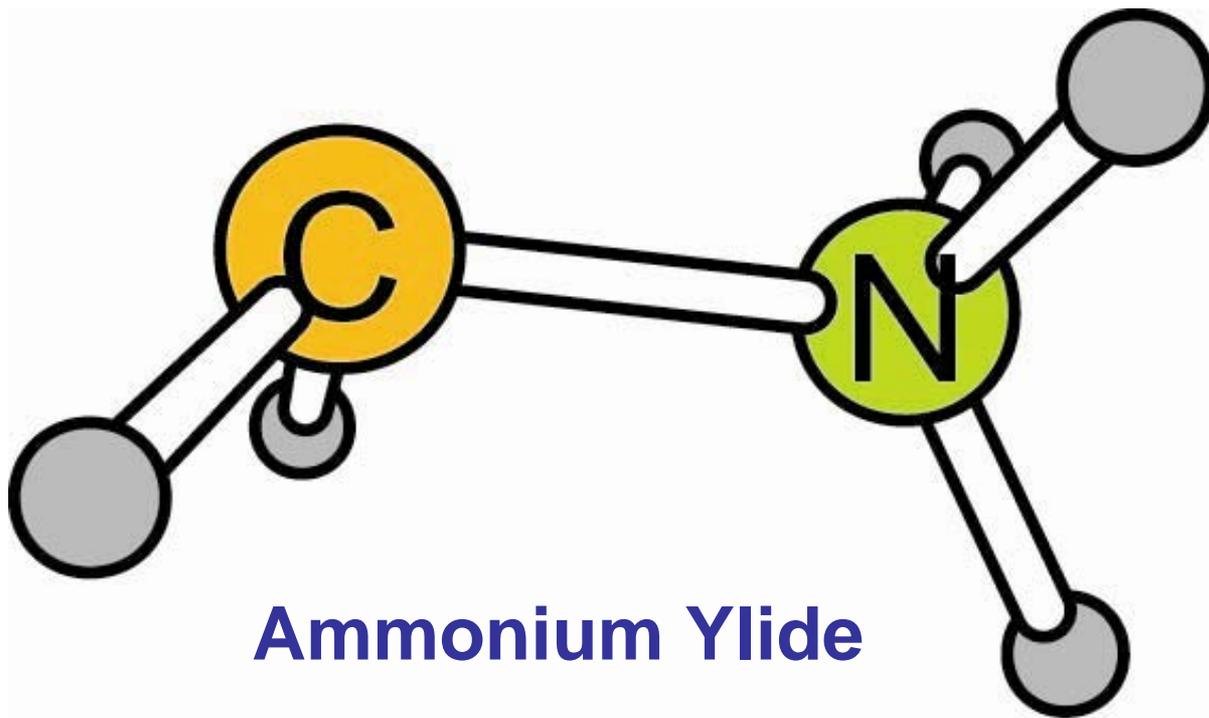
**Methylene**

**Ammonia**

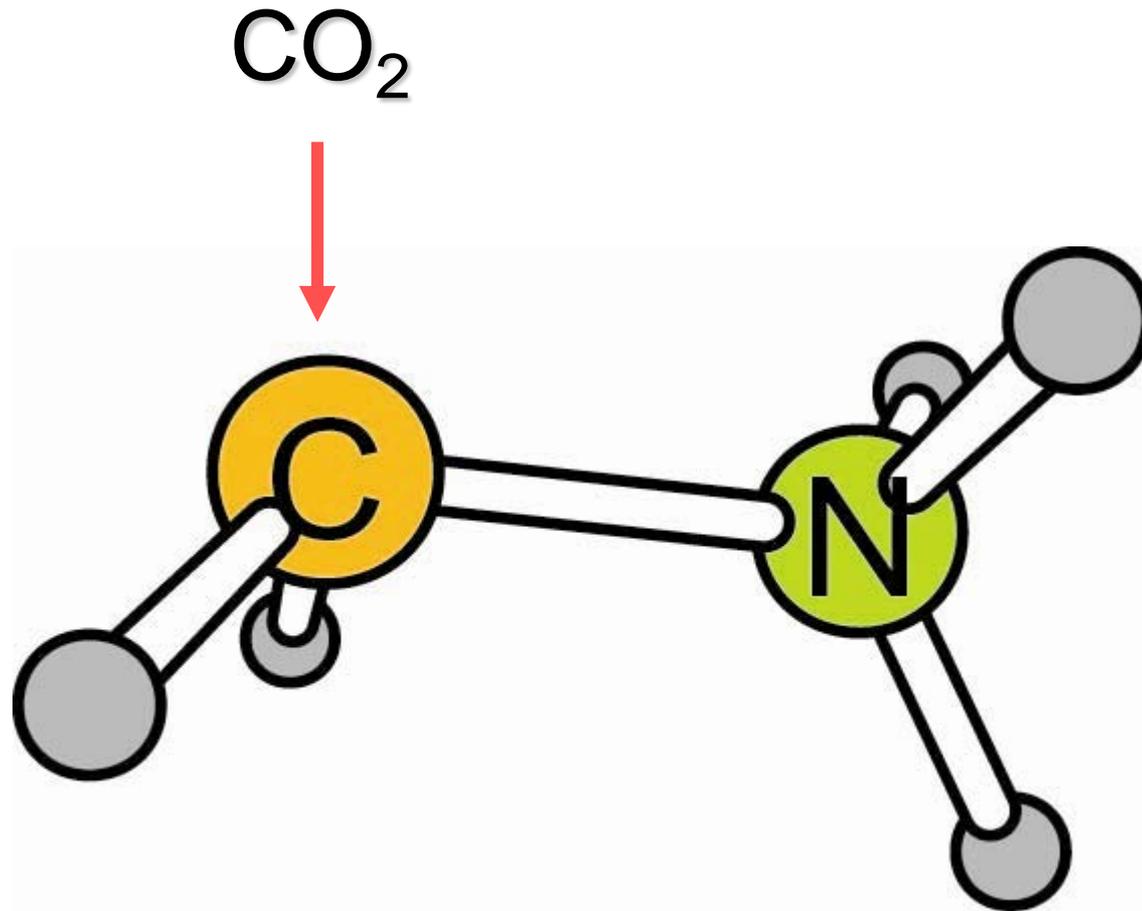




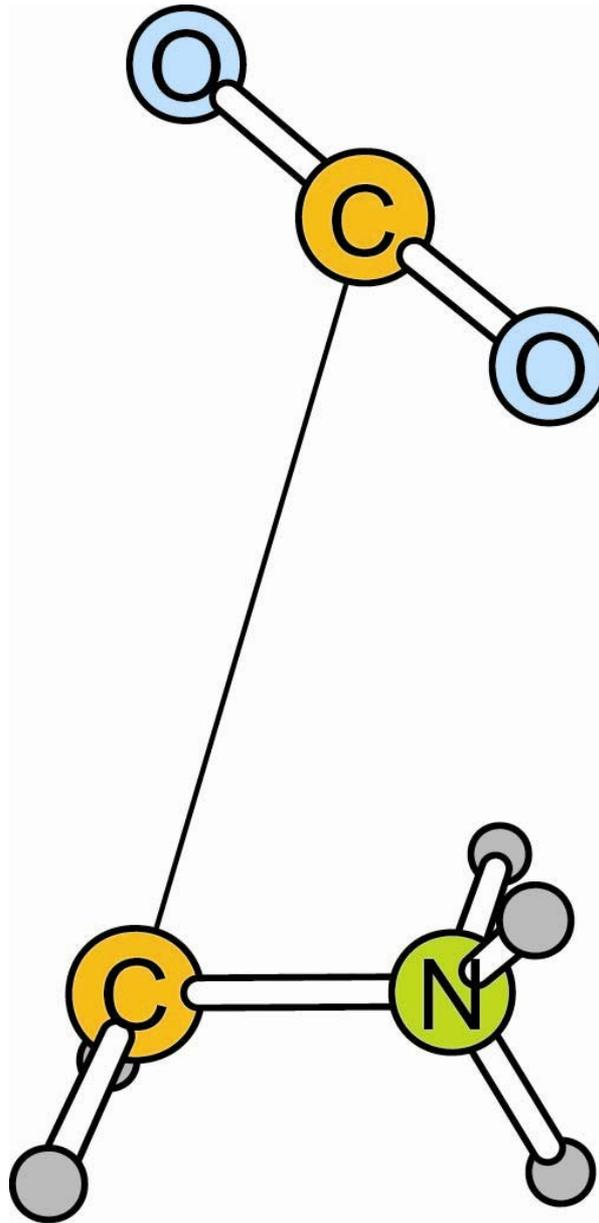




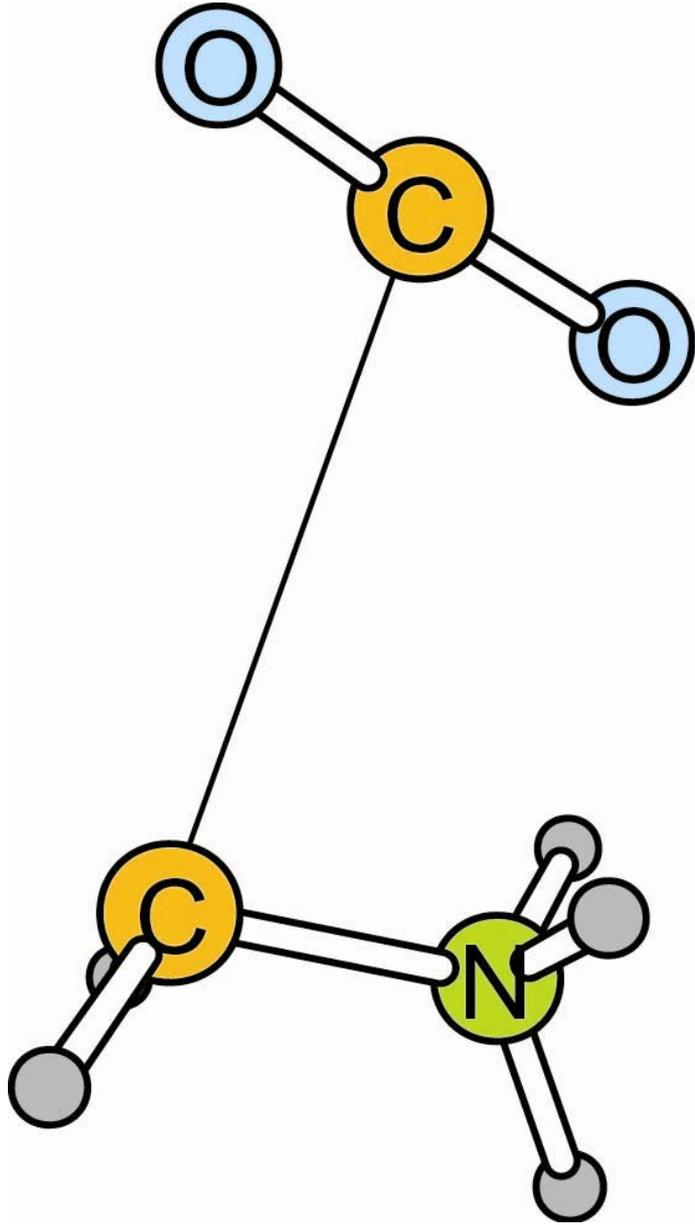
# *Glycine Synthesis via Carboxylation of Ammonium Ylide*

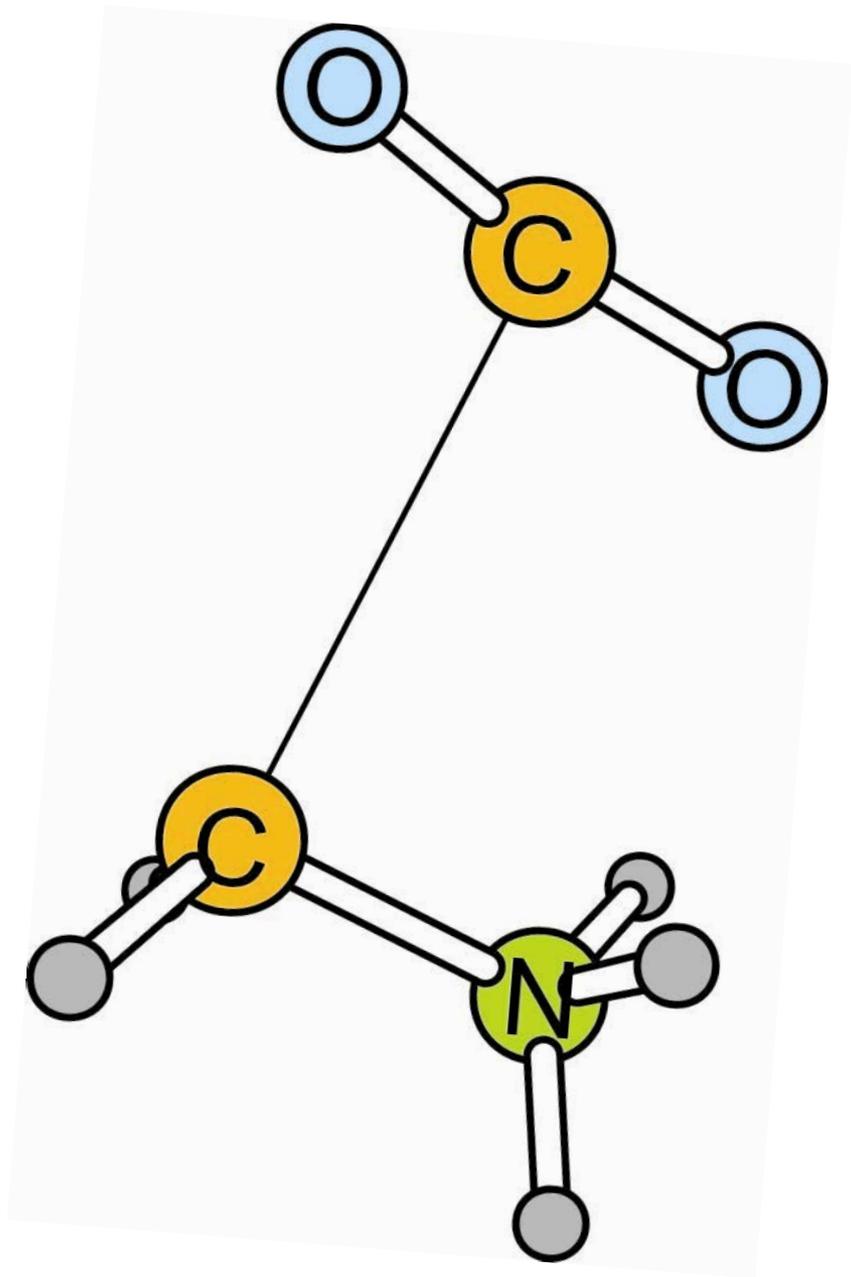


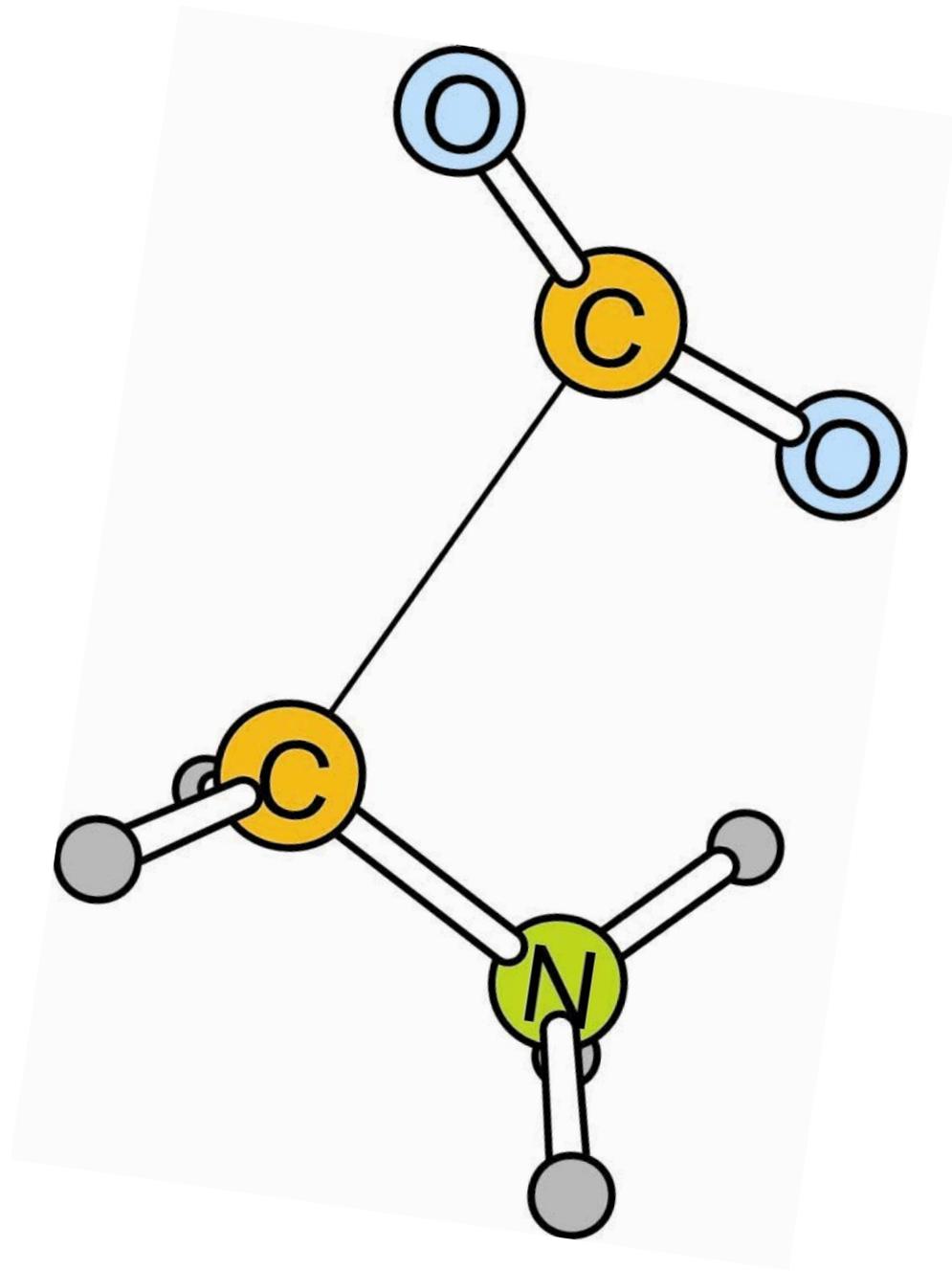
**Carbon Dioxide**

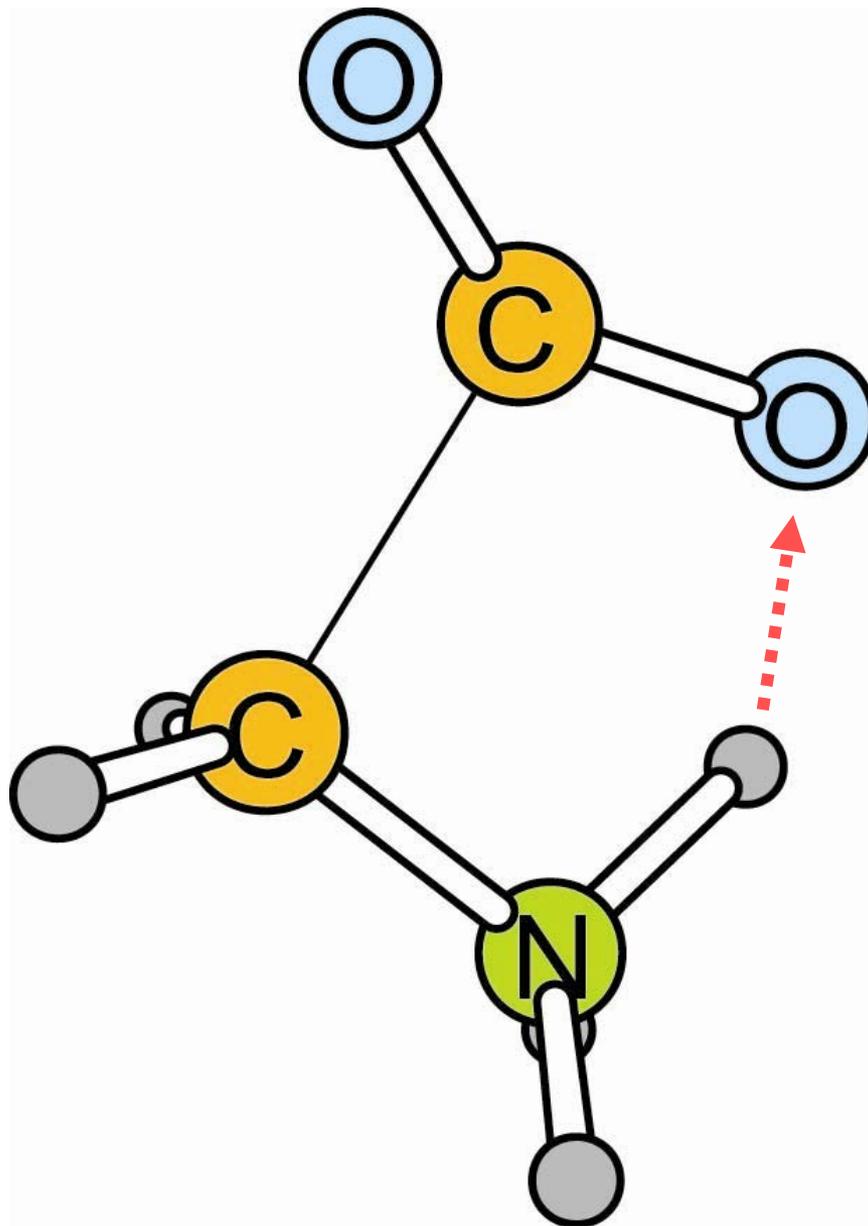


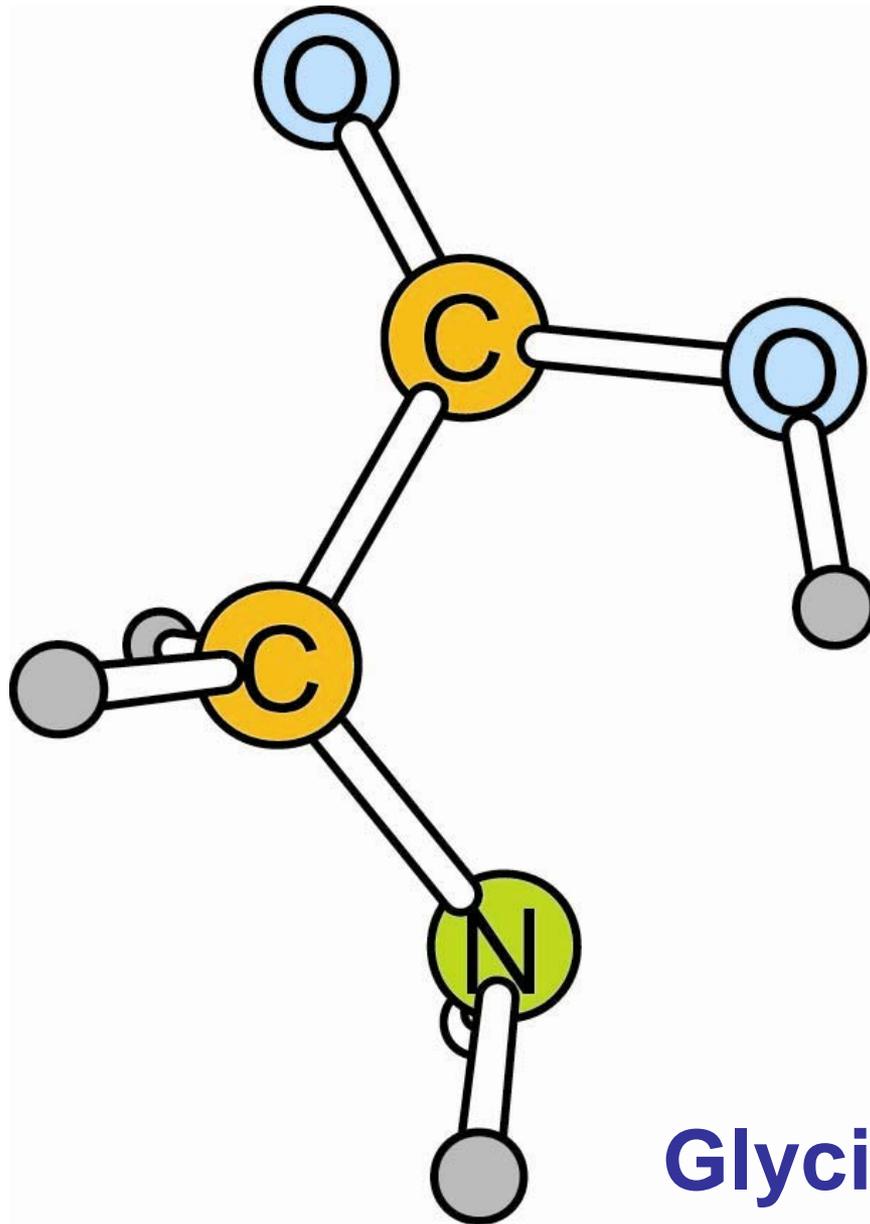
**Ammonium Ylide**











**Glycine**



# これから、科学クイズをします？



- クイズ用紙に各自の名前番号を記入し回答してください。
- 用紙は1枚ですが、両面にクイズがあります。
- 出席表にも名前と番号を記入してください。

科学を楽しみましょう！

*Let's enjoy  
science!*

