



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

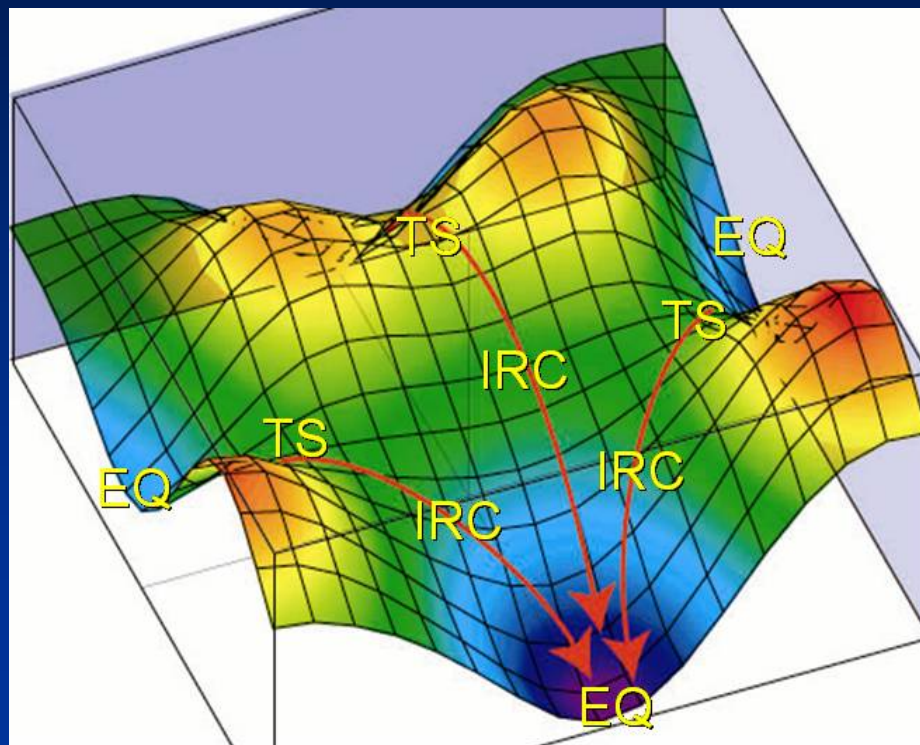
Eyring

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).

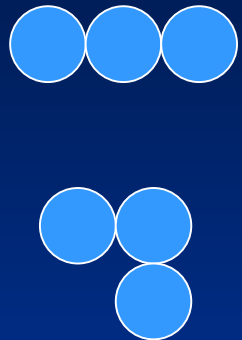
下り



上り



コンピュータ化学

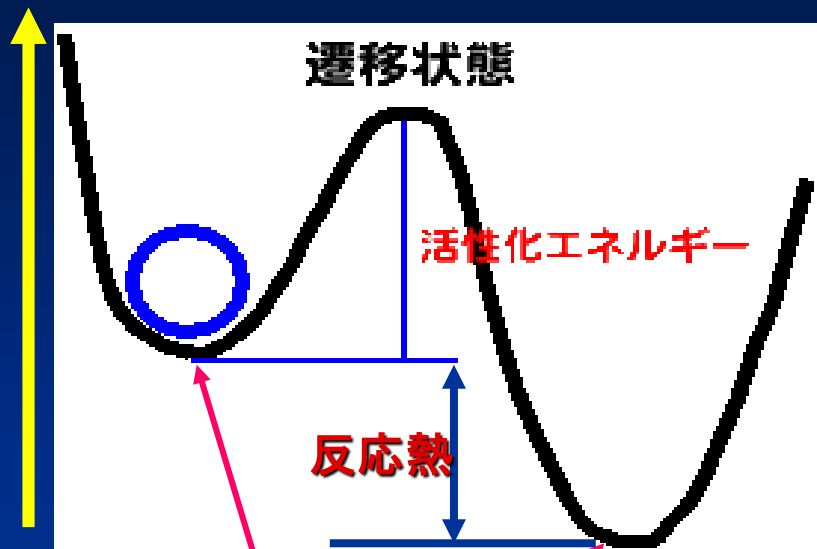


構造



エネルギー

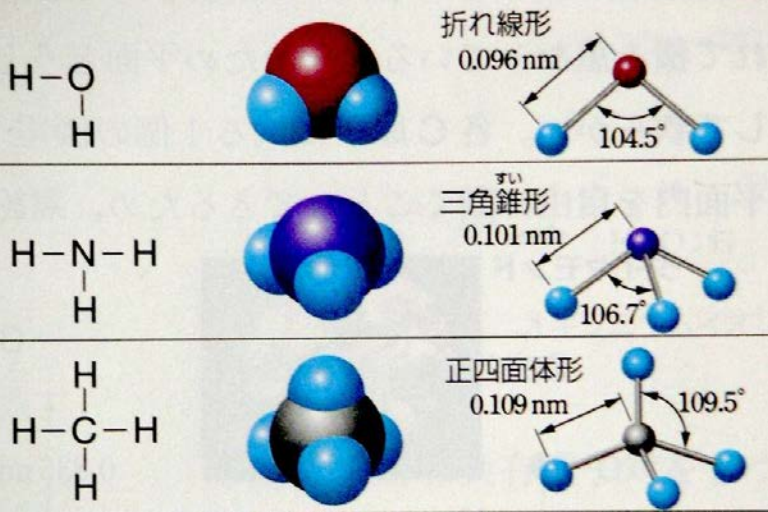
エネルギー



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)

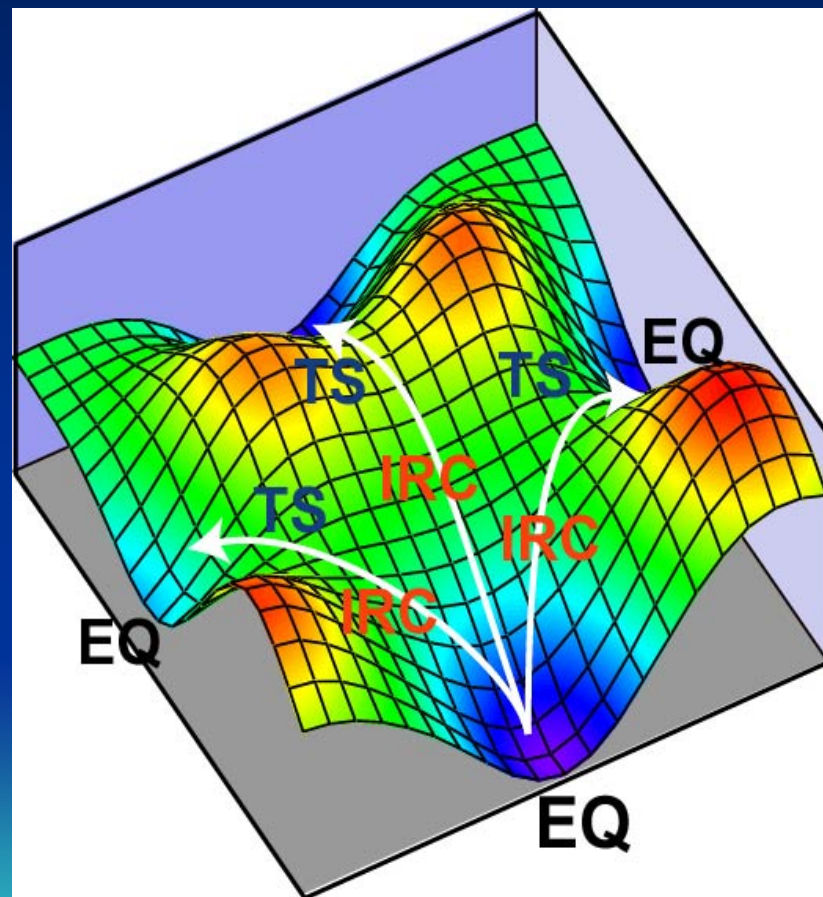


エネルギー表面上の反応経路の探索

化合物 : 平衡点 極小点

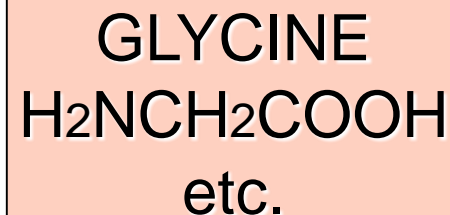
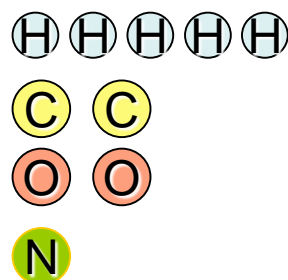
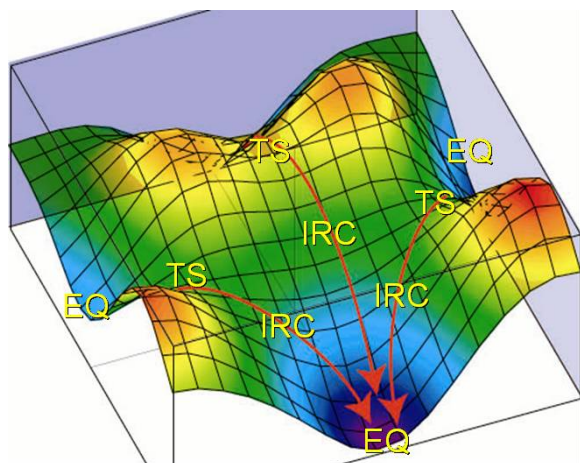
活性化状態 : 峠 鞍点
(遷移状態)

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!

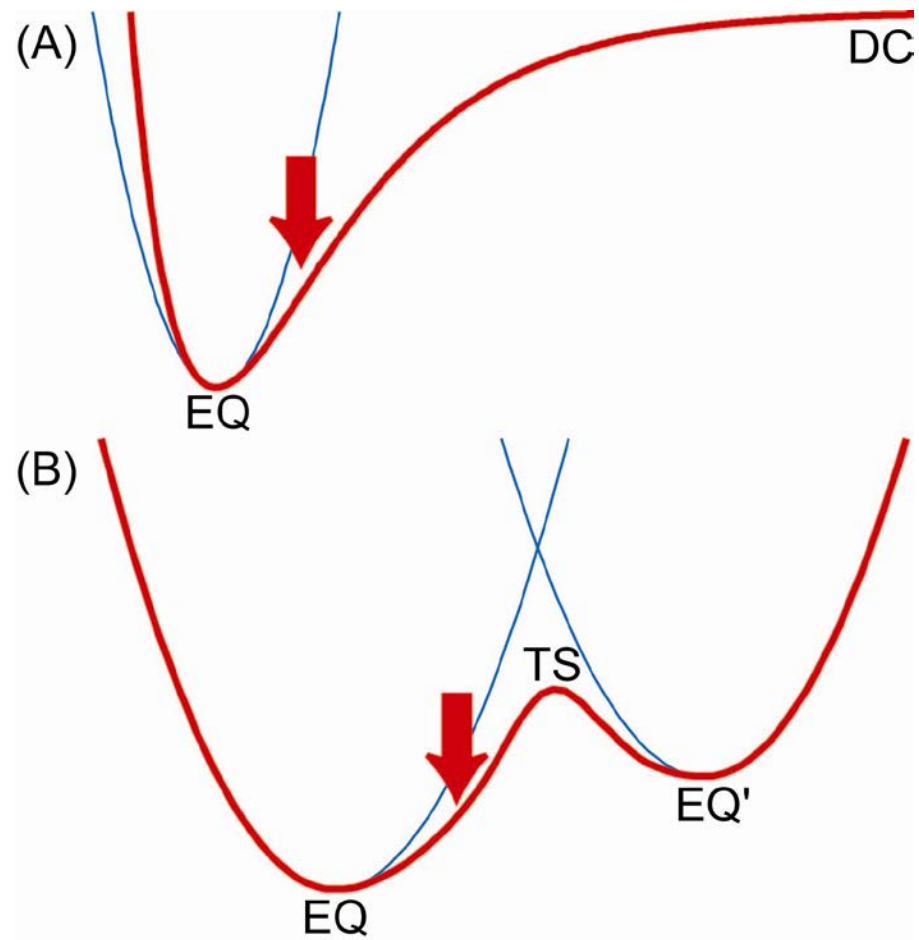
K.Ohno & S.Maeda, Chem.Phys.Lett.384,277(2004).

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

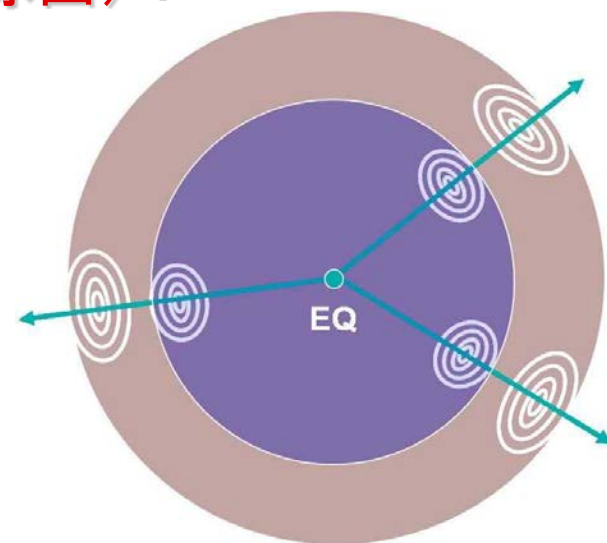
$$q_i = \lambda_i^{1/2} Q_i$$

Harmonicならば、等エネルギー一面は**球面（超球面）**！

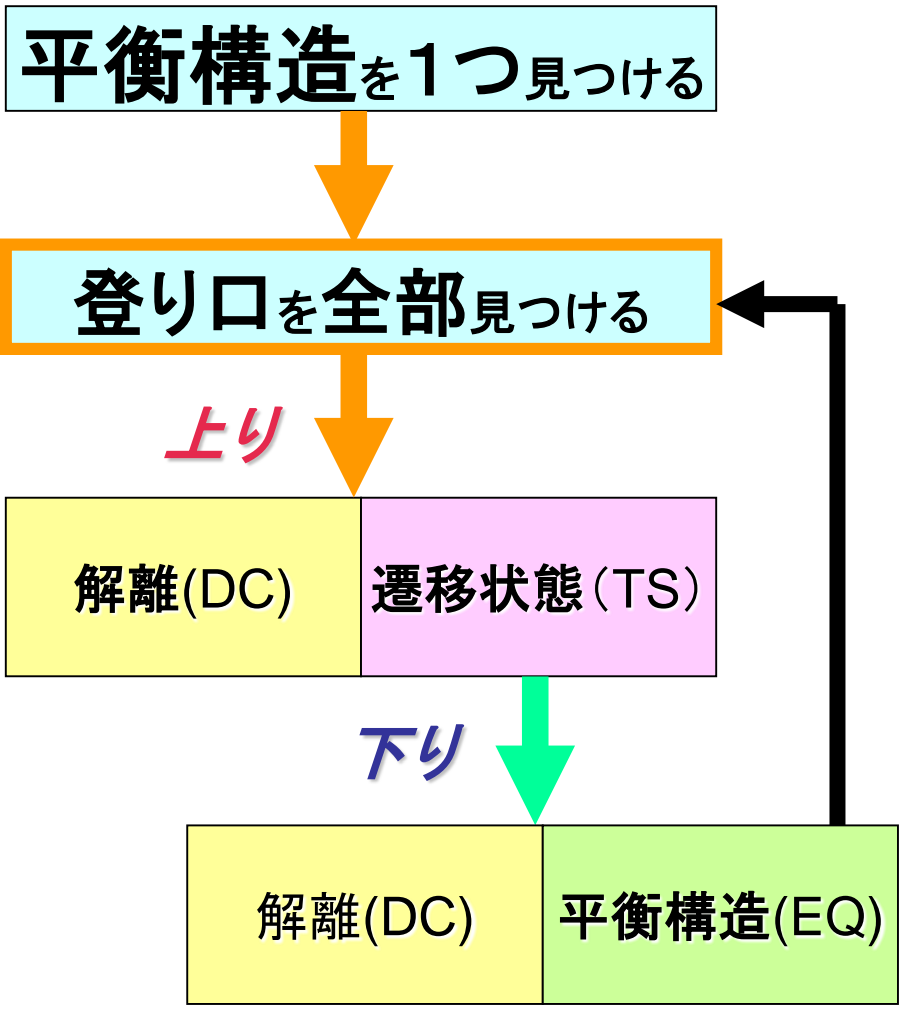
実際のポテンシャルの歪みの探索は
超球面上の極小点の探索に帰着！

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.

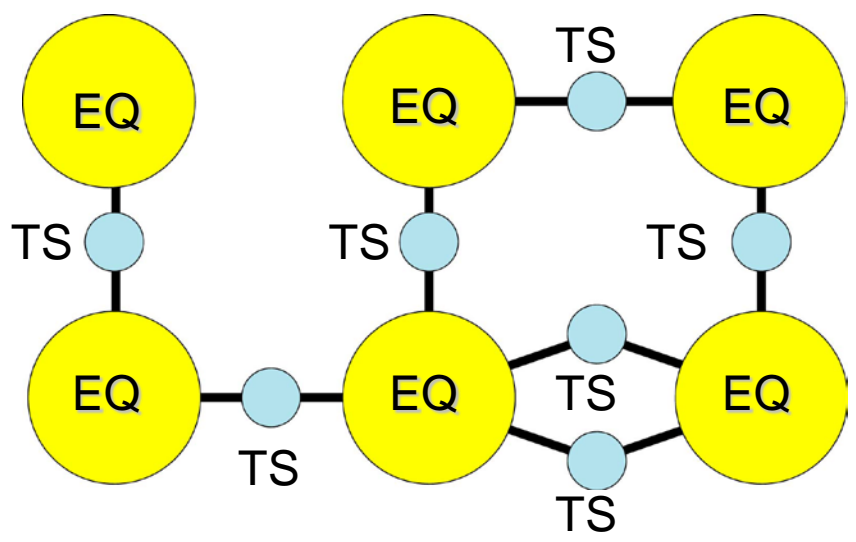


Global Reaction Route Mapping

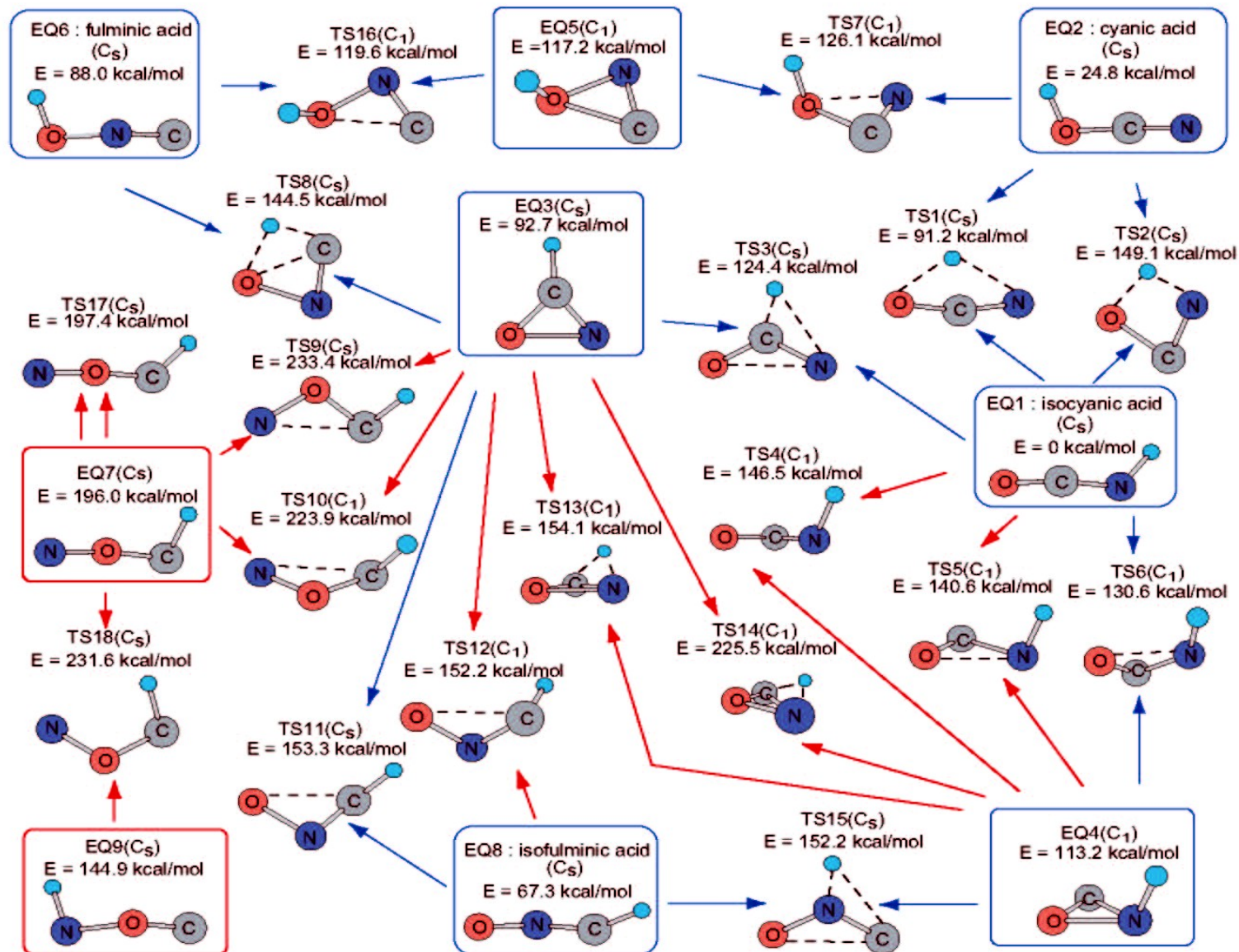


登坂方法 : SHS法

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



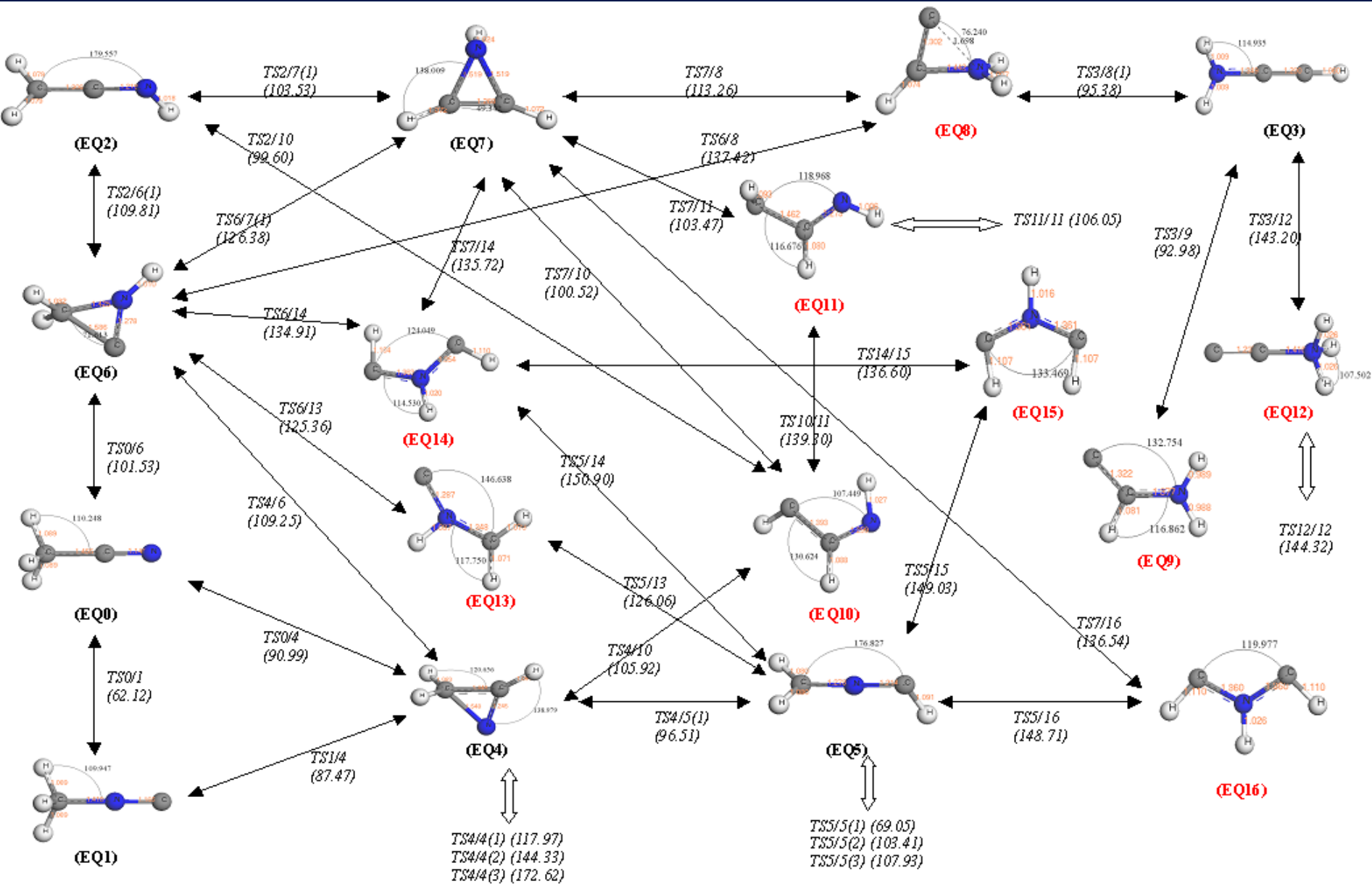
Global Reaction Map for HNCO



9 EQ and 18 TS were found

2 EQ and 9 TS were newly found

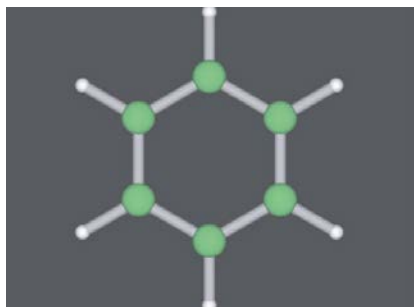
Global Reaction Map for CH₃CN



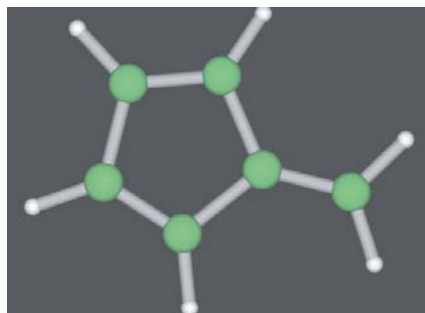
17 EQ and 42 TS were found

9 EQ and 33 TS were newly found

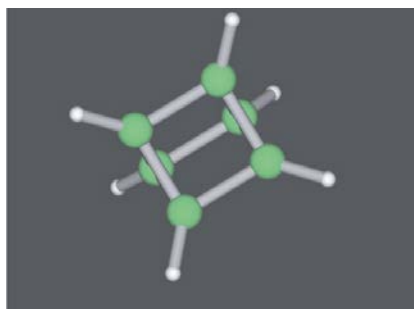
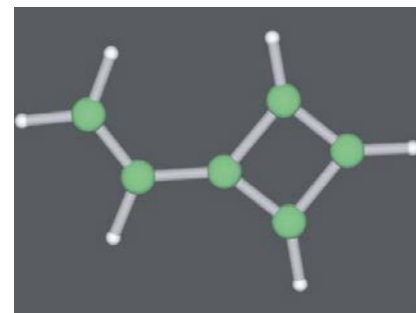
ベンゼンC₆H₆の異性体



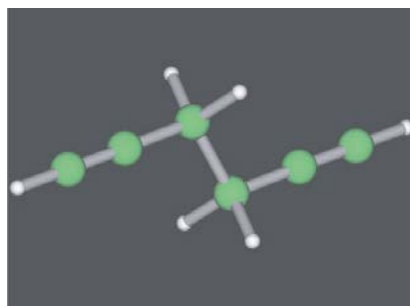
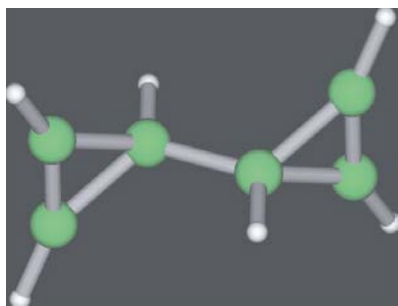
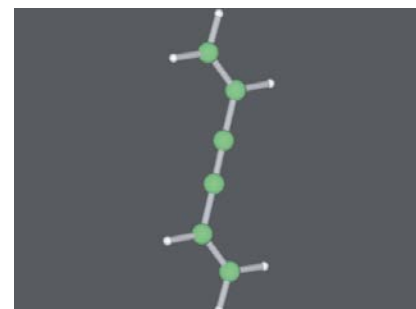
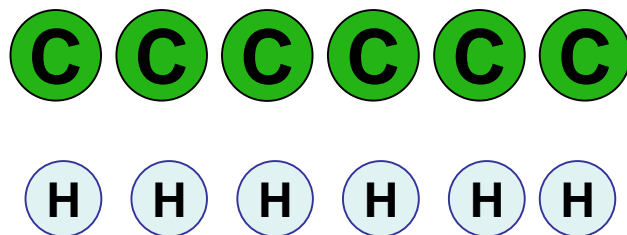
ベンゼン



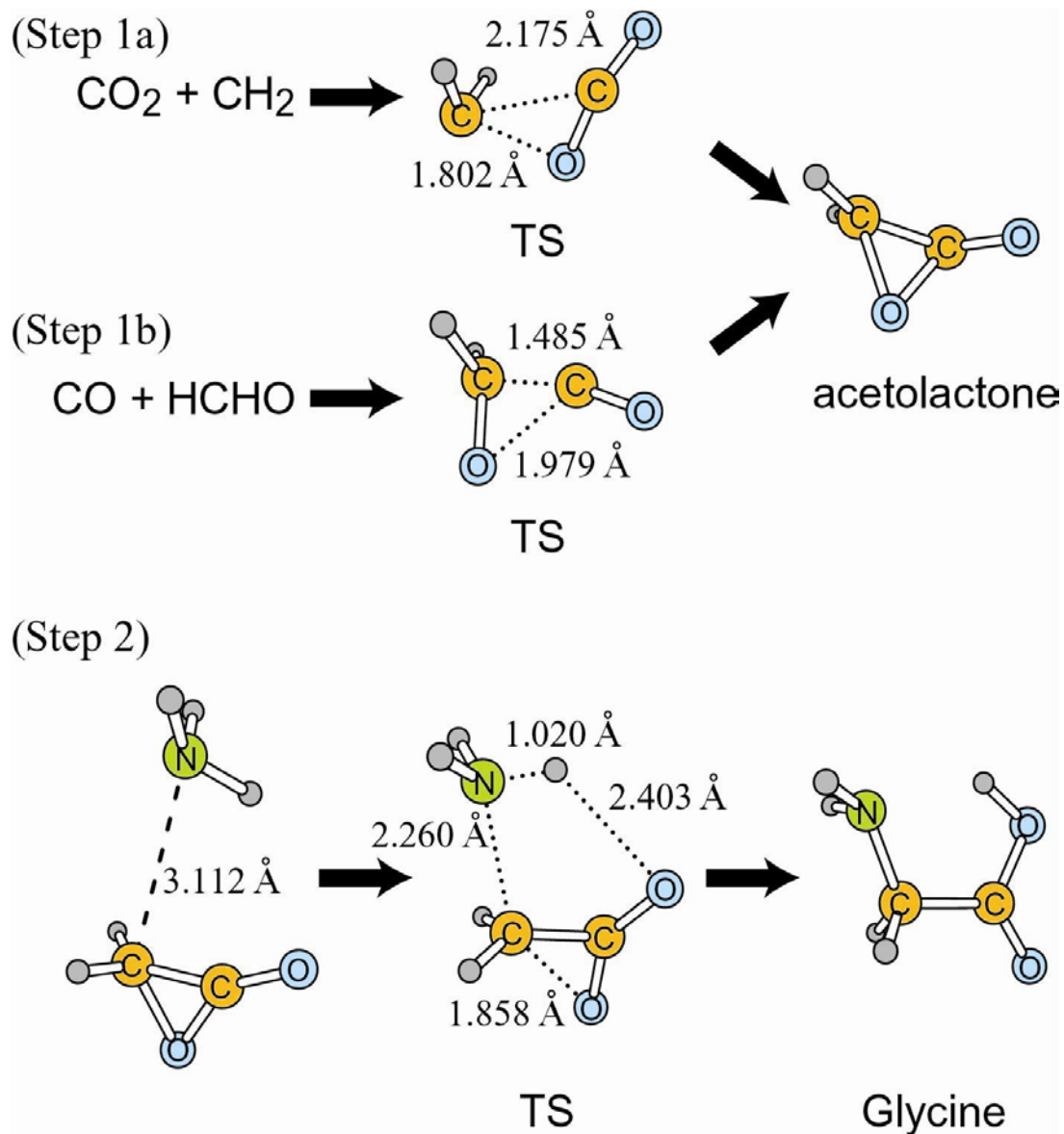
フルベン



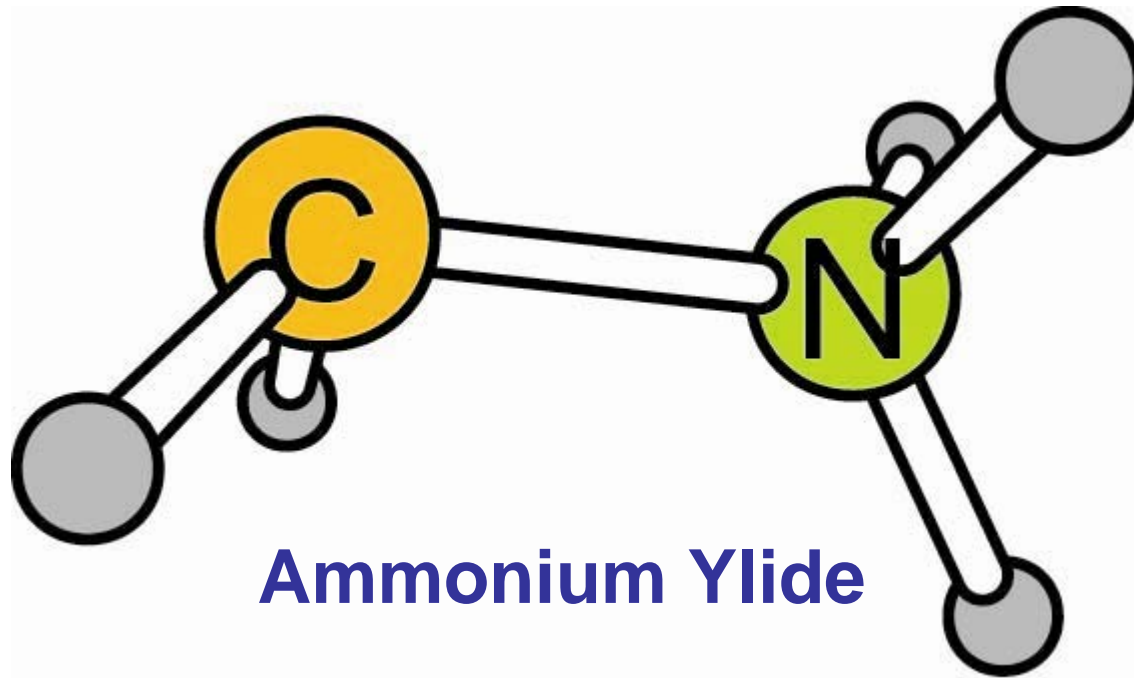
プリズマン

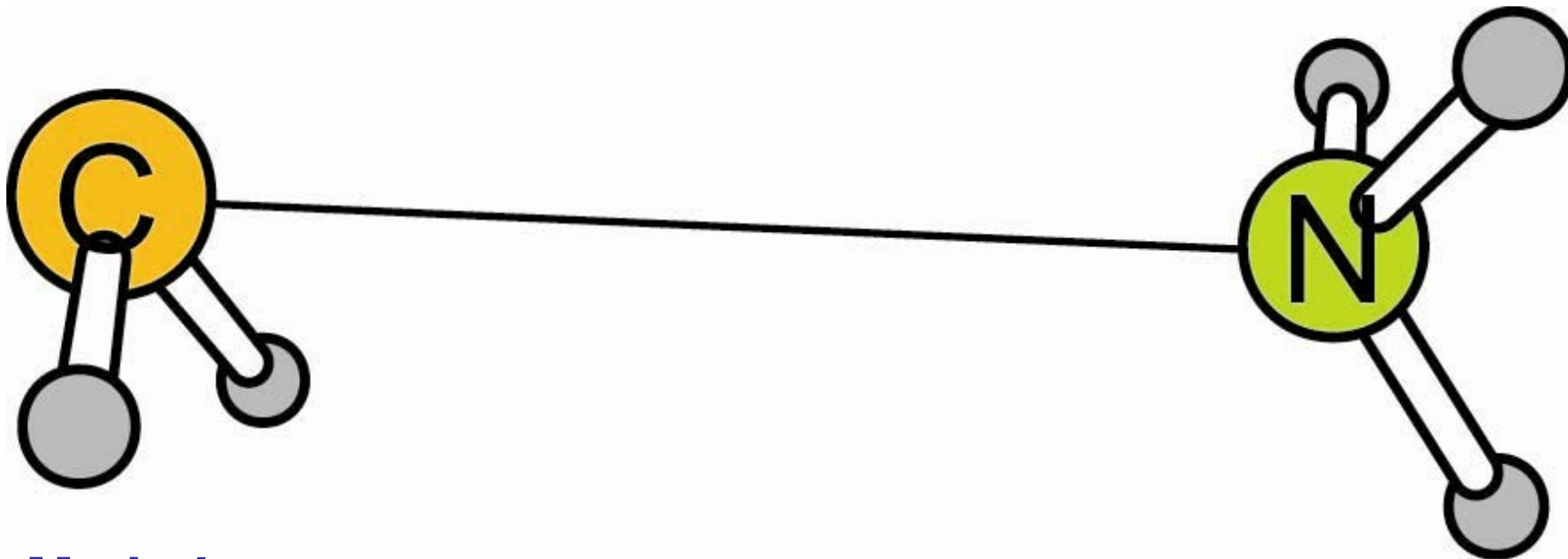


Glycine Synthesis via α -lactone



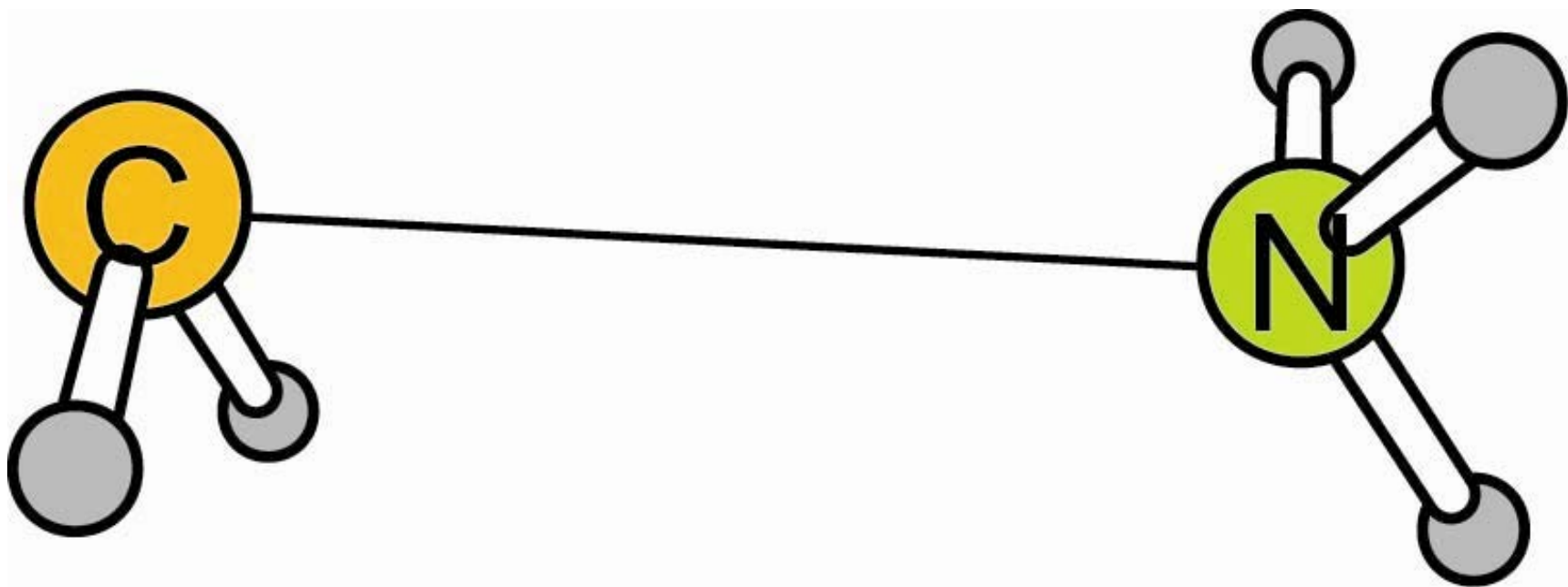
Glycine Synthesis via Ylide from CH_2 and NH_3

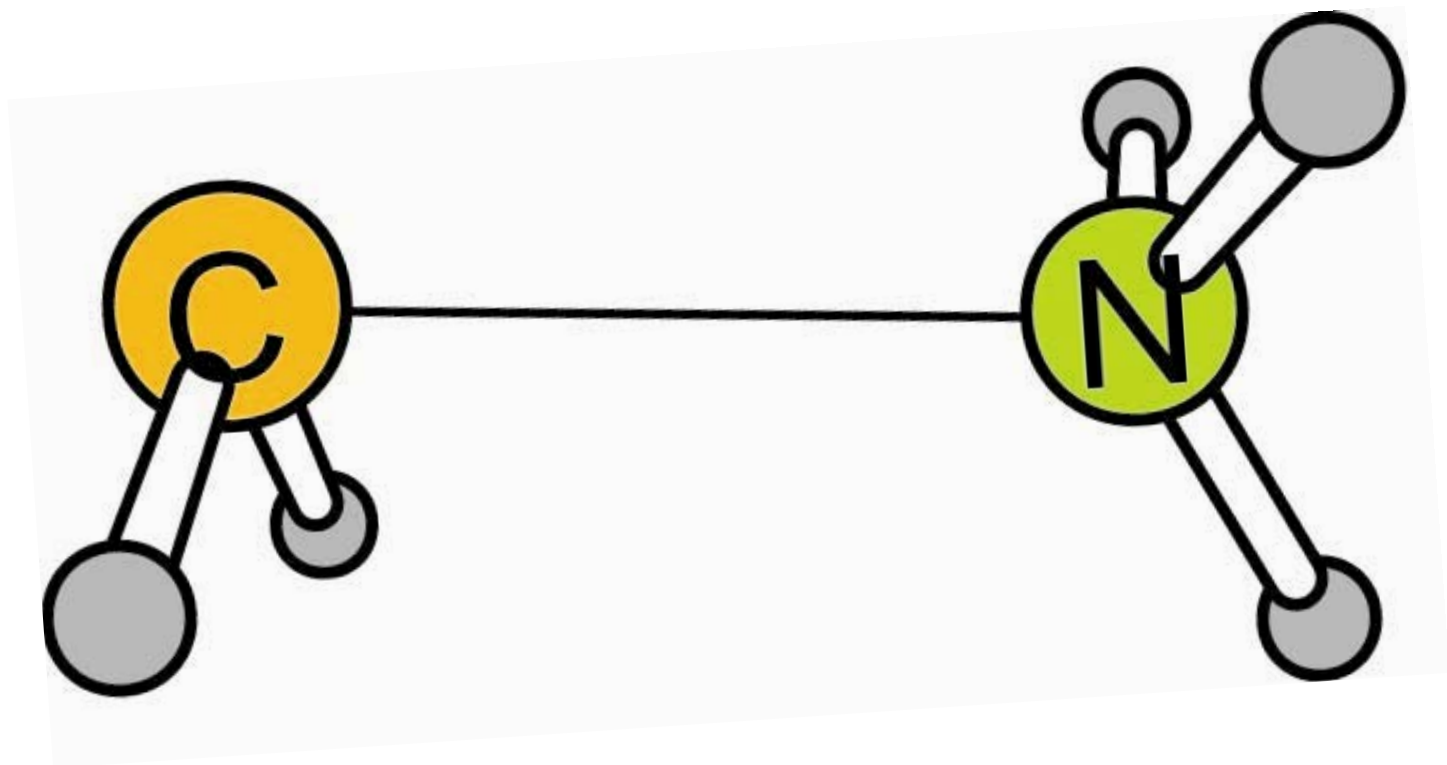


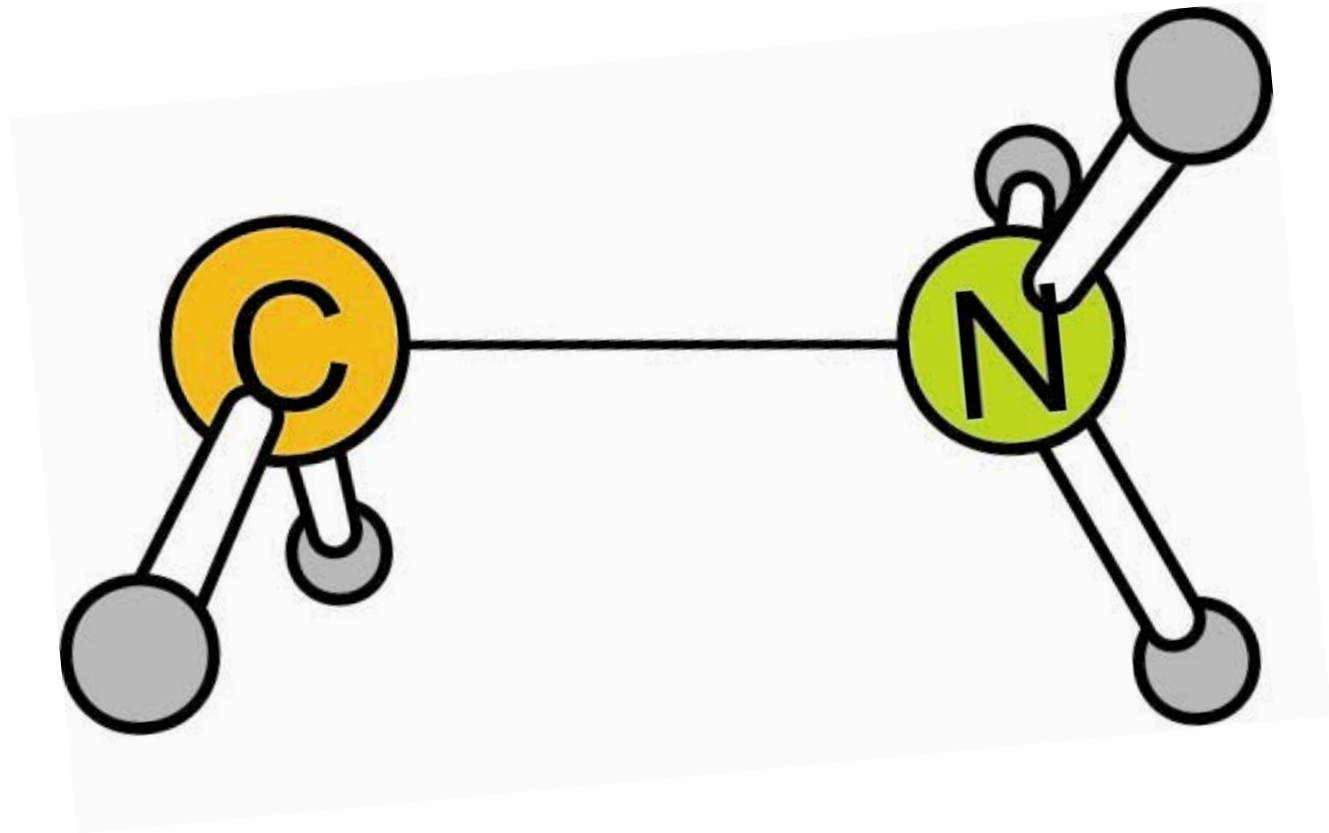


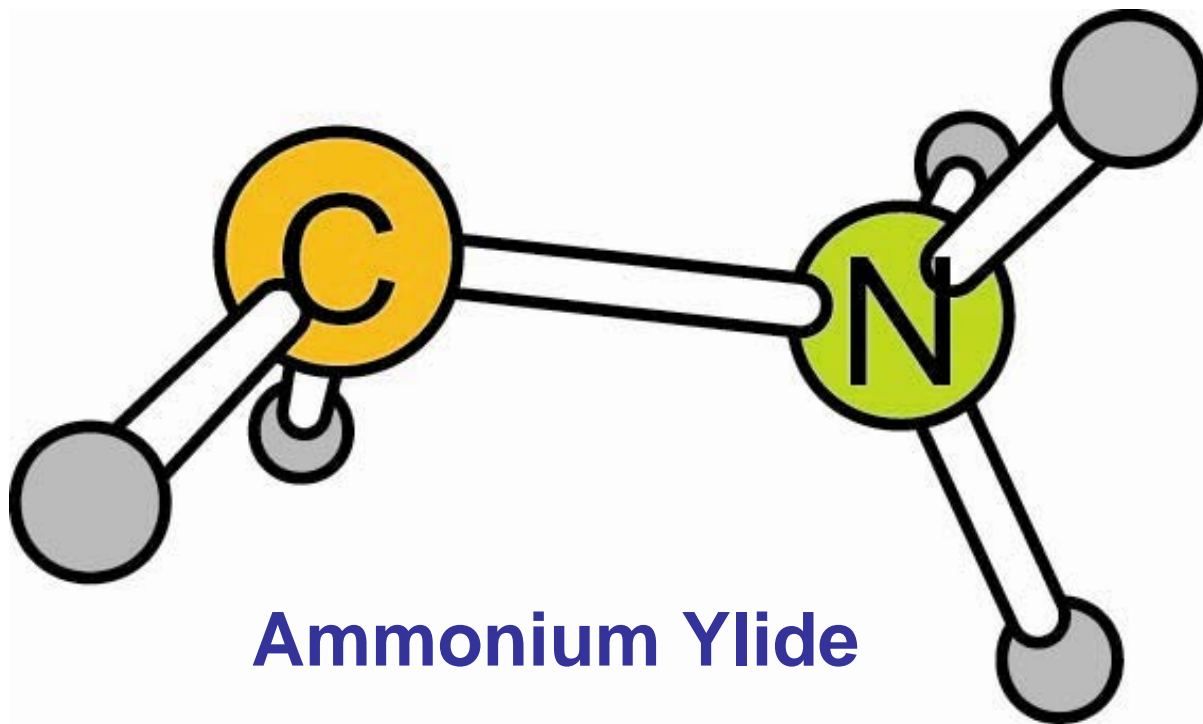
Methylene

Ammonia



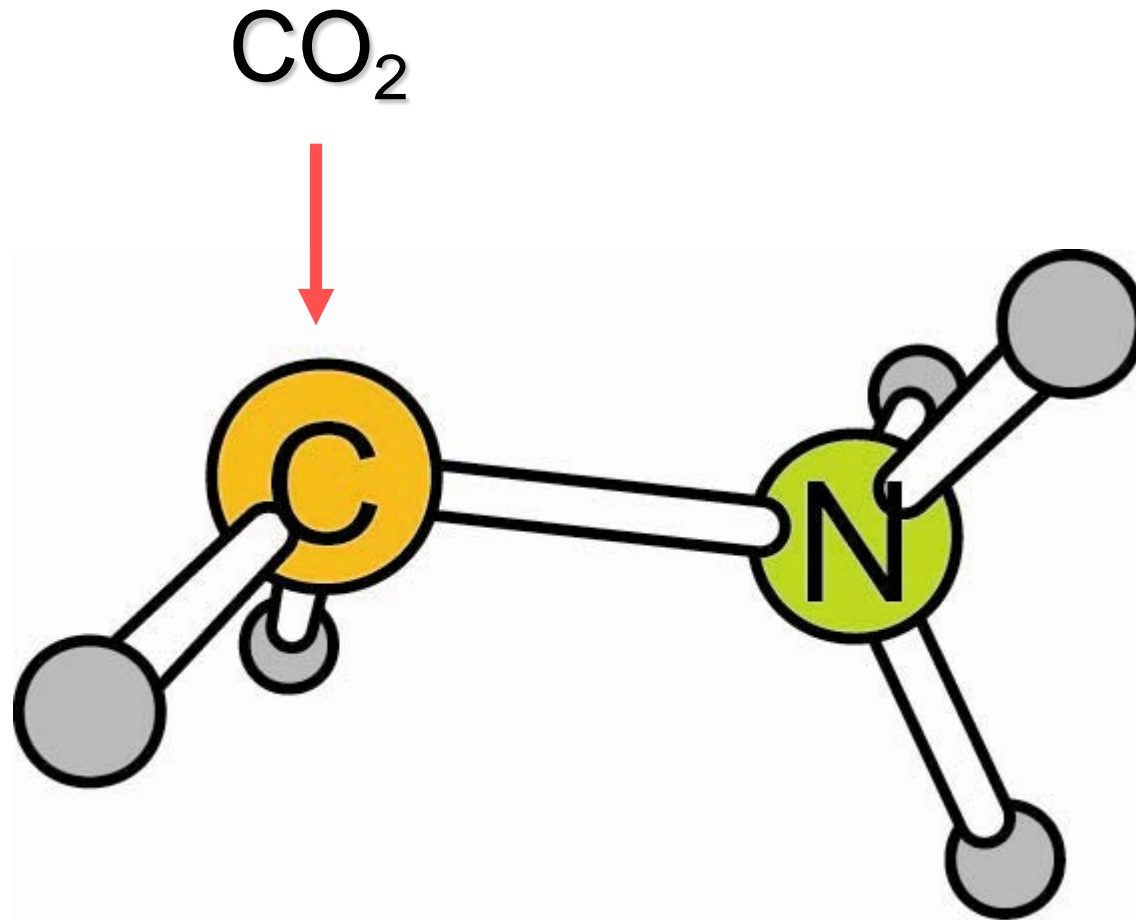




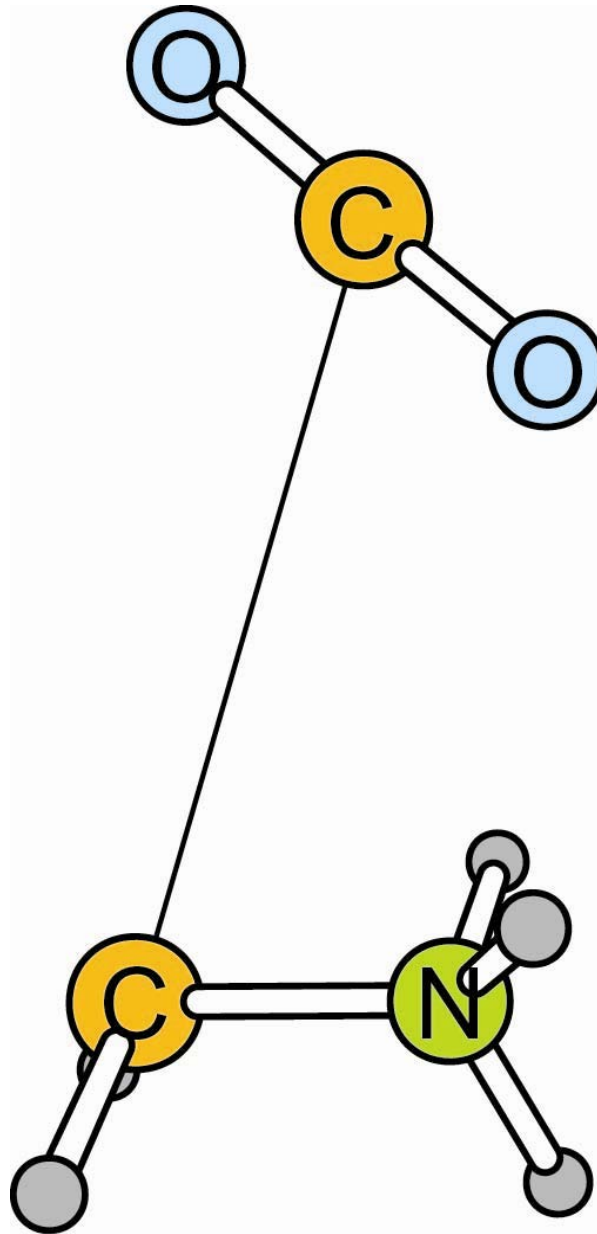


Ammonium Ylide

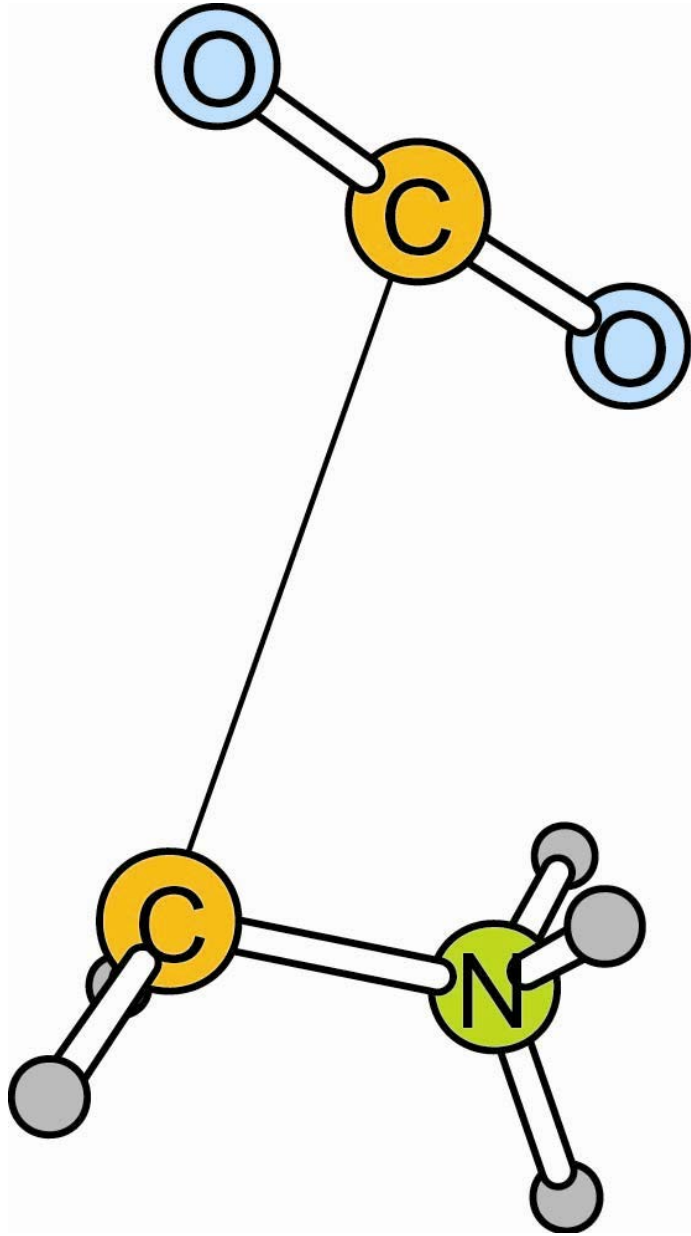
Glycine Synthesis via Carboxylation of Ammonium Ylide

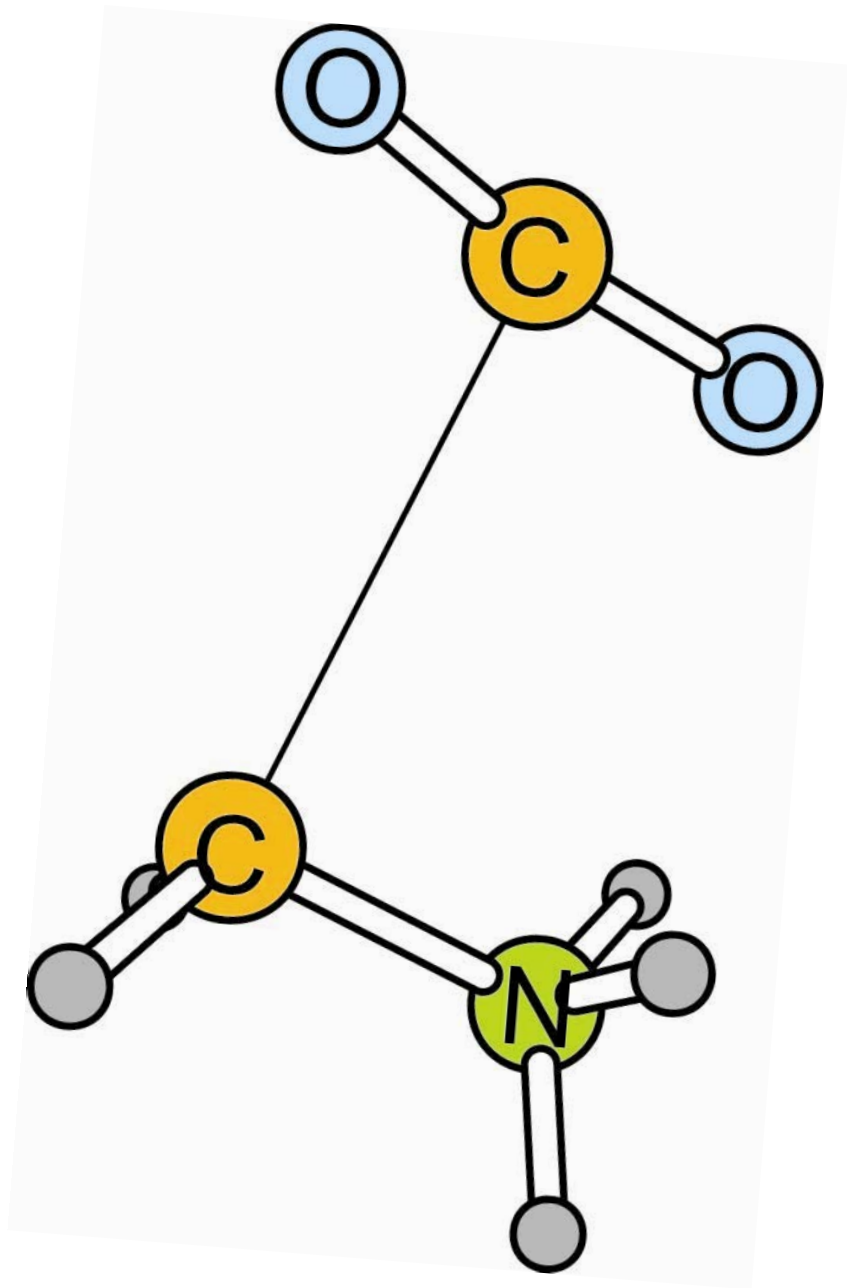


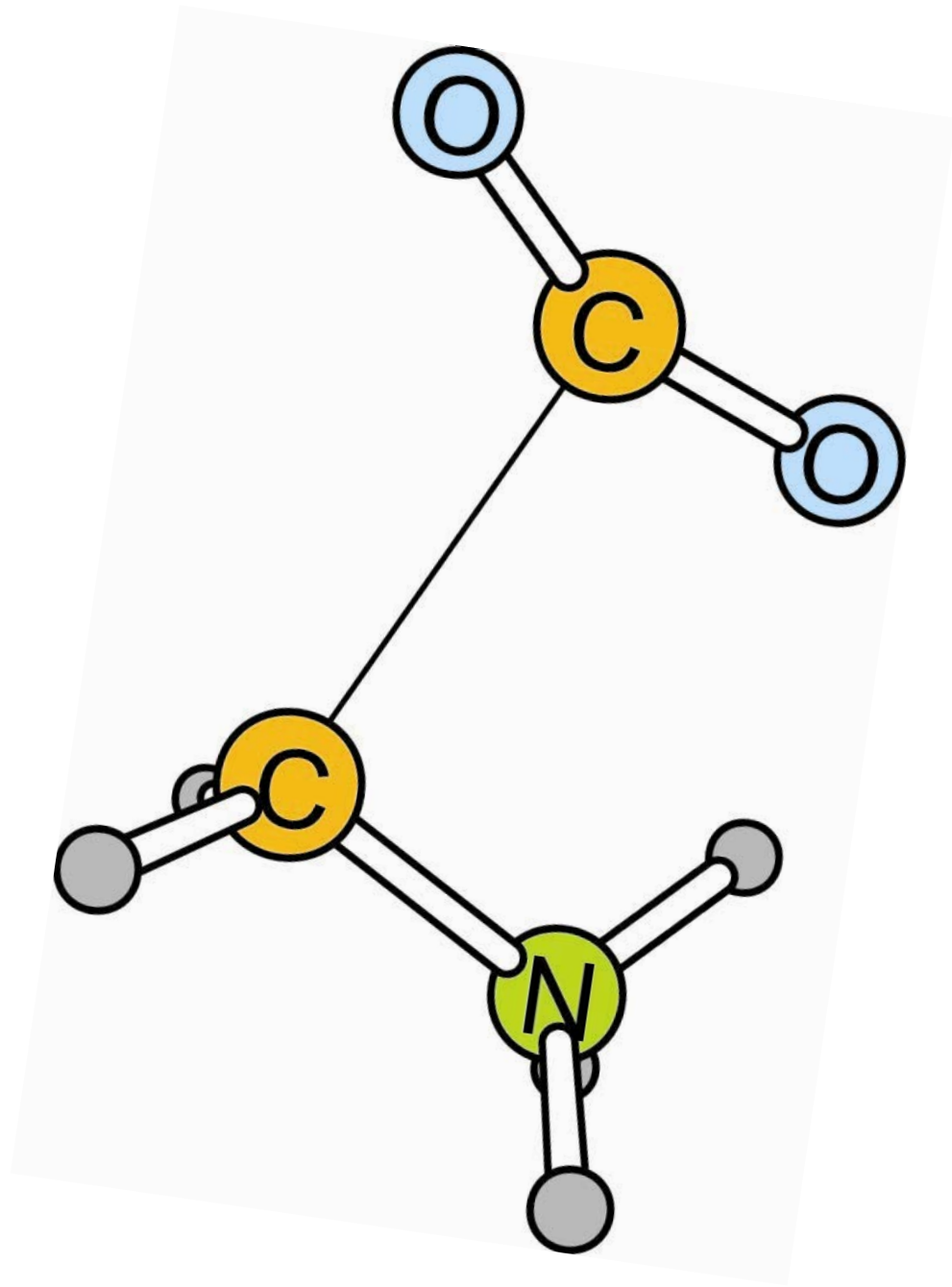
Carbon Dioxide

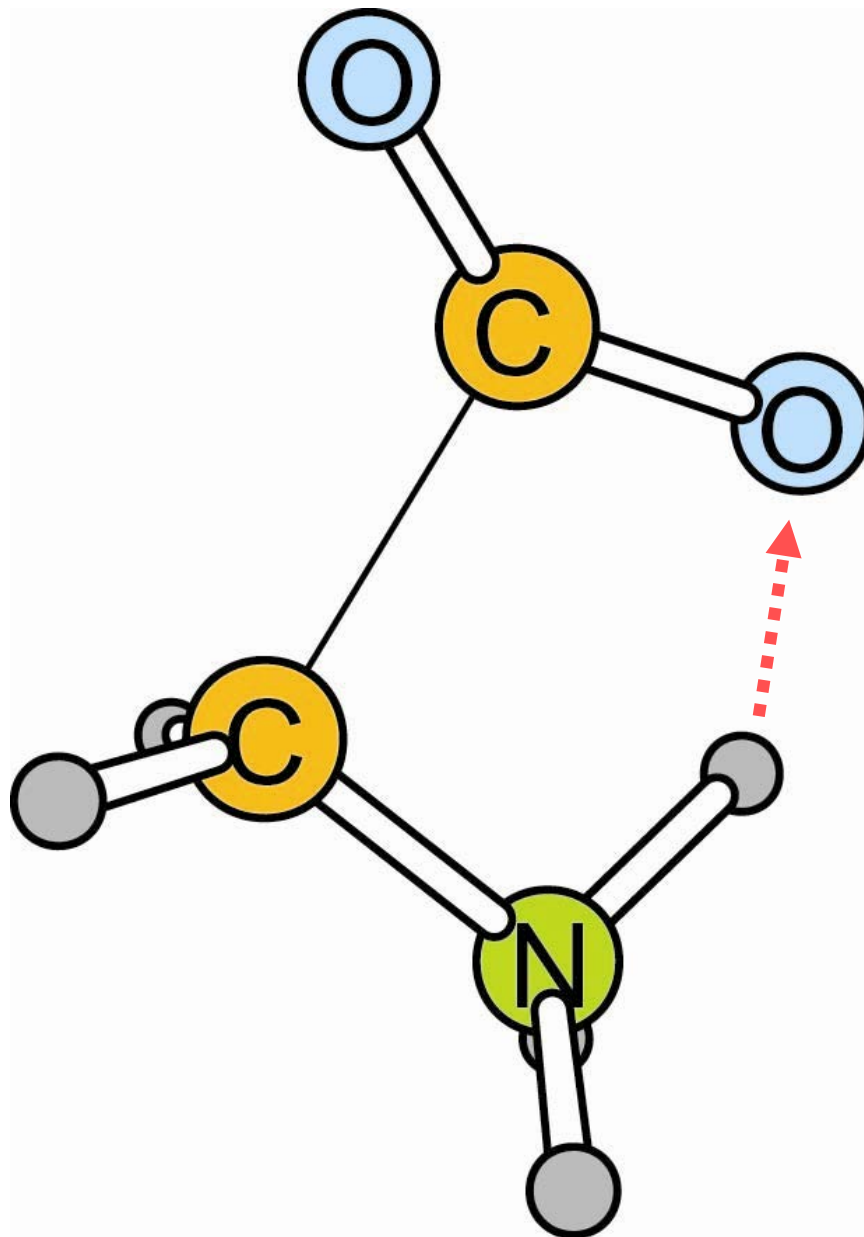


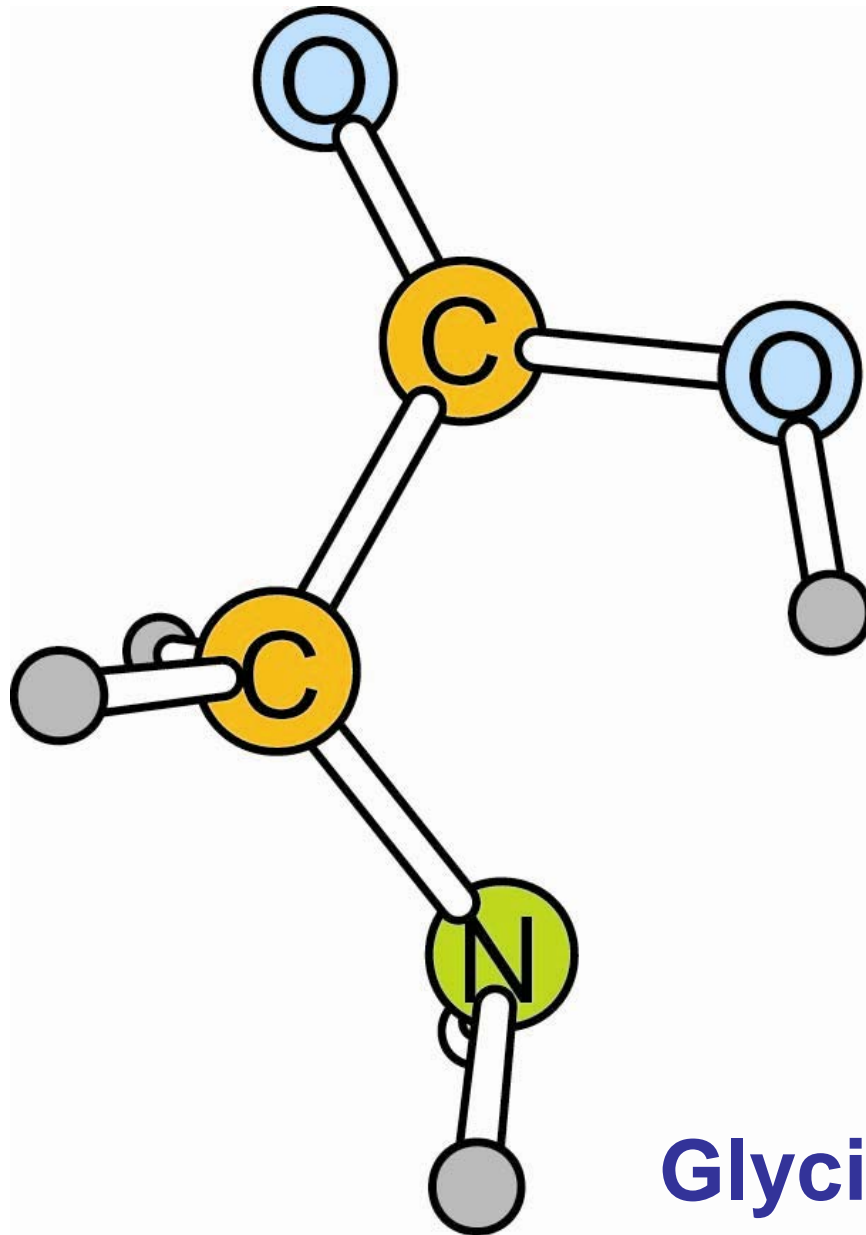
Ammonium Ylide



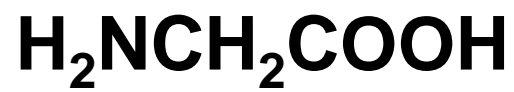








Glycine



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!*

