

コンピュータで探る化学の世界

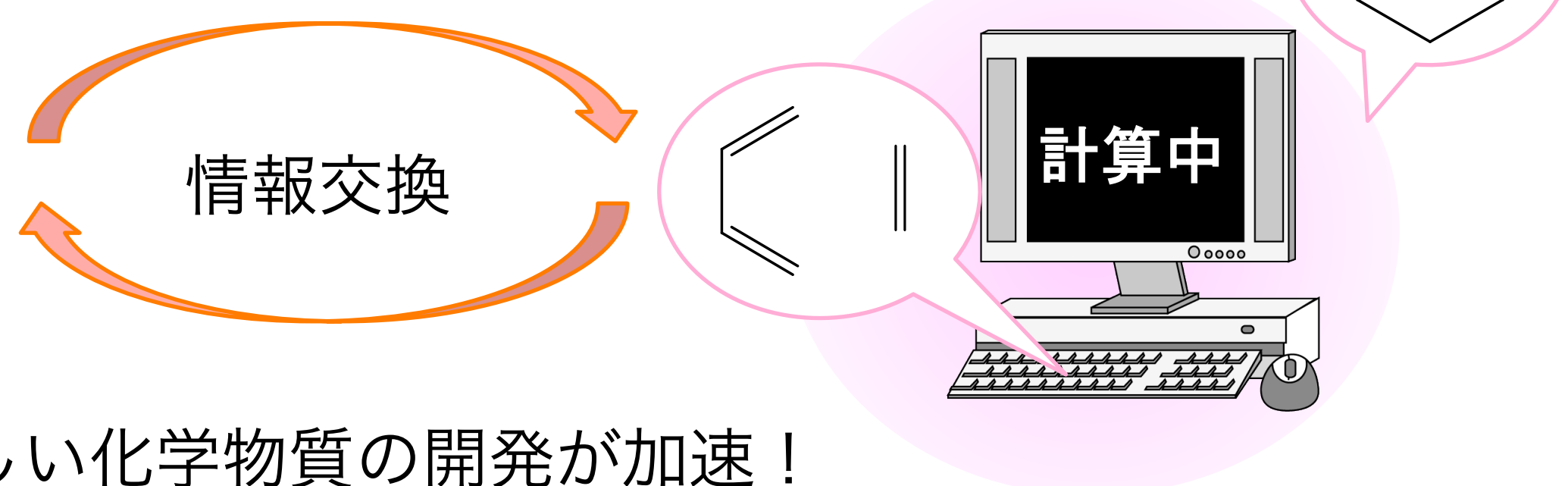
京都大学

福井謙一記念研究センター

諸熊グループ

❖ コンピュータの中で化学実験をしたい

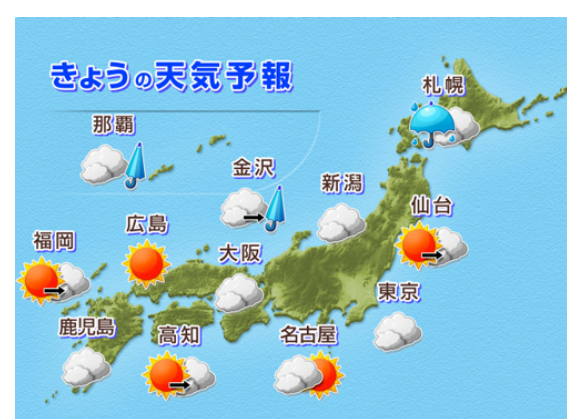
- 化学の現象をコンピュータの中で再現できれば実験では得られない情報を引き出せる！
危険な実験を代替できる！
様々な薬剤・機能性物質の開発に役立てられる！



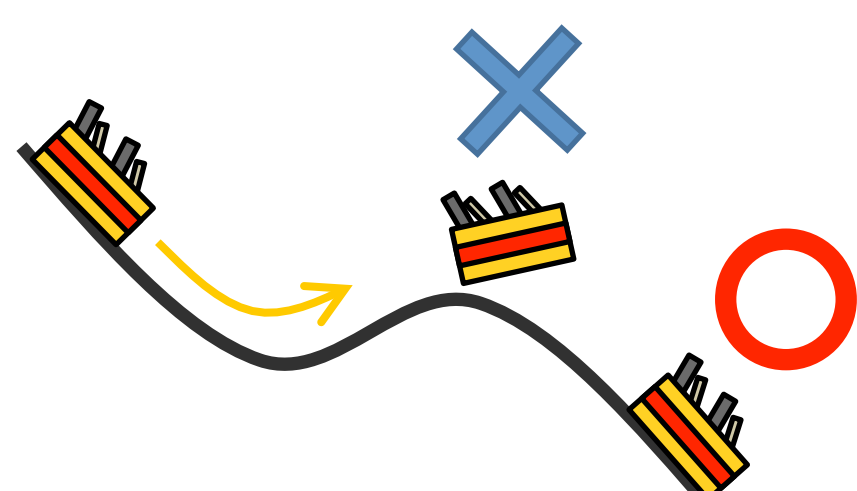
新しい化学物質の開発が加速！

❖ シミュレーションとは？

- コンピュータなどによる模擬的な実験のこと
- 例：身近なシミュレーション 天気予報・建築物の設計



流体の方程式



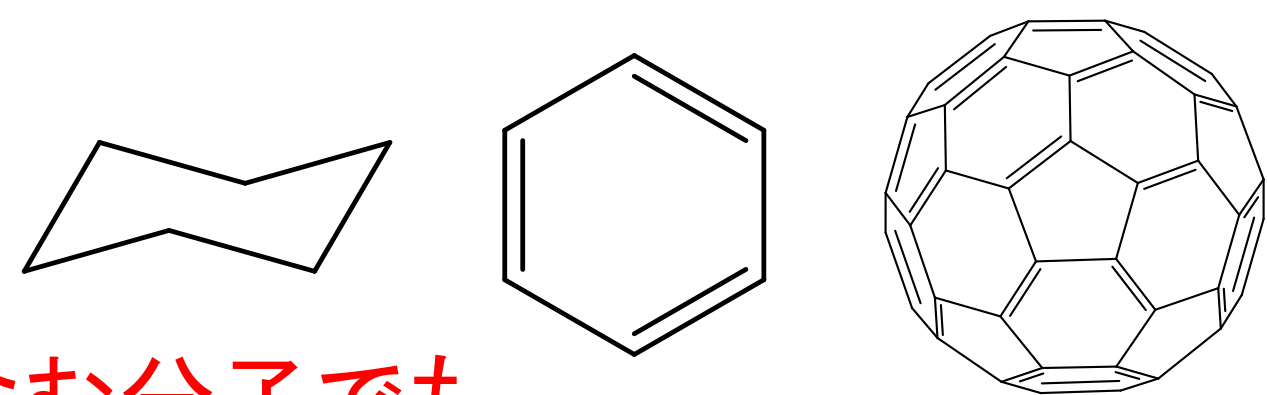
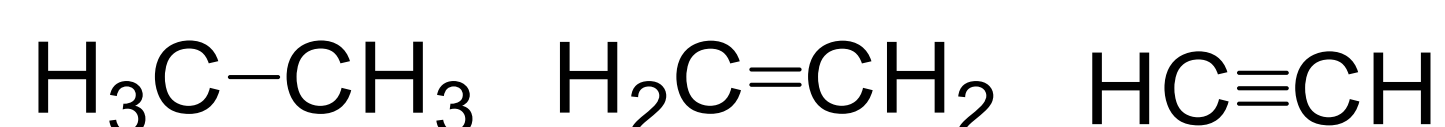
Newtonの運動方程式

- 物理現象が従っている**方程式**が必要
- 化学物質(分子)の性質を表す方程式って何？

❖ 分子の性質を決めるのは 電子！

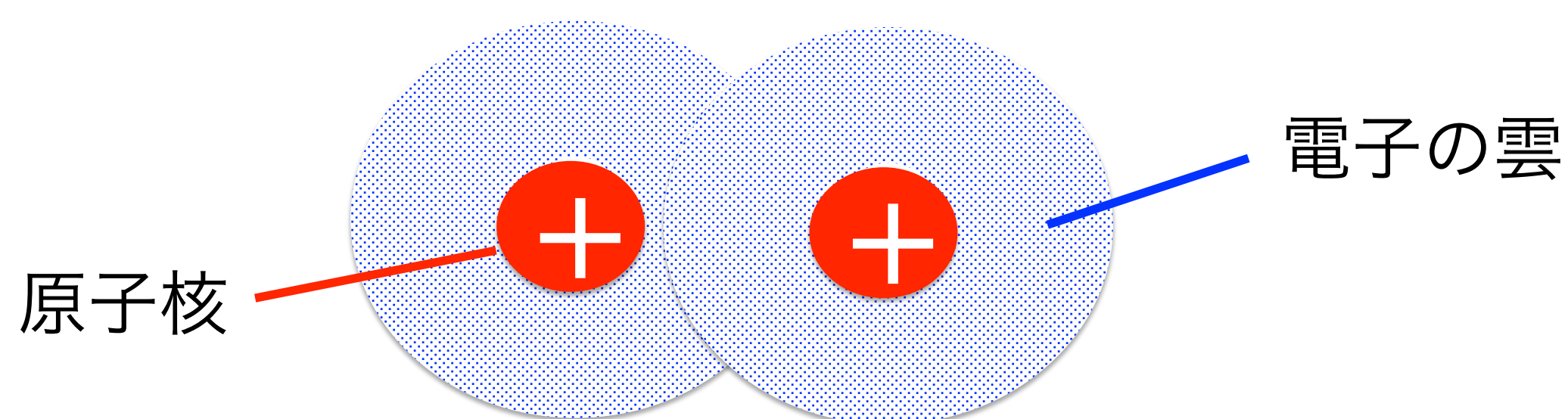
分子の性質を決める要素

- 分子の構造
- 分子に含まれる原子の種類



同じ種類の原子を含む分子でも
化学結合が異なると違う性質を持つ分子になる

- 化学結合を作るのは電子！
- 電子が原子同士をつなぐ「のり」になっている



- 分子の性質を知りたいければ、電子の状態を知れば良い！
- 電子の状態を記述する方程式



シュレディンガー方程式 (1926年頃)

(これを学びたければ、大学で量子力学を学ぶべし！)

化学の全ての基礎的な法則は
シュレディンガー方程式を解けば導かれる

エルヴィン・シュレディンガー
1933年ノーベル物理学賞



ポール・ディラック
1933年ノーベル物理学賞

けれど・・・！
方程式を分子に適用すると
解ける望みのない方程式に行き着いてしまう

近似的に解く方法を開発しよう！

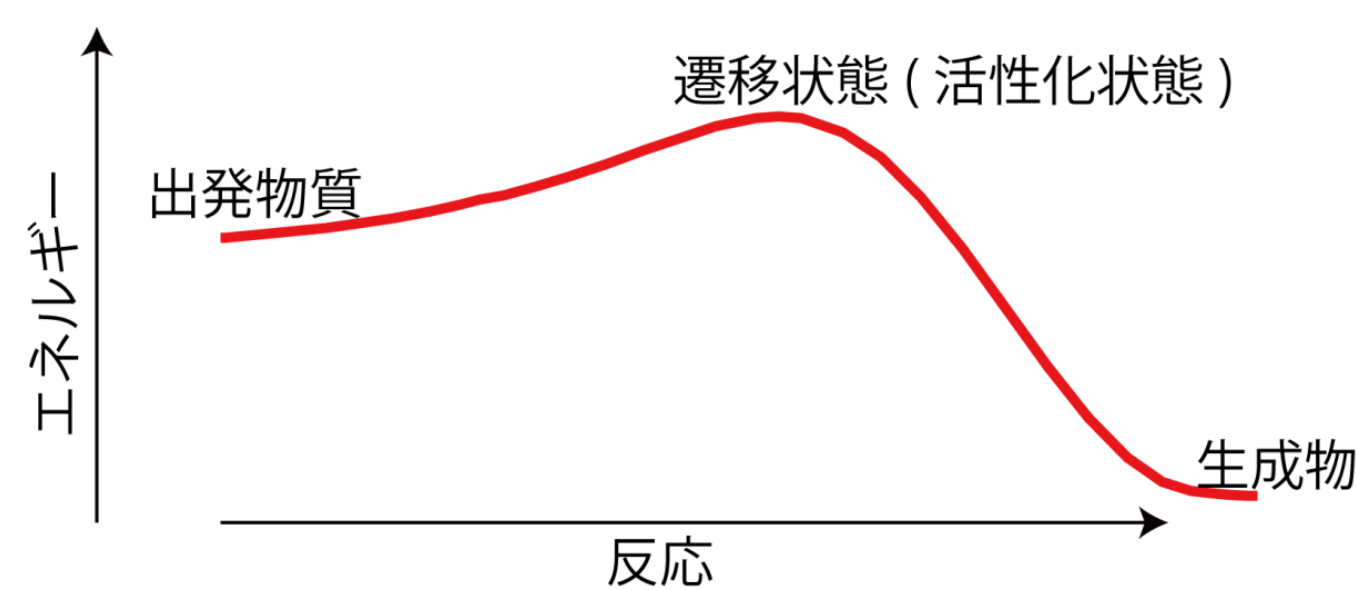
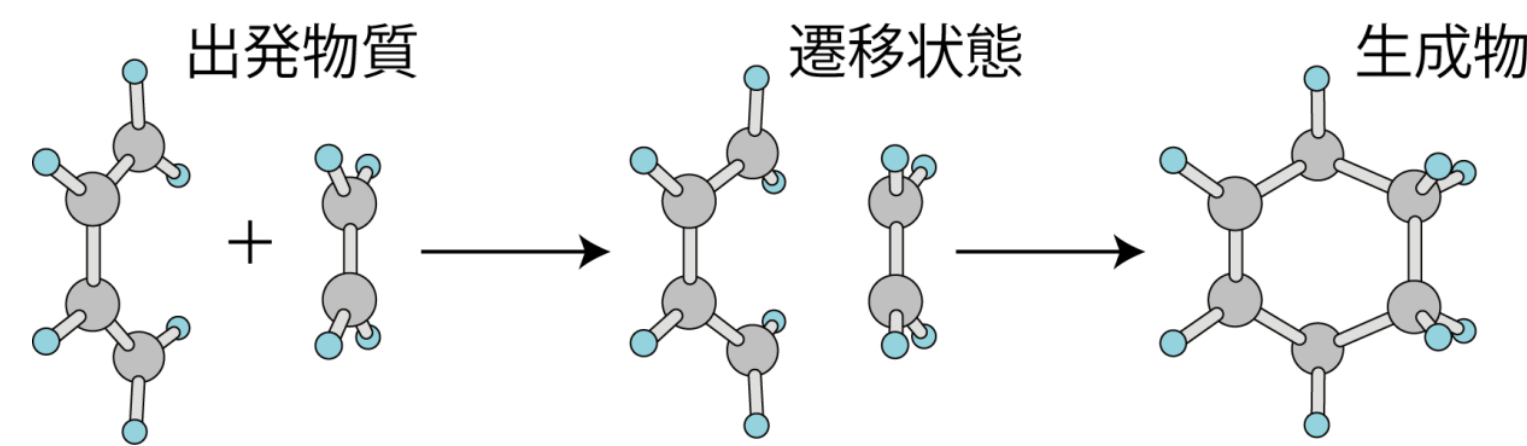
❖ 電子の状態をコンピュータで解く

- 一電子の波動関数(分子軌道)を解いて組み合わせることで全体の波動関数を構築することが可能

Hartree-Fock法 (1930年)

- 1960年頃からコンピュータによる計算が可能に！

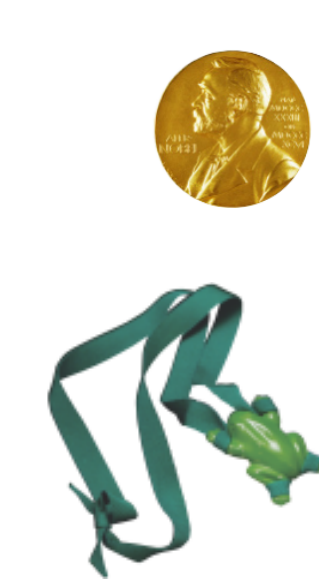
❖ 化学反応を理解する



反応の進みやすさは
山(遷移状態)の高さで決まる
山の高さを計算したい！

❖ 福井謙一先生の功績

化学反応の理論的解明
フロンティア軌道理論の提唱 (1952年)



福井 謙一
1981年ノーベル化学賞

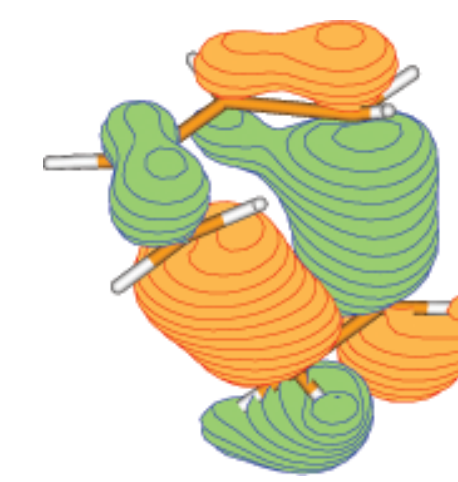
- 化学反応は結合の組み替え
- 分子軌道の変化を考えることで理解できるはず

- 電子の詰まっている軌道のうち高エネルギーのもの(HOMO)
電子の詰まっていない軌道のうち低エネルギーのもの(LUMO)
の間の電子のやりとりを考えればよい

ジェン
(LUMO)



ジェノフィル
(HOMO)



ジェン
(HOMO)

ジェノフィル
(LUMO)

反応の選択性や電子移動などを含む化学現象に対して
明瞭な説明を与えた

❖ 現在の福井謙一記念研究センター

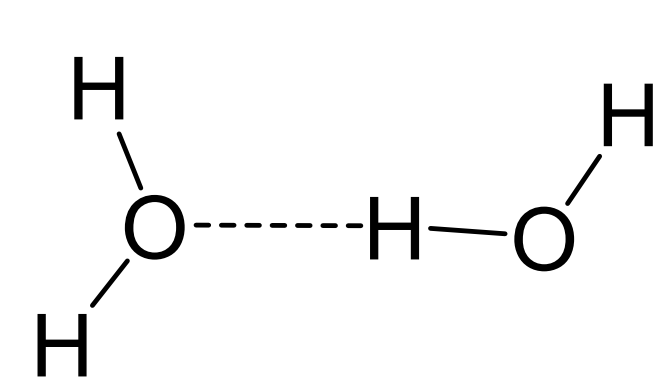


諸熊 奎治

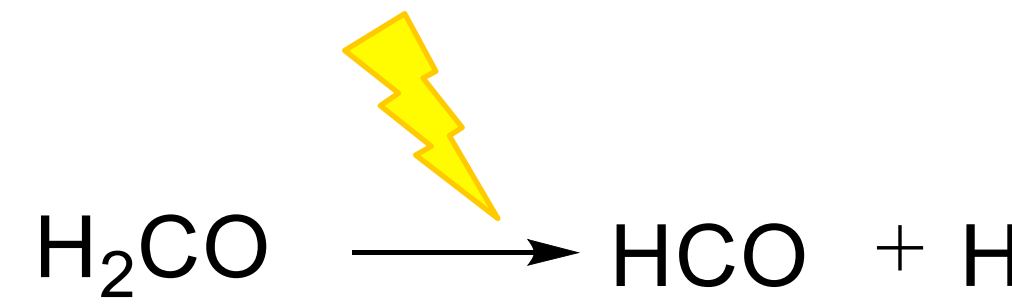


2013年のノーベル化学賞の"Advanced Information"の中で
重要な貢献をした7人の一人として紹介される

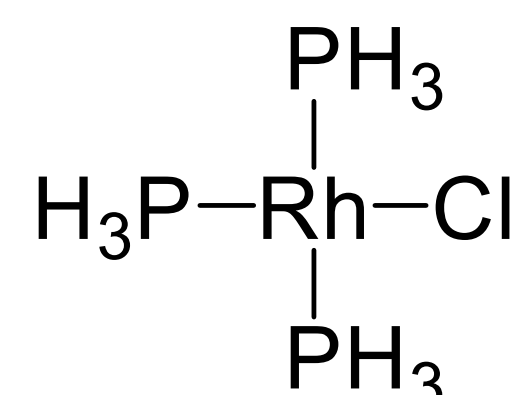
The work behind this year's Nobel Prize has been the starting point for both further theoretical developments of more accurate models and applied studies. Important contributions have been given not only by this year's laureates¹⁹⁻²² but also by many others including J. Gao²³, F. Maseras and K. Morokuma²⁴, U. C. Sing and P. Kollman²⁵ and H. M. Senn and W. Thiel²⁶.



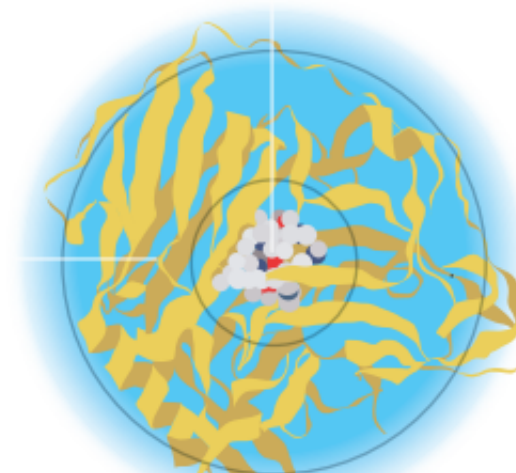
分子構造の決定



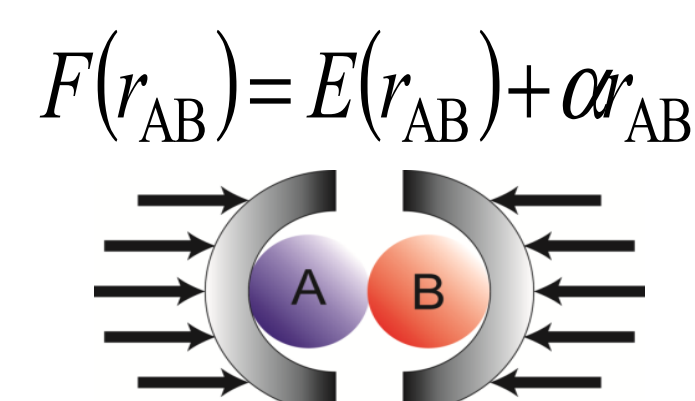
反応の遷移状態の決定



触媒サイクルの決定



ONIOM法の開発
タンパク質などの
巨大分子の計算が可能に



AFIR法の開発
自動的に反応経路を
探索することが可能に

現在の理論化学の分野では、
実在系に近い分子の計算を可能にする方法の開発と
それを用いた様々な化学現象の解明・新しい材料設計の
両面から研究を行っている

最近の研究@諸熊グループ

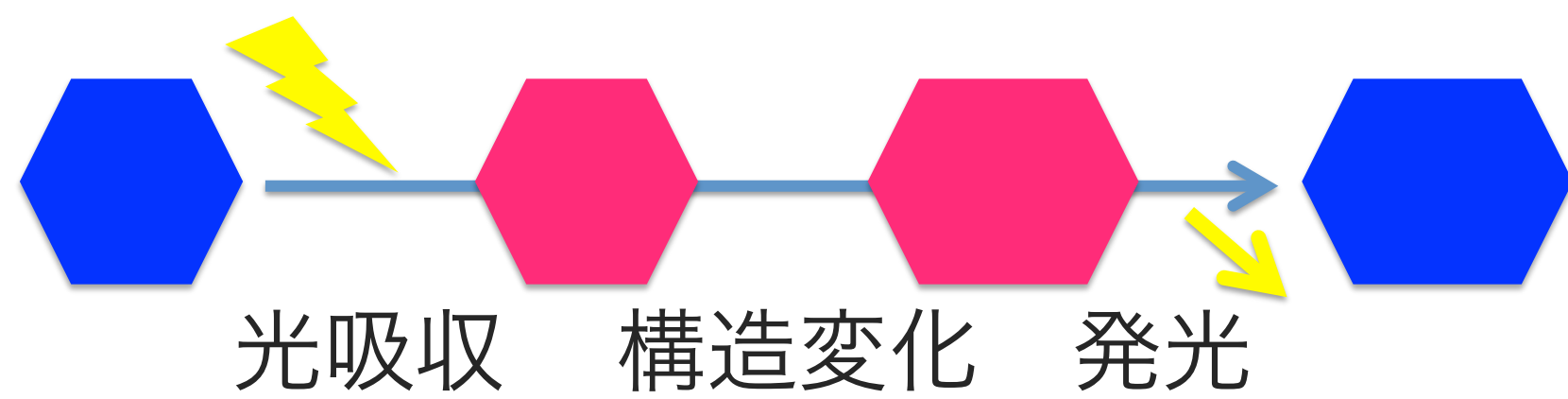
国際色＆個性豊かな博士たちが独自の研究を展開しています！

発光・消光のメカニズムを明らかにする

蛍光って何？

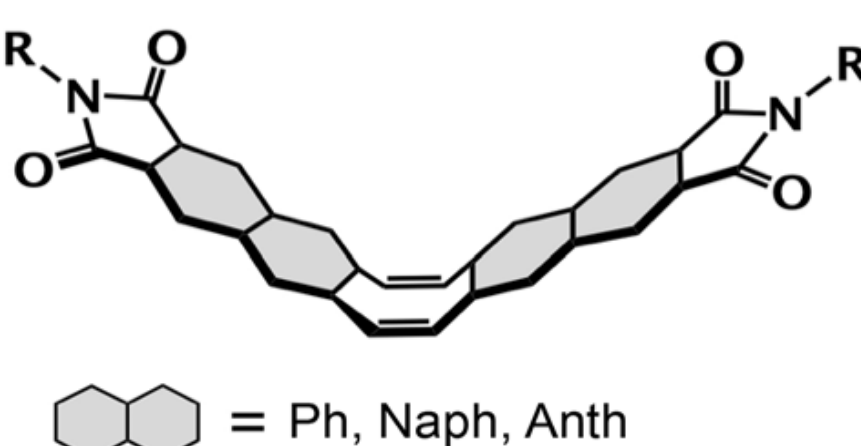
光を吸って高いエネルギー状態になった分子が、元の状態に戻る際に光としてエネルギーを放出する現象

環境依存発光を示す分子の消光メカニズム

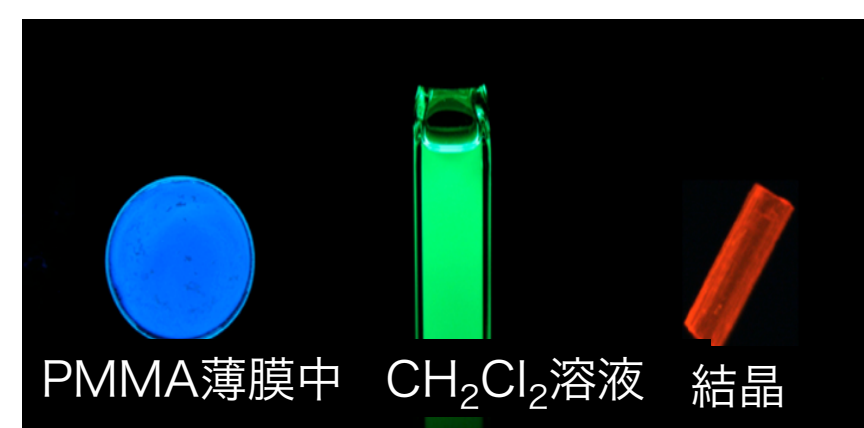


光吸収 構造変化 発光

1



Ph, Naph, Anth



	溶液中	ポリマー中
1)Ph/Bu	×	×
2)Naph/Bu	×	○
3)Anth/Bu	○	○

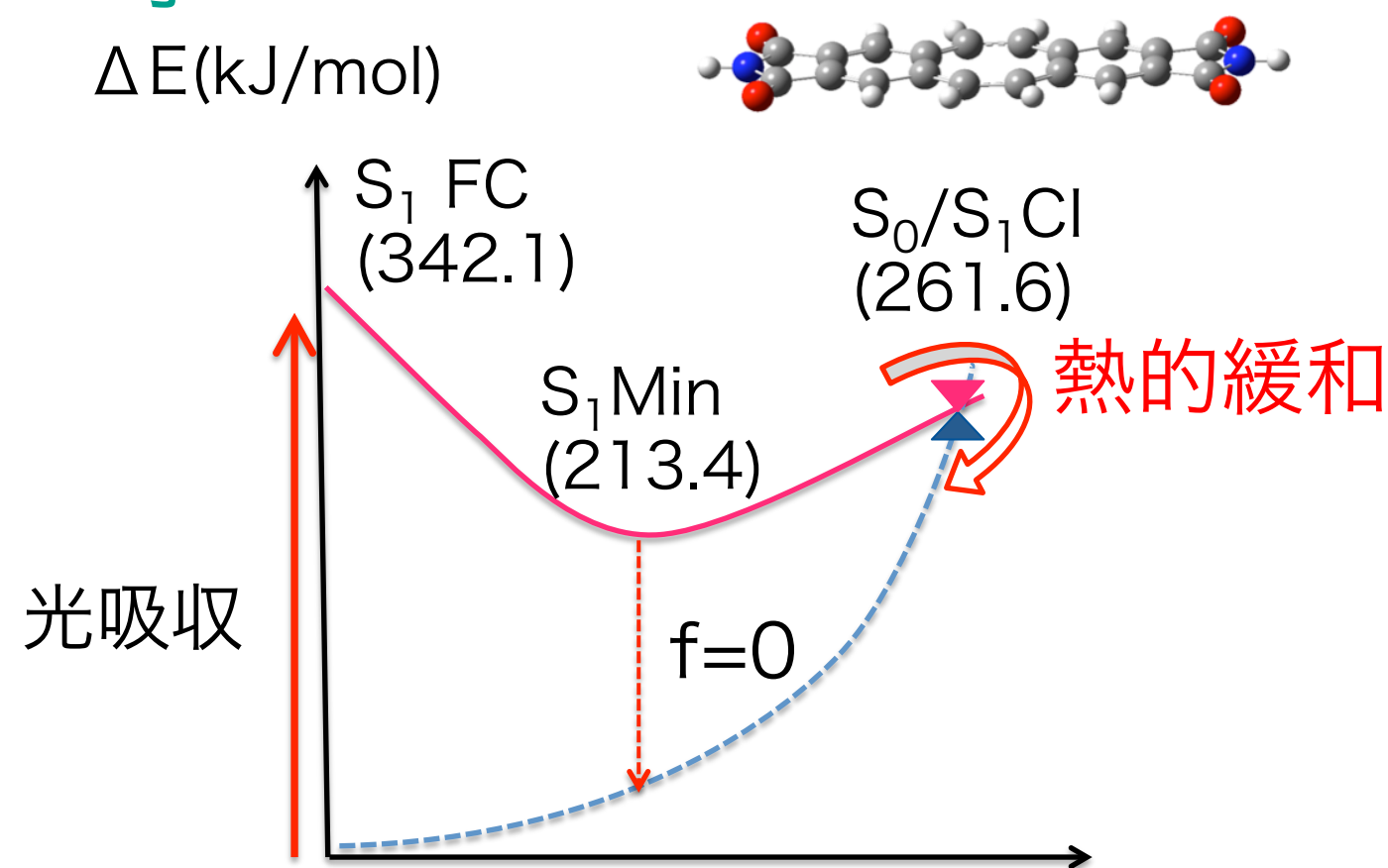
■ 分子1は環境によって蛍光色を変える“環境依存蛍光”

■ 光るかどうかはベンゼン環の数によって決まる

なぜ分子によっては光らないのか？？

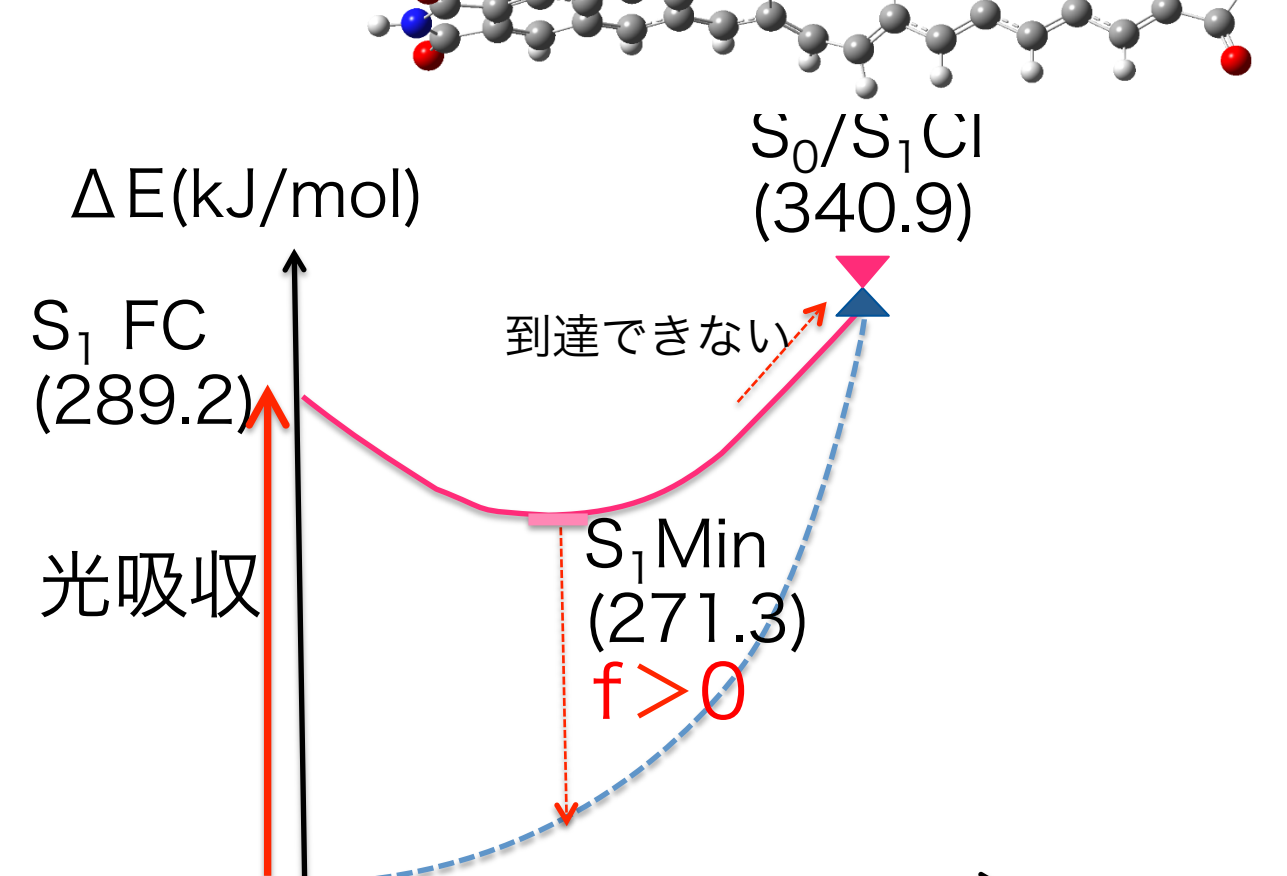
計算化学から得られる情報

ベンゼン環1枚の分子



- 量子力学的に発光が禁制
- 熱を発する過程はエネルギーが低く起こり得る

ベンゼン環3枚の分子



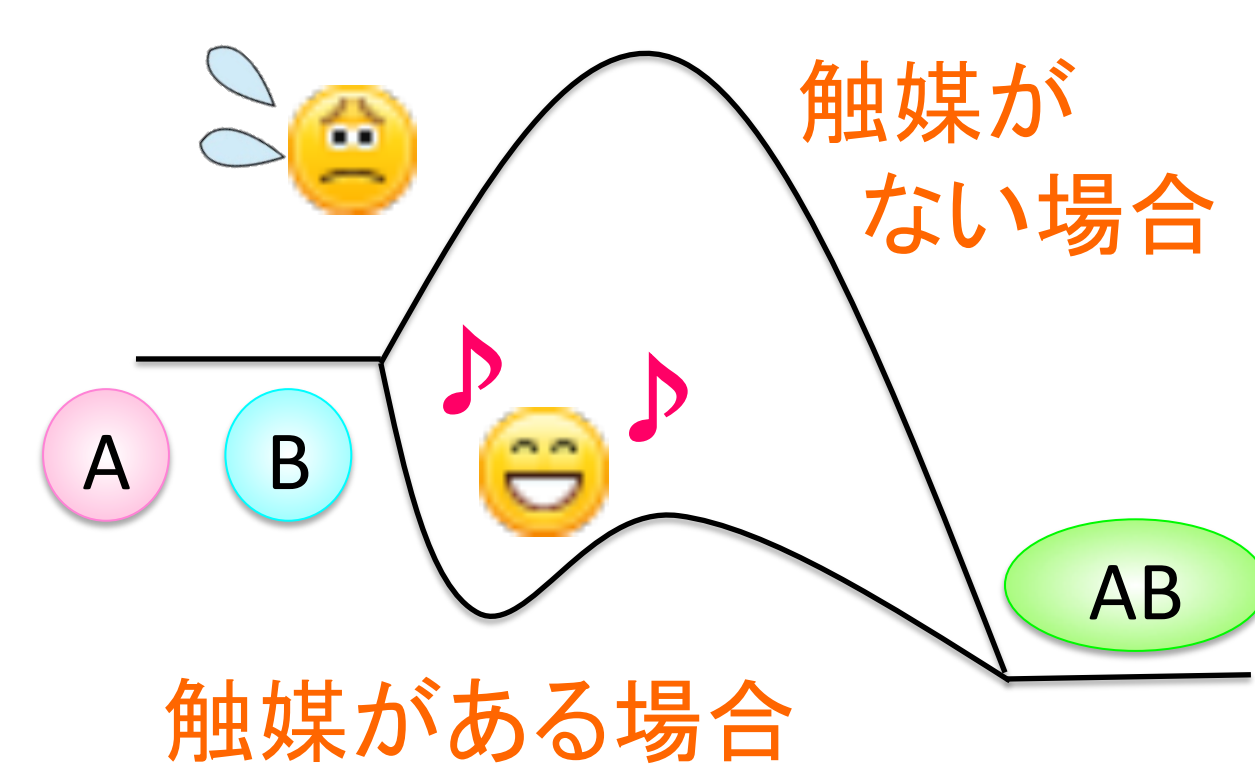
- 量子力学的に発光は許容
- 熱を発する過程はエネルギーが高く起こらない

蛍光材料の設計に役立てることができる！

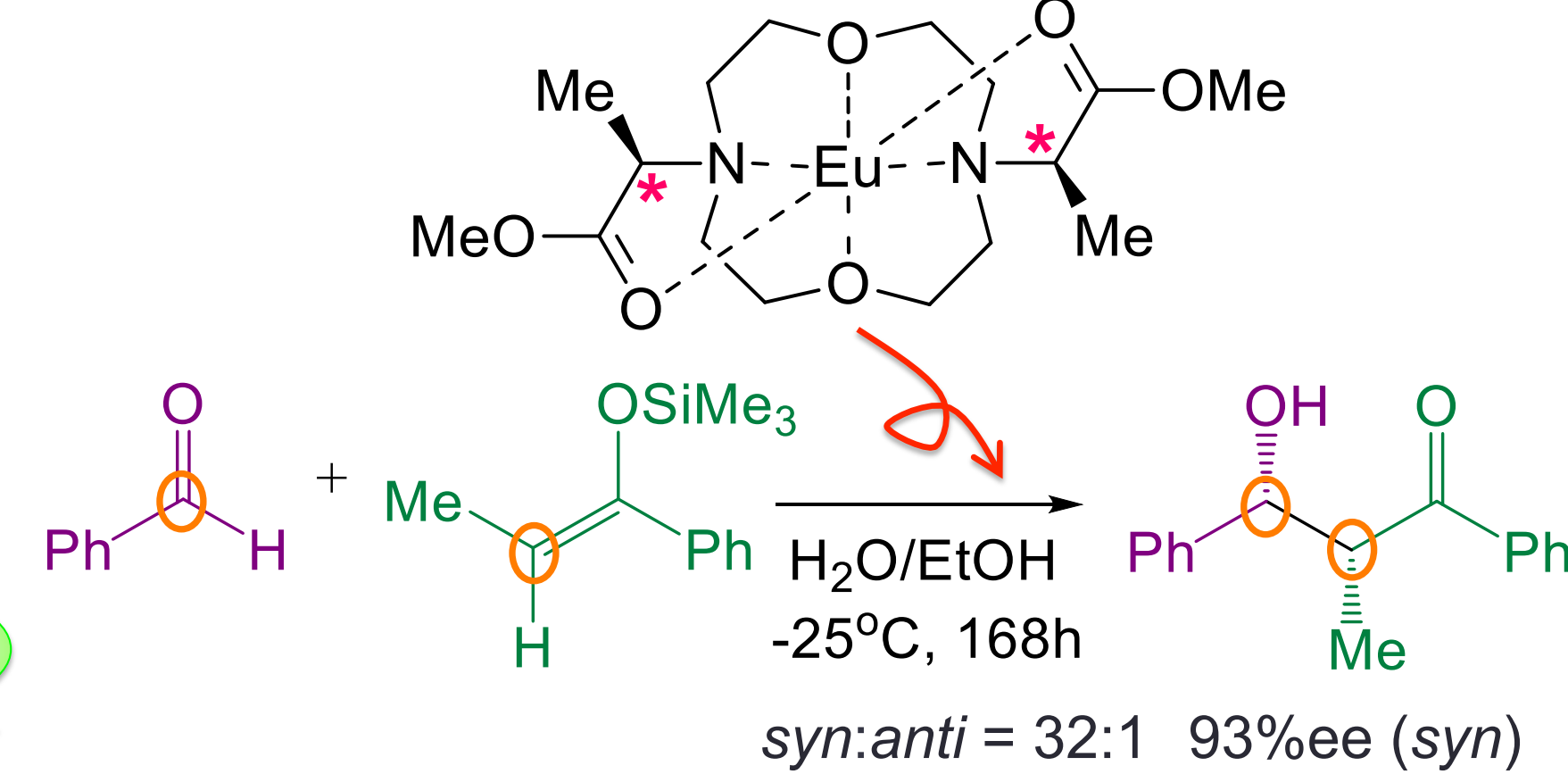
触媒反応のメカニズムを明らかにする

触媒って何？

化学反応を促進する魔法の薬



レアアースを用いる触媒反応

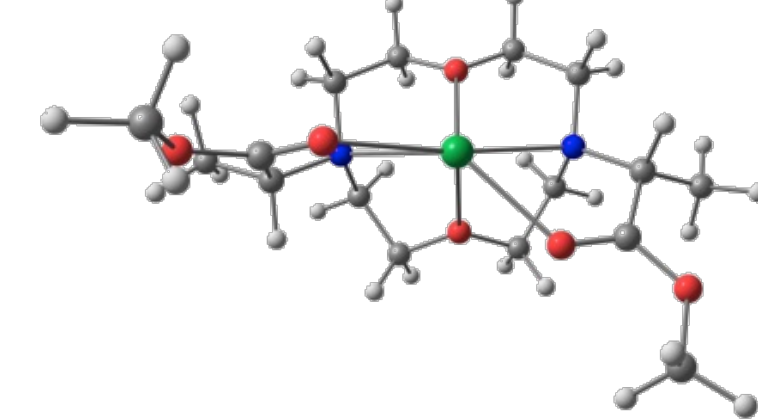


特定の構造の生成物だけ得られる

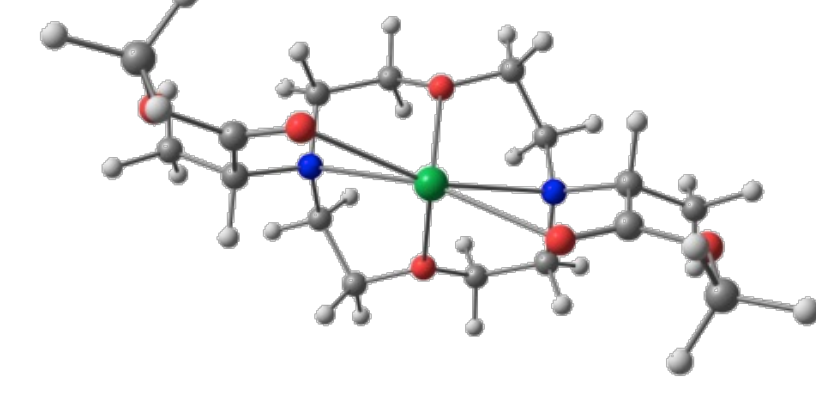
計算化学から得られる情報

1. 触媒の構造とエネルギー

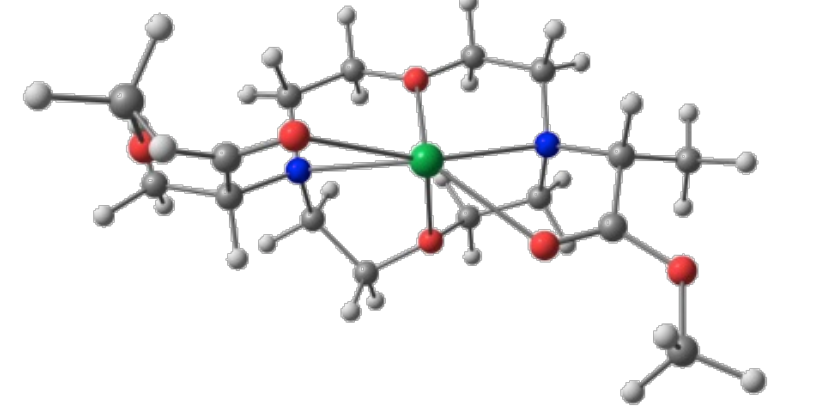
構造A (45%)



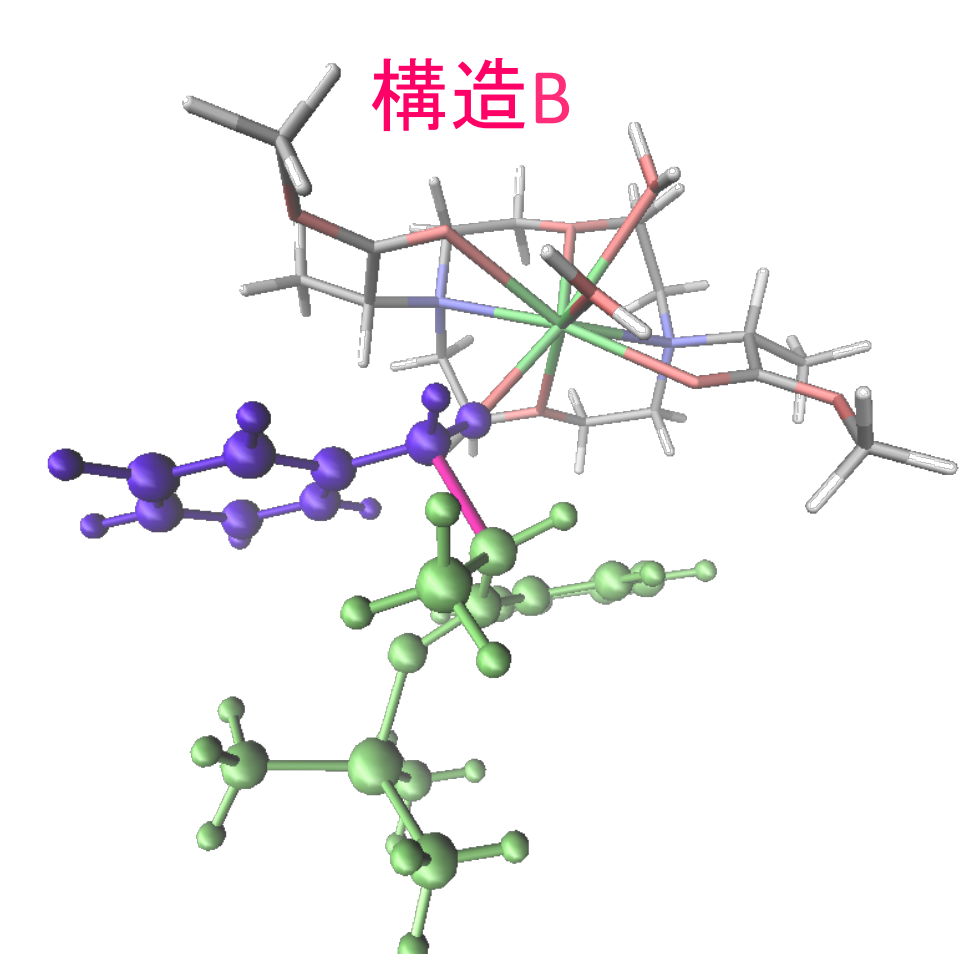
構造B (28%)



構造C (24%)

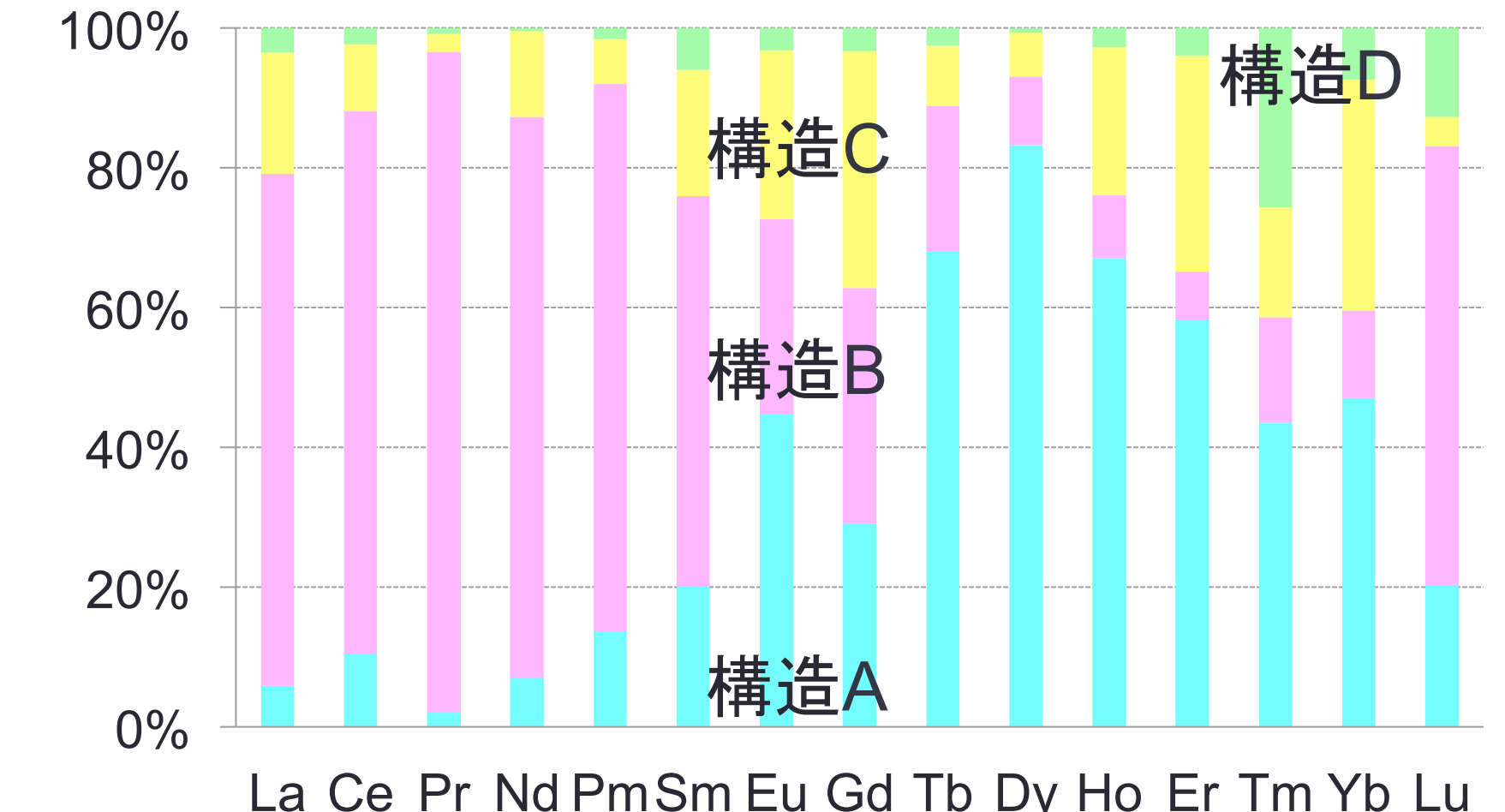


2. 遷移状態(山の頂点)の構造とエネルギー



触媒の構造Bを持つとき
遷移状態(山)を越えやすい

レアアースの種類を変えてみると



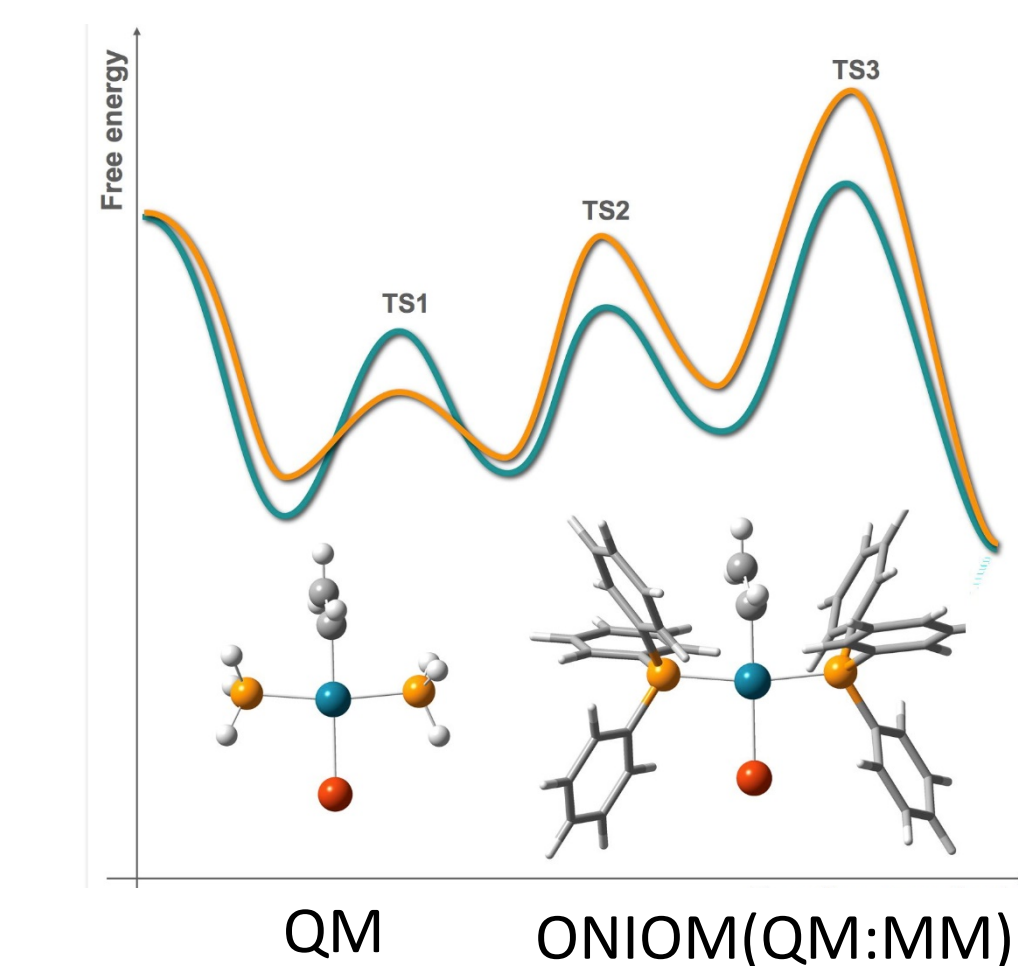
Prを使えば構造Bの存在比が多くなる
山を越えやすくなる→より良い触媒になる！

特定の構造分布比を多くすることが触媒設計のキーポイント

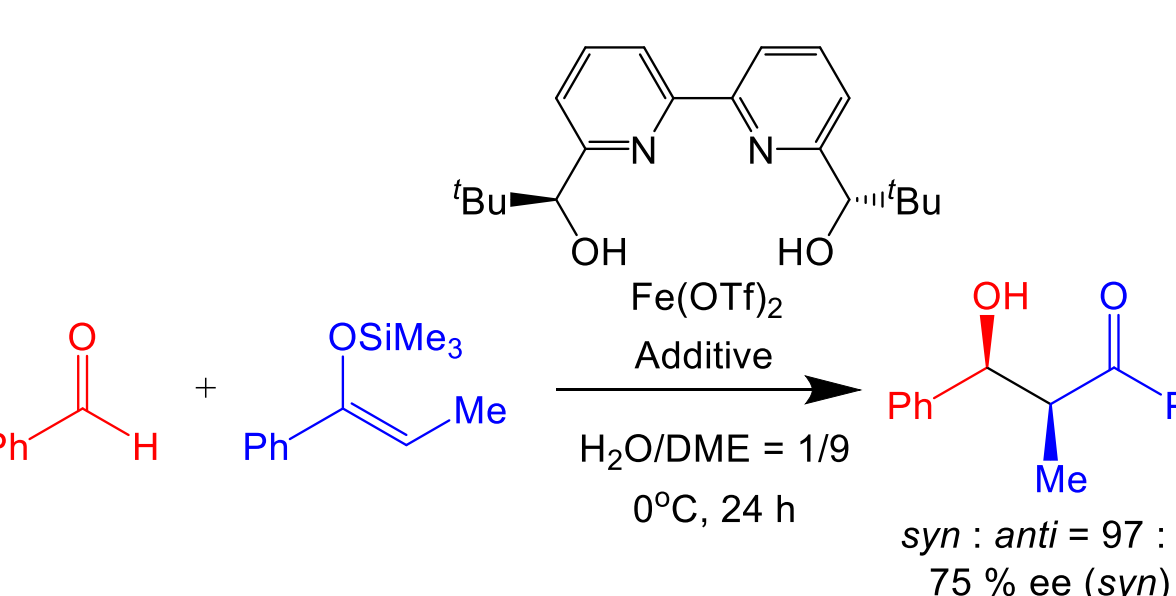
色々研究チーム

Transition metal homogeneous catalysis

Transition metal homogeneous catalysis is one of the most efficient ways to perform industrially and academically useful catalytic reactions in a controlled and selective fashion.

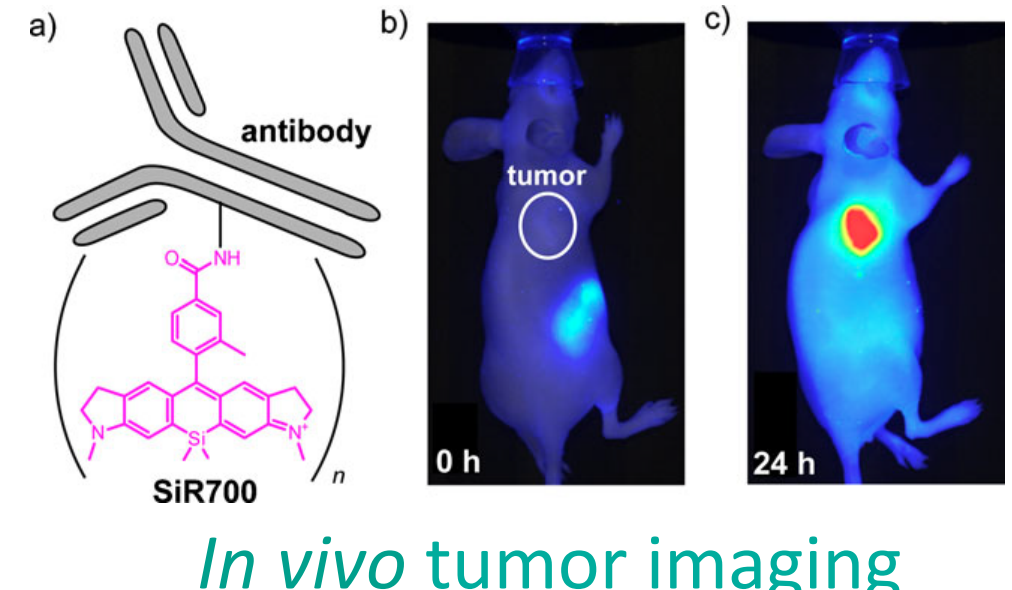
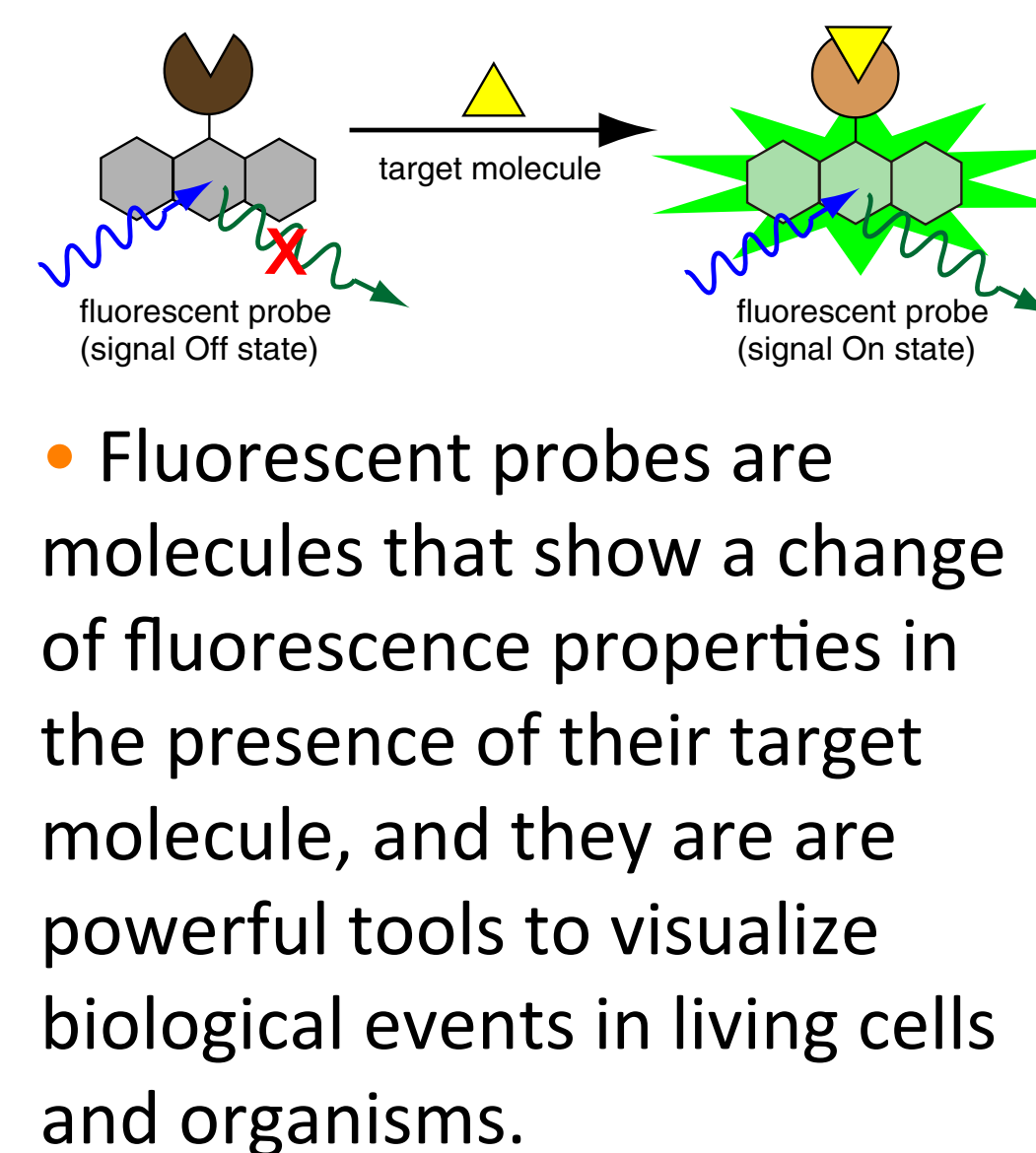


Computational chemistry is very useful to determine mechanistic and selectivity details of catalytic reactions, which are very important for the development of more efficient catalysis.

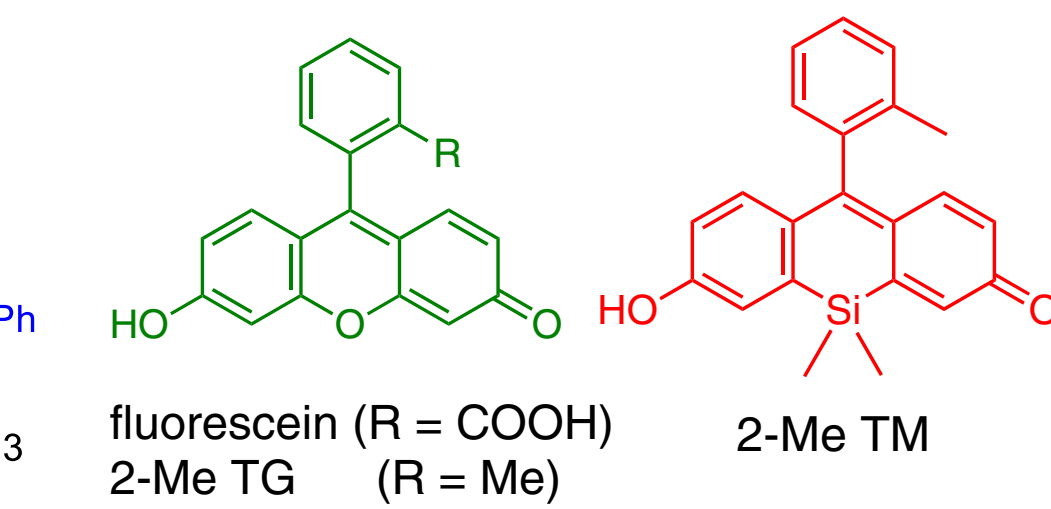


Fe(II) catalyzed aqueous Mukaiyama-Aldol reaction

Fluorescent probes



Computational chemistry is useful to understand the functions of fluorescent probes, and to develop new fluorescent probes with superior properties.

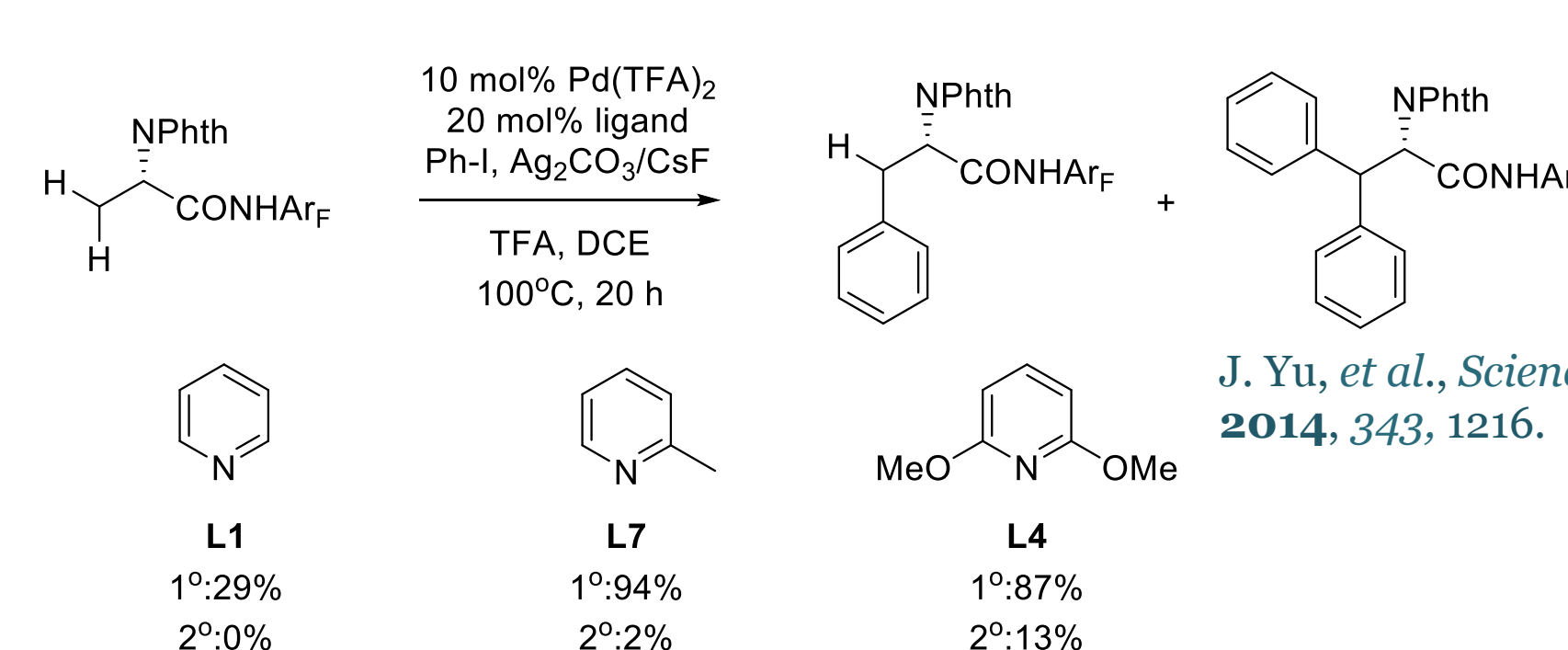


Fluorescent probes under study

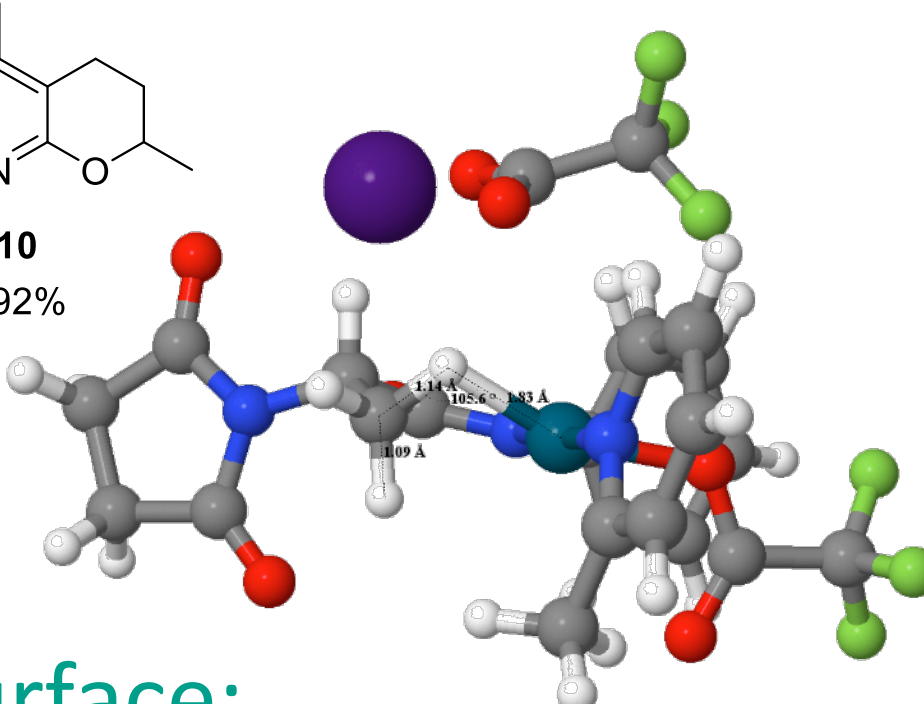
触媒反応研究チーム②

Theoretical Investigation on the Novel Pd(II)-Catalyzed Direct C(sp³)-H Activation

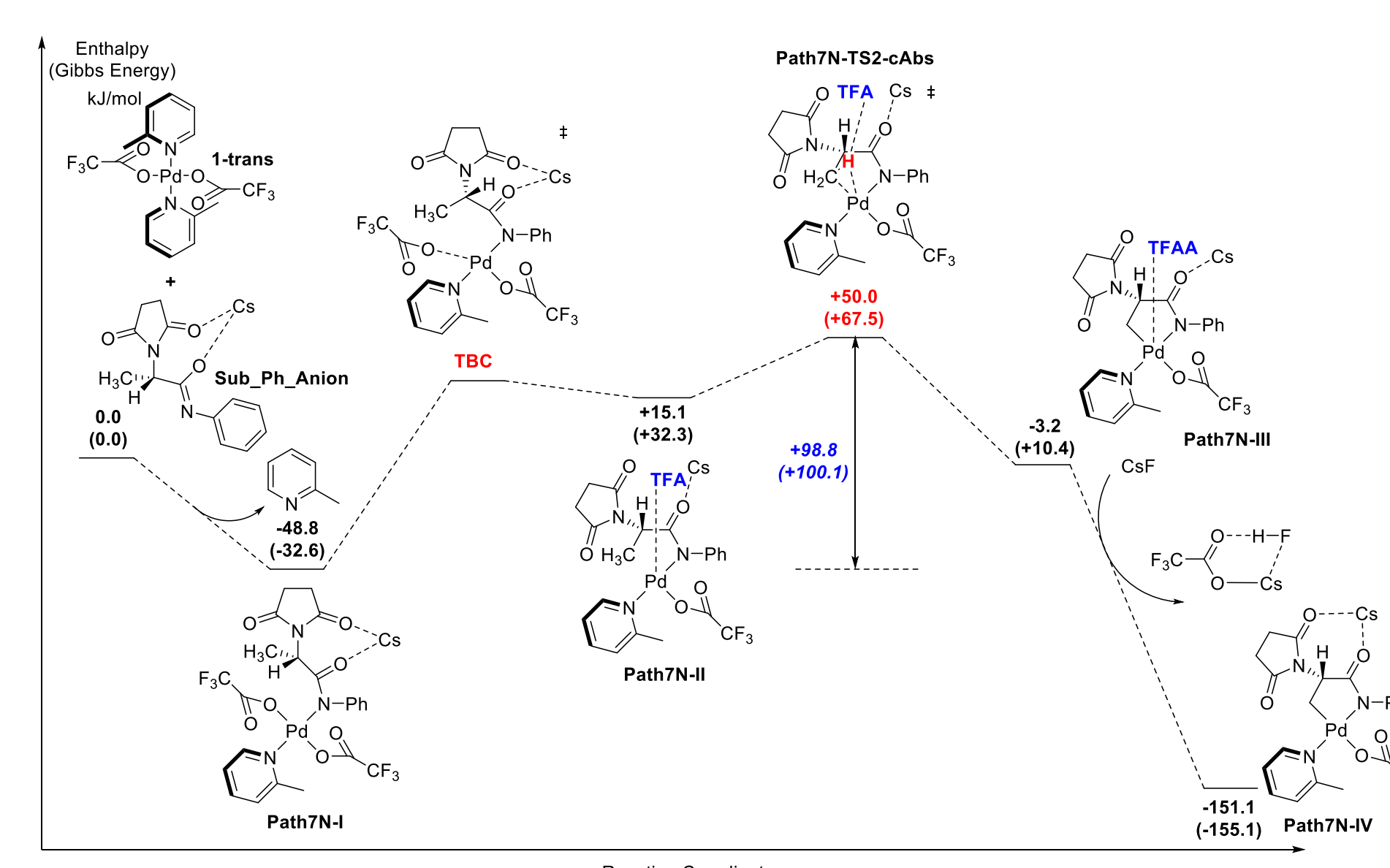
Primary and Secondary Arylation:



Structure of the TS



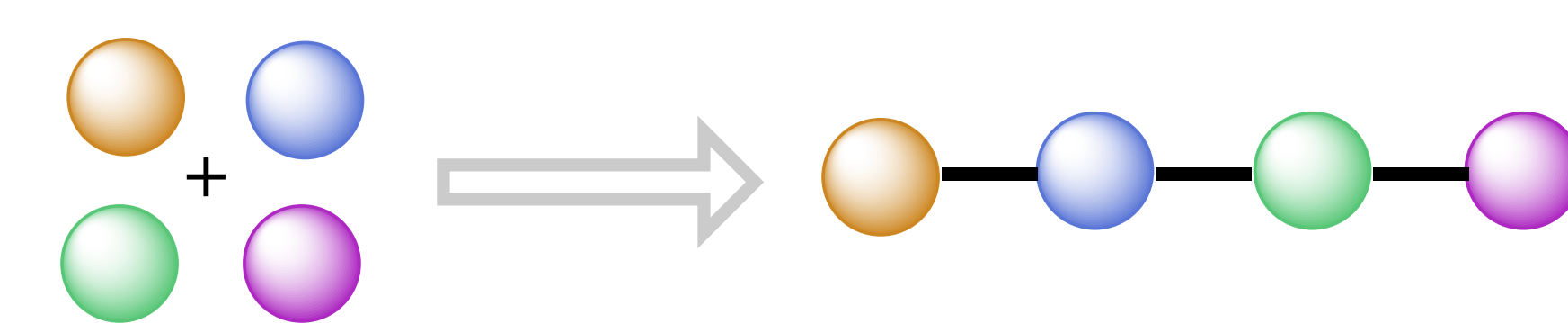
Gibbs Free Energy Surface:



触媒反応研究チーム③

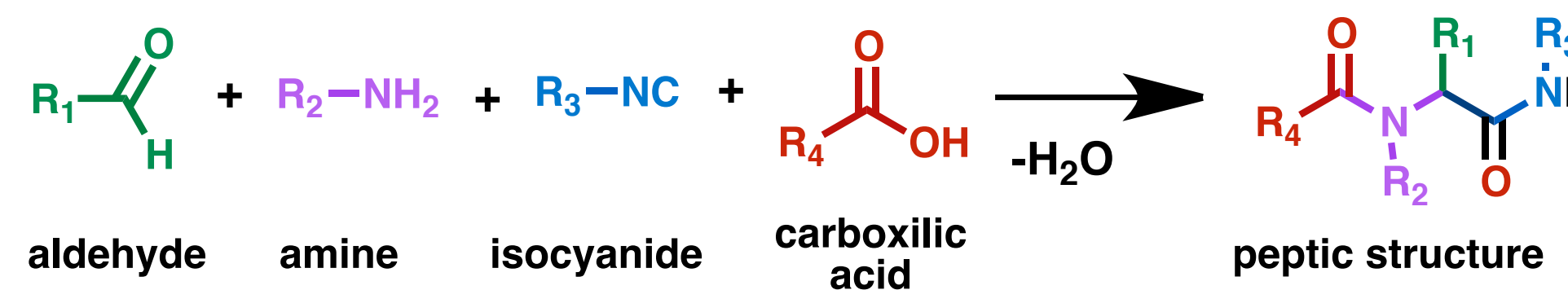
Theoretical investigation of Multicomponent Reactions

Multicomponent Reactions:



Respect various green chemistry concepts: reduced steps and side-products, reaction in water at room temperature

Ugi coupling:



What can bring theoretical chemistry?

Predicting the effect of the R₁ group, the solvent, a catalyst, or the change of one reactant.

Applications of the Ugi coupling in drug synthesis:

