

それでは、化学式 H_2CO_2 、H 原子 2 個、C 原子 1 個、O 原子 2 個、合計 5 個の原子が織り成す化学の世界のツアーに出かけましょう。

最初に、左の欄（以下、左欄）の上の方をみると、 H_2CO_2 という化学式の下に、分子構造の図があります。その下に、Explored by GRRM at the level of B3LYP/6-31G* と表示されています。これは、 H_2CO_2 という化学式で表される化学の世界を調べた方法についての記述で、専門的なことが示されています。「GRRM」は、 H_2CO_2 について反応経路をコンピュータで自動探索するためのコンピュータプログラムの名称です。反転文字で示された「GRRM」をクリックすると、GRRM プログラムのホームページ、<http://iqce.jp/GRRM/> が、ブラウザ上に表示されます。「B3LYP/6-31G*」は、自動探索を行うために用いた理論の種類を示しています。（GRRM のページを開いたときは、ブラウザの戻るボタンで、 H_2CO_2 の表示に戻ってください。）

左欄の「©」の下に、Explored: EQ14 TS46 という表示がありますが、ここには、GRRM プログラムで探索された平衡構造 (EQ) と遷移構造 (TS) の数が、それぞれ、示されています。EQ は原子の集団がつくる安定構造を表し、TS は反応の活性化状態（遷移状態）を表しています。

GRRM プログラムで探索された結果の概要は、左欄にリストアップされています。

Explored : の表示のすぐ下から、EQ0、EQ1・・・、その下に、TS0、TS1・・・、DDC0、DDC1・・・、UDC0、UDC1・・・などがリストされています。

最も安定な平衡構造 (EQ) が EQ0 で、各 EQ にはエネルギーの低い順に 0 から番号付けされています。

TS は、左欄の EQ のリストに現れた順番に通し番号がついています。DC はいくつかの原子の集団に分かれる「解離チャンネル」を表しており、DDC (Downward DC) は、TS を経てエネルギーが下がりながら解離する反応経路を、UDC (Upward DC) は、EQ から直接エネルギーが上昇しながら解離する反応経路を、それぞれ表しています。DDC や UDC も、左欄のリストに出現した順に通し番号がついています。

EQ、TS、DDC、UDC のリストを見るには、左欄の右端のフレームの上部にある暗色の四角いマークをマウスの左ボタンで下にドラッグして行くと、EQ、TS、DDC、UDC がすべて現れ、最後に「to the top of this page」が表示されます。「to the top of this page」を左クリックすると、左欄最上部が表示された最初の状態に戻ります。フレームの暗色四角形を上へドラッグし続けても移動できますし、マウスポインタを左欄の中に置いた状態で、マウスホイールを上下に動かすことでも、左欄の内容を素早く上下に移動できます。

2. グローバルマップ(反応経路ネットワークの全体図)と閲覧方法

細かなことは、後回しにして、反応経路ネットワークの全体を概観してみましょう。

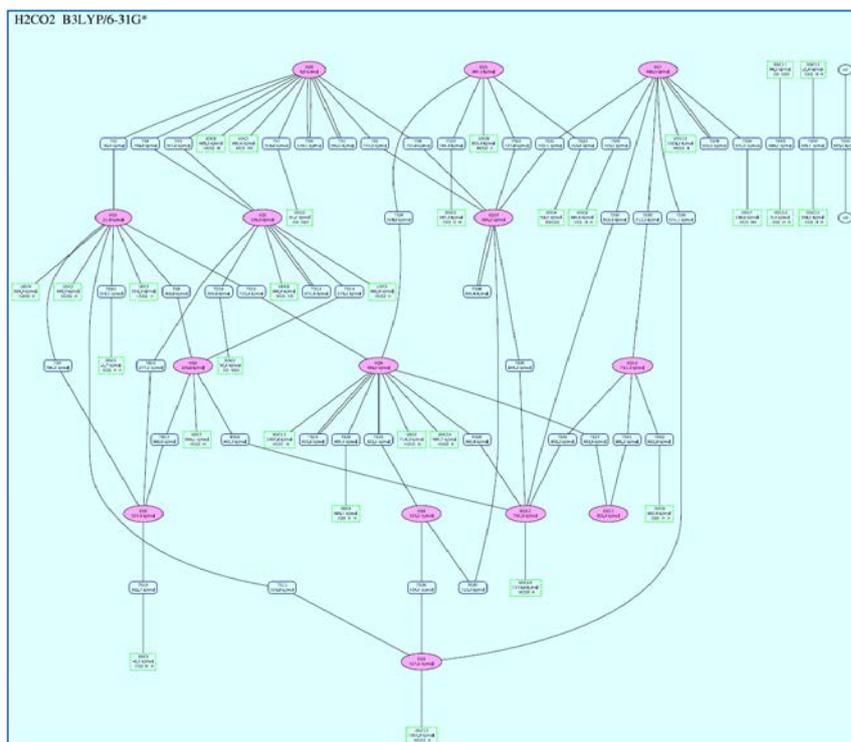
左欄の最上部に表示された「Reaction Routes of H_2CO_2 」のどこかを左クリックしてください。

grrm.pdf というファイルが、ブラウザの新しい「タブ」として開き、GRRM で探索された H_2CO_2 の反応経路ネットワークの全体のマップ（グローバルマップ）が表示されます。最初に現れた表示は、タブに「GRRM-GDSP」と表示され、新たに開いた表示のタブには「grrm.pdf」（または、「iqce.jp」）と表示されています。

ブラウザに複数のタブがあるときは、タブをドラッグしてブラウザの枠外に引き出すと、ドラッグされたタブの内容が、別のブラウザとして開きます。逆に、分離したタブを、別なブラウザの最上部までドラッグすると、ブラウザどうしが結合し、1つのブラウザの表示に戻ります。

ブラウザ全体の枠のサイズは、枠の端をドラッグすることで変更できます。ブラウザの表示内容が枠に入りきらないときは、縦や横の移動棒（スクロールバー）が現れますので、移動棒をドラッグすることで、枠内の表示を移動させることができます。

全体図の表示内容は、「Ctrl キーと＋キー（または－キー）を同時に押す



(または、Ctrl キーを押しながらマウスホイールをまわす) 操作で拡大 (縮小) できます。拡大すると、どんどん細かなところまで、見えてきますが、枠内に収まりきらなくなるので、移動棒で適宜ドラッグして見たい部分を枠の中に移動させます。pdf の閲覧画面の機能を使うと、+ ボタンで拡大・縮小できますし、枠 (Window) やページにあわせるボタンを使って一気にサイズを変更することもできます。

グローバルマップは世界地図に相当しますので、独立したブラウザ (タブを枠外にドラッグすると別のブラウザになる) で表示しておいて、必要に応じて拡大縮小し、見たい部分を閲覧すると便利です。

それでは、H₂CO₂ のグローバルマップの世界を少し覗いてみましょう。ブラウザの移動棒や拡大・縮小で調べてもよいのですが、ここでは、ブラウザの検索機能を利用してみましょう。(Google Chrome の検索機能は、URL の右端にある「!」をクリックして「検索 (F)」を選ぶと (Ctrl+F で)、URL 窓の右下部分に「検索窓 (文字入力できる枠) が現れます。)

ブラウザ内のグローバルマップに表示されている「EQ2」「TS3」などの文字が、はっきり判別できるよう、表示サイズを拡大してください。

検索窓に、入力フォントを小文字・英数にして「EQ10」と入力してみてください。

表示窓の中ほどに EQ10 のピンクの楕円が出るはずですが、そして楕円内部の「EQ10」の文字に、網掛けマークがついて、「EQ10」のようにになっているはずですが。

次に、検索窓の EQ10 の最後の 0 を消して「EQ1」にして Enter キーを押してください。

すると、EQ11 に飛びます (EQ1 に飛ばないのは、EQ11 も EQ1 の検索対象になっているからです。検索窓の右端に 3/5 と表示されていることからわかるように、EQ1 での検索に該当するものは 全部で 5 個あり、その 3 番目ということです。他の該当箇所へは、検索窓の右側に表示された「^」ボタンを押すと移動します。「^」を押すと 2/5 へ移動し、「v」を押すと 4/5 へ移動します。さらにボタンを押すと 1/5 や 5/5 に移動できます。1/5 で「EQ1」のところに移動します)。

次に検索窓の文字を全部消して「TS7」を半角で入力してみてください。どうでしょうか？

角が丸い長四角の枠の中に「TS7」が確認できますでしょうか？

この TS7 は、EQ0 と DDC0 を結ぶ TS であること、わかりますでしょうか？

DDC は、TS を超えて下り坂に沿って解離する反応経路ですが、この場合の解離生成物は、「CO H₂O」であることが緑の点線の四角い枠の中に表示されています。それぞれの構造のエネルギーが kJ/mol 単位で示されていますので、エネルギーがどれだけ違うかもわかります。TS は確かにエネルギーの高いところにあることが確認できます。EQ0 は一番エネルギーの低い構造なので、そのエネルギーは 0.0 kJ/mol となっています。

EQ0 につながる反応経路は、TS0 から TS7 までと、UDC0、UDC1、全部で 10 本の反応経路があることがわかります。ここで、TS を超えて他の EQ につながるのはよいとして、TS0 や TS1 は、EQ0 から出て同じ EQ0 に戻っています。これは、反応とはいええないものですし、何かの間違いではないかと疑問がわきます。実は、面白いことを表していますが、詳しいことは、あとの「お楽しみ」としておきましょう。

H₂CO₂ のグローバルマップは、かなり複雑で、いろいろ込み入ったところがあります。このような反応経路の全貌を、研究者が個々の反応についての調査を積み重ねて明らかにすることは、気が遠くなるほどたいへんな作業になりますが、GRRM プログラムは、このような複雑な反応経路ネットワークの全貌を、自動的に探索し、調べあげてくれます。(文献を調査してみると、H₂CO₂ の反応経路を量子化学計算で調べた論文は、1960 年以降、非常にたくさんあり、少なくとも数百名の研究者がかかわっています。ただし、それぞれの論文が扱っている EQ や TS は部分的なケースとなっており、GRRM プログラムでの探索結果が発表されるまでは、全貌は知られていませんでした。)

3. 探索された構造や反応経路の調べ方

グローバルマップにリストされているそれぞれの構造が、どんな形をしているのか、見るにはどうしたらよいか、気になりますね。グローバルマップ grrm.pdf の表示はそのままにして、最初に開いた GRRM-GDSP の表示の方に戻しましょう。

最安定の EQ0 の構造は、左欄のリストの最上部と右側のフレームの上段に表示されています。構造の画像を左ボタンでドラッグすると向きが変わりますし、右ボタンで上下にドラッグすると大きさがかわります。また、ブラウザ上の表示の大きさは「Ctrl + + または - を同時に押す (または、Ctrl キーを押したままマウスホイールをまわす) 操作で変えられますので、見やすいように調節してください。

左欄のリストの EQ0 の部分を見てみましょう。縦のフレーム線の左上の暗色ボタン (スクロールボタン) をマウスの左ボタンでドラッグすると、次のようなリストが [EQ0] に続いて現れます。

[EQ0]

EQ0 の画像

Cs ENERGY= 0.0 kJ/mol (-189.7554587 Hartree)
 Energy+ZPE= 0.0 kJ/mol ZPE= 0.0339367
 CONNECTIONS:
 o TS0 (149.1) o EQ0
 o TS1 (590.1) o EQ0
 o TS2 (60.6) o EQ1
 o TS3 (347.6) o EQ2
 o TS4 (769.8) o EQ2
 o TS5 (707.0) o EQ10
 o TS6 (747.9) o EQ10
 o TS7 (316.6) o DDC0
 o UDC0 o
 o UDC1 o

[EQ1]

EQ1 の画像

Cs ENERGY= 21.8 kJ/mol (-189.7471742 Hartree)
 Energy+ZPE= 20.7 kJ/mol ZPE= 0.0335357
 CONNECTIONS:
 o TS2 (60.6) o EQ0
 o TS8 (356.9) o EQ3
 o TS9 (794.2) o EQ4
 o TS10 (721.6) o EQ6
 o TS11 (553.8) o EQ9
 o TS12 (319.2) o DDC1
 o UDC2 o
 o UDC3 o
 o UDC4 o

のように、EQ0 や EQ1 のリストが続いて表示されています。

[EQ1] と表示されている [] 中の EQ1 をクリックしてみてください。すると、右の上欄に、EQ1 の構造の画像が表示されます。左欄の[EQ0]の表示の EQ0 をクリックすると、右上欄の図は、最初に表示されていた EQ0 の画像に戻ります。つまり、左欄のリストの[] 中の構造番号をクリックすると、右上欄にその構造の画像が表示されるようになっていきます。EQ だけでなく、下の方に出てくる TS や、DDC、UDC も同様にその構造を表示させることができます。(EQ0 や EQ1 の画像は、左欄にも表示されていますが、ブラウザの画像表示数の制約で EQ10 までしか左欄の画像表示はありませんので、EQ11 以降や、TS などの構造は、[] 中の構造番号をクリックして、右上欄に表示させると、閲覧できます。)

左欄の[EQ0]の下には、EQ0 の周りの反応経路が全部リストされています。グローバルマップの EQ0 につながっている反応経路が、ここにすべてリストされています。TSn の形式で示された TS を経てどの構造へつながるのかは、TS のエネルギー (単位 : kJ/mol) を記した () の右側に EQn の形式で構造番号が示されています。TS を経たあと、EQn ではなく解離チャンネル DDCn につながることもあります。

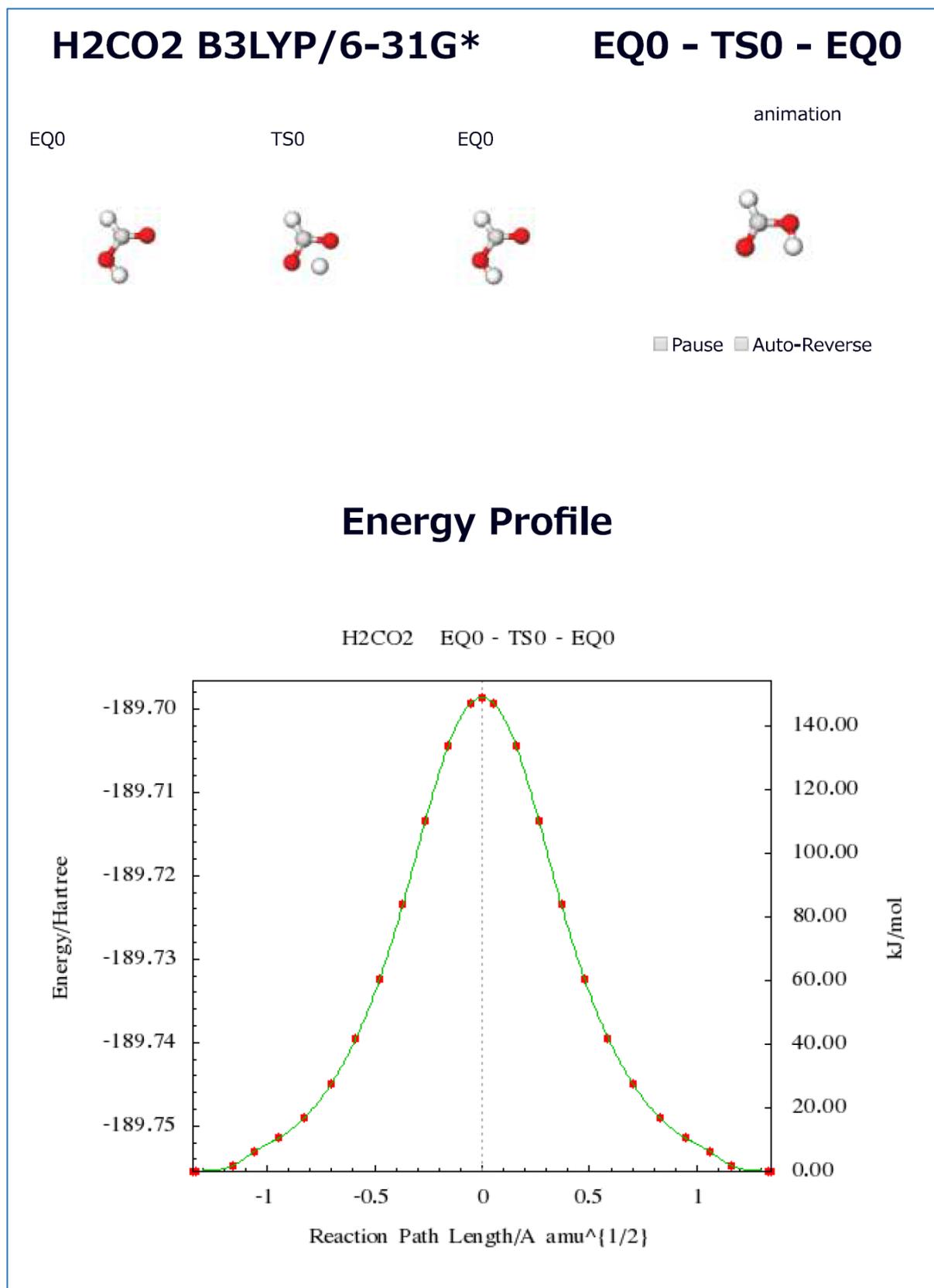
ここで、グローバルマップでも見ましたが、TS0 や TS1 は、TS を超えたあとで元の EQ0 に戻っています。これは、同じ構造に戻るの、「化学変化の経路」とはみなせませんが、GRRM プログラムではこのような「経路」もみつかります。EQ0-TS0-EQ0 がどのような「経路」なのか確かめるため、この経路全体の情報を、つぎの画面を開いて、見てみましょう。

左欄のリスト

o TS0 (149.1) o EQ0

の中央のエネルギー値 149.1 の前の () のところをクリックしてみます。

すると、EQ0-TS0-EQ0 の「反応経路情報」が、次のように、1 つの画面に表示されます。



上の方に表示されている画像から、EQ0、TS0、EQ0 の構造がわかりますし、上の画像の右端の animation (動画) から、この「経路」にそった原子の動きが見てとれます。つまり、この「経路」では、O 原子●の先にある H 原子○ (O-H の H) が、結合していた O 原子から放たれて O-C-O の三角形の底辺 O···O に沿って飛行し、結合していなかった方の O 原子と結合する位置へと移動していることがわかります。

経路に沿う原子の動きの animation は、最後の構造から不連続に最初の構造に戻って繰り返されていますが、Pause の前の□をクリックすると、その時点の形に固定され、停止します。もう一度 Pause の をクリックすると、animation が再開します。animation の最後の構造から元の形へと連続的に戻るようにす

るには、Auto-Reverse の前の□をクリックすると「自動リバースモード(≠)」になります。

構造の図をマウスの左右のボタンでドラッグすると、図の表示方向やサイズを変更することができます。

2つある O 原子の 1 方から他方へ、H 原子をキャッチボールのように放り投げて受け取る運動、これが、EQ0-TS0-EQ0 という「経路」の正体でした。このキャッチボールでは、H 原子を受け取った構造は、どちらも HCOOH で、同じ形のギ酸分子の構造になるため、この「経路」は、化学変化を示す反応経路とはいえませんが、ミクロの世界で原子の動きに着目すると、H 原子が一方の O 原子から他方の O 原子へと受け渡される反応過程を表しています。GRRM プログラムは、このような反応過程も見過ごさずにつかまえてくれます。(なお、2つの O 原子が、質量数の違う同位体であれば、TS0 を経由する経路は、同位体組成の違う異性体分子 (アイソトポマー) の間の反応経路を示します。)

EQ0-TS0-EQ0 の画面の下の方を見ると、「Energy Profile」(TS 前後のエネルギー変化を示した図) が出ています。この図は、GRRM の出力ファイルを可視化のためのプログラム GDSP で自動処理して得たもので、横軸の中央の縦線的位置が TS に対応し、TS から最大傾斜線にしたがって反応経路を追跡して得られる固有反応経路 (IRC) に沿うエネルギー変化を示しています。この場合は、両端が同じ EQ0 なので、左右対称な、一山の曲線になっていて、EQ0 からエネルギーが最高になる TS0 までのエネルギー障壁の高さは、約 150 kJ/mol であることがわかります。エネルギー障壁の正確な高さは、GRRM-GDSP のページの[EQ0] のところの次の表示

o TS0 (149.1) o EQ0

から、149.1 kJ/mol であることがわかります(グローバルマップの TS0 のエネルギー値からもわかります)。

なお、Energy=で表示されたエネルギー値や Energy Profile の図のエネルギー値は、理論計算の結果をそのまま用いて得られたもので、たいいてい場合は、その値を用いて議論されますが、エネルギー値が接近している場合の比較や、実験データとの厳密な比較をするときには、振動のゼロ点エネルギー (ZPE) の補正を行う必要が生じる場合があります。

ZPE は、絶対零度でも、原子の位置が完全に静止できずに振動するという量子力学的効果のために生じます。ZPE の大きさは、個々の EQ や TS で異なるため、それぞれの EQ や TS の ZPE の値を使って、補正しなければなりません。ZPE の大きさは、左欄の各構造のリストのところに、ZPE=・・・として表示されています。EQ0 の ZPE の値を見ようとすると、ZPE=の右辺の数値が、フレームの枠外になっていて、見えなかもしれません。左欄のフレームの右にはみ出た部分は、次の 1) - 3) の方法で、見ることができます。

- 1) 左欄の下にある、暗色横棒 (スクロールバー) を右にドラッグする。
- 2) 左欄とその右を仕切るフレームにカーソルを合わせて右方向にドラッグしてフレームの幅を広げる。(フレームのサイズは、マウスカーソルでドラッグすれば、変更できます。)
- 3) 左欄にマウスポインタを置いた状態で、Shift キーを押しながらマウスホイールを手前に回す。

TS0 のエネルギー値やその ZPE の値は、

o TS0 (149.1) o EQ0

の表示の TS0 をクリックすると、左欄の TS0 のリスト群のところ飞到るので、その場所の ENERGY= や ZPE= を見るとわかります。ただし、ZPE の値は、原子単位 (Hartree 単位) で表示されているので、kJ/mol への換算が必要になります(1 Hartree=2625.5 kJ/mol)。

各構造のエネルギー値を ZPE の補正をして比較するには、このように換算の手間がかかりますので、ZPE の補正を行なったエネルギー値が kJ/mol 単位でわかると便利です。このため、各構造のエネルギー値の表示には、Energy+ZPE=というのがあり、EQ0 での値を基準にした相対値が表示されていますので、それを利用すると便利です。EQ0 から TS0 へのエネルギー障壁の ZPE 補正した値は、TS0 の Energy+ZPE=136.7 kJ/mol と出ていますので、136.7 kJ/mol (ZPE 補正なしで 149.1 kJ/mol) であることがわかります。

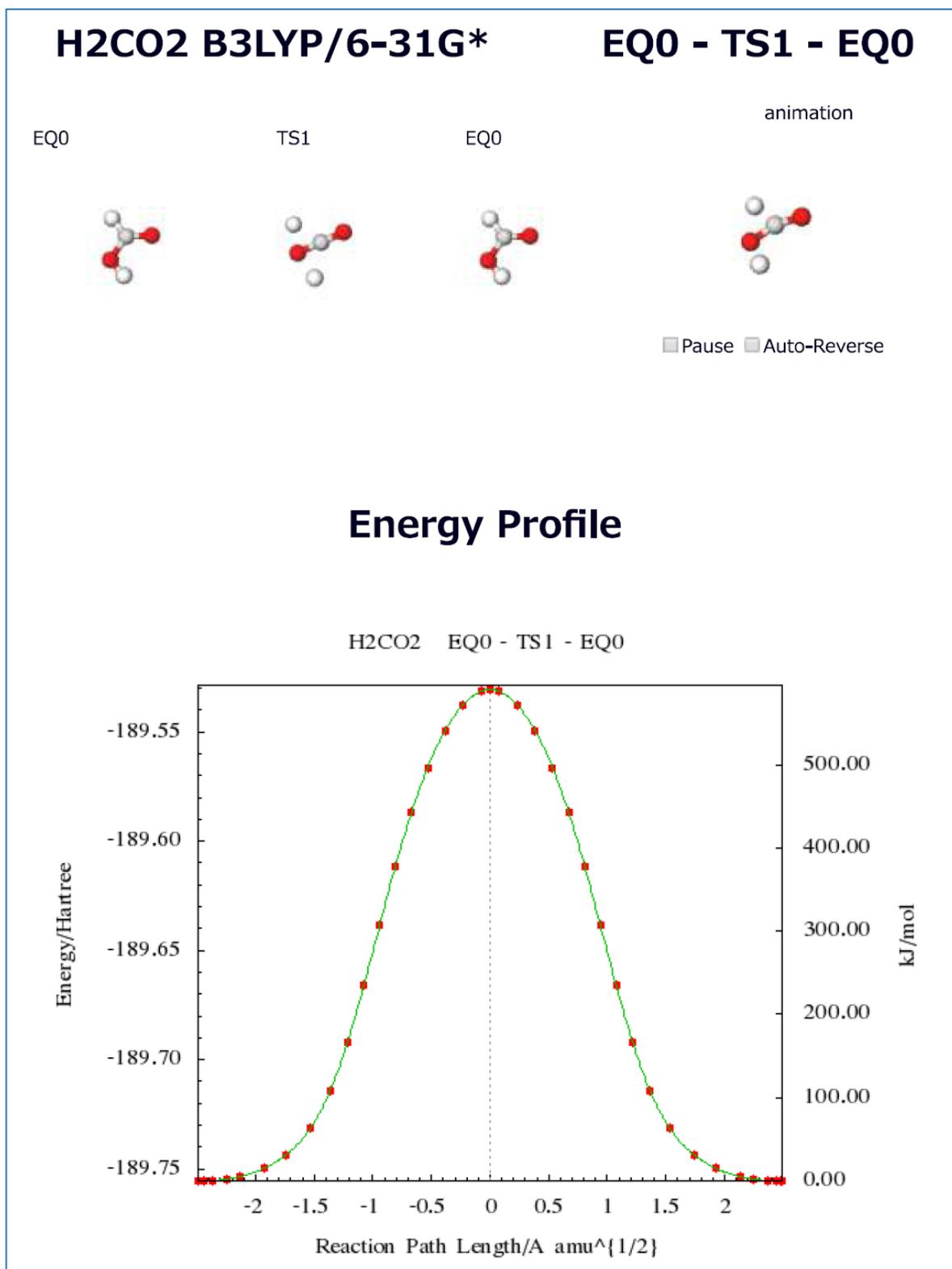
H2CO2 の最安定構造のギ酸分子の 2つの O 原子間で、H 原子の「キャッチボール」をするためのエネルギー障壁は、136.7 kJ/mol (1 cal = 4.184 J として換算すると 32.7 kcal/mol、ZPE 補正なしでは 35.6 kcal/mol) になっています。室温(298 K)での熱エネルギー ($RT = 2.5$ kJ/mol) と比べるとかなり大きいので、室温のギ酸分子では、このような「キャッチボール」は、残念ながら、ほとんど行なわれません。なお、ZPE の補正をしない値を用いても大まかな議論では問題ないことが多いので、以後この解説では、ZPE 補正なしのエネルギー値を用いて話を進めて行くことにします。

次に、もうひとつ、EQ0 から元の EQ0 へ戻る TS として、TS1 がありますので、左欄のリストの

o TS1 (590.1) o EQ0

の (590.1)の (をクリックしてみましょう。

EQ0-TS1-EQ0 の反応経路情報を示すページが表示されましたでしょうか？



今度は、最安定のギ酸分子の CH 結合の H 原子が切れて OH の O 原子の方へ放り投げられ、同時に、OH 結合の O 原子が投げ上げられて C 原子と結合し、2つの H 原子の役割が見事に入れ替わっています。ここで、H-O-H が T 字型の横棒、O-C-O が T 字型の縦棒になるような形が、TS1 の構造（対称性のよい C_{2v} 構造）になっています。右端の animation をよく見ると、C-H 結合が切れ始めると同時に O-H 結合も切れ始め、対称的な H-O-H を経由して、切れ始めた O-H の H が C 原子の方に放り出されて最初とは逆方向に C-H 結合ができ、最安定なギ酸の構造に戻っています。エネルギー障壁は、結合が切れて組み変わっているため、単結合の結合エネルギー（OH: 463 kJ/mol, CH: 413 kJ/mol）よりやや大き目になっています。TS1 のエネルギー障壁は、TS0 の場合よりかなり大きくなっており、室温の熱エネルギーで EQ0 から TS1 を超える変化は、まったく起こりません。

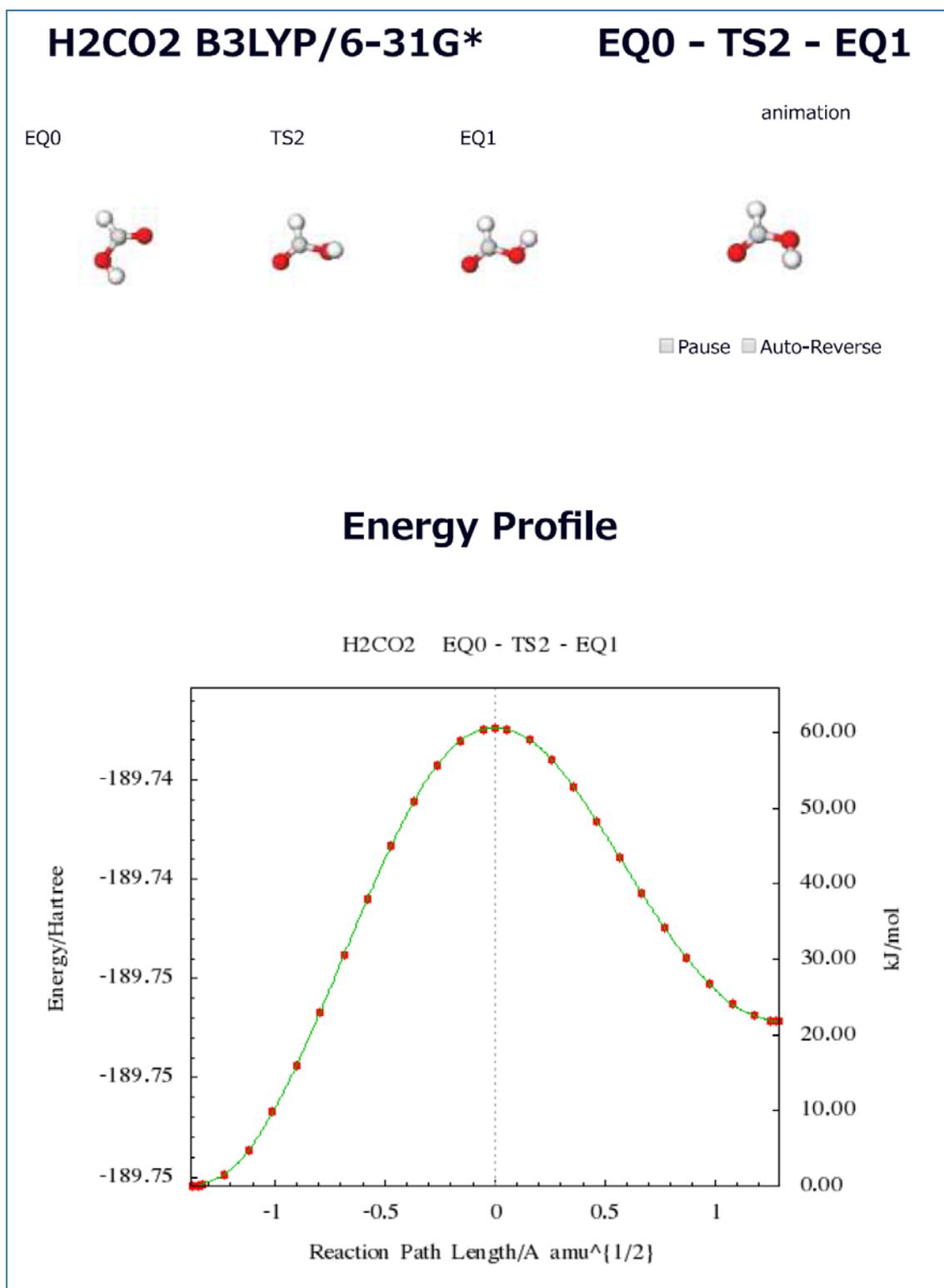
4. 異性化反応

H₂CO₂ の最安定構造 EQ0 から、一番起こりやすい反応は、どの TS を超える反応でしょうか。それは、当然のことながら、一番低い TS です。左欄の EQ0 のリストや、グローバルマップの EQ0 につながる経路を調べればわかるように、EQ0 につながる一番低い TS は、TS2 で、そのエネルギーは 60.2 kJ/mol であり、TS0 や TS1 より、ずっと低くなっています。このため、EQ0 の構造のギ酸分子に一番起こりやすいのは、TS2 を経る変化であることがわかります。そこで、TS2 を経る変化を調べて見ることにしましょう。

左欄のリストにある

o TS2 (60.6) o EQ1

の (60.6) の (の部分をクリックすると、EQ0-TS2-EQ1 の反応過程の全容を示す、次のページが開きます。



EQ0-TS2-EQ1 の変化は、最安定のギ酸分子 EQ0 から、その次に安定な、ギ酸分子のもう一つの異性体 EQ1 への異性化反応経路を示しています。EQ0 も EQ1 も、ともに Cs の対称性で、5 原子全部が同一平面上にあります。2 つの H 原子のうち、OH 基の H 原子が、CH の H に対し、EQ0 では違う方向にあり、EQ1 では同じ方向にあります。つまり、OH 基が、付け根の C-O 結合軸の周りで 180 度回転することで、EQ0 から TS2 をへて EQ1 に変化しています。このことは、右端の animation の図の向きを変更して、C-O 結合軸の方向 (C 原子と OH の O 原子がぴったり重なる方向) から眺めると、OH 基の H 原子が 180 度回転していることが、はっきりと確認できます。

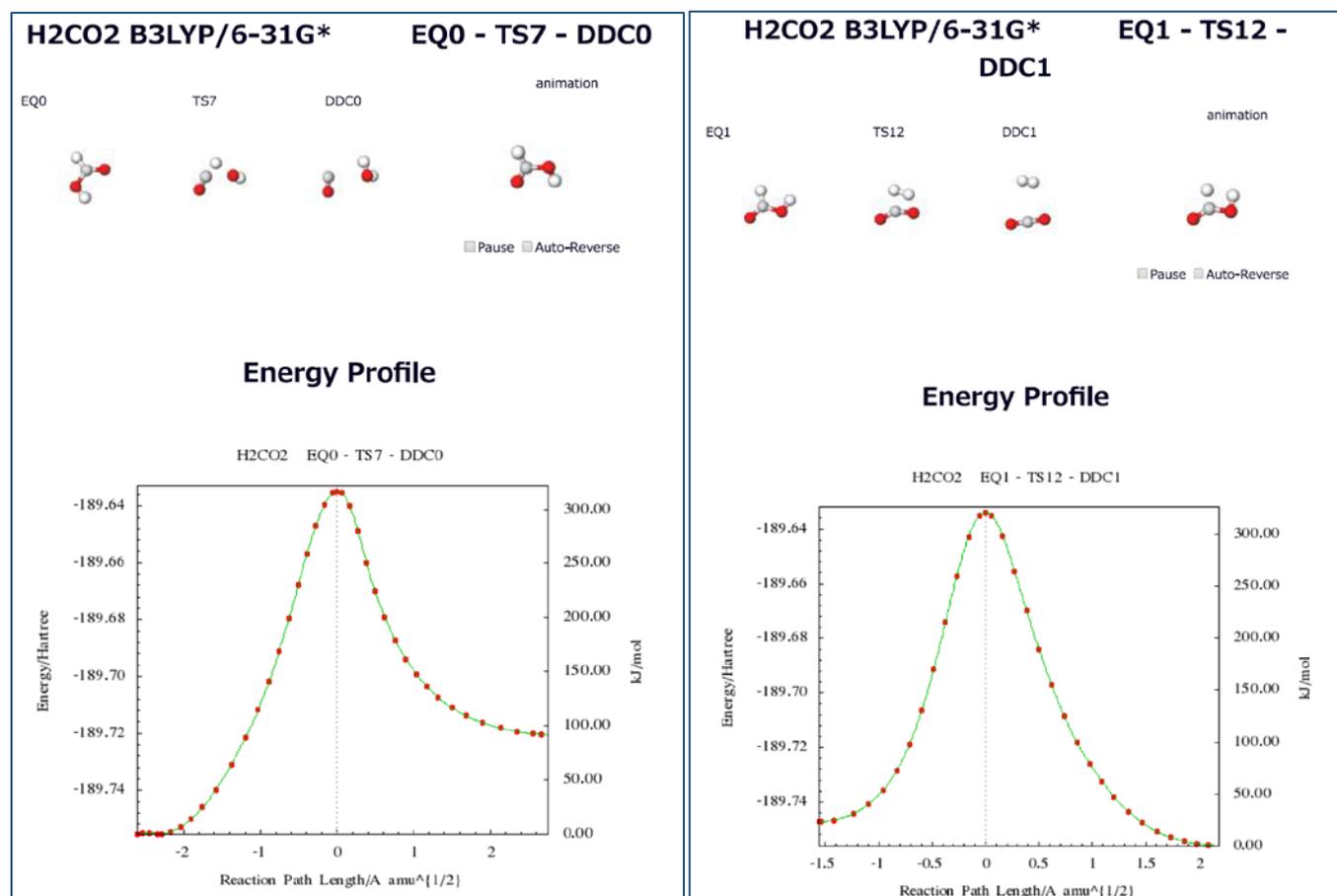
EQ0-TS2-EQ1 のエネルギー変化は、両端が EQ0 と EQ1 で異なるため、TS0 や TS1 経由の対称的变化とは違って、非対称になっています。これは、EQ0 より EQ1 の方が 21.8 kJ/mol 高いエネルギーをもつことを反映しています。EQ0 より EQ1 のエネルギーが高くなる理由は、EQ1 では C-O 結合に対し 2 つの H 原子が同じ側にあって互いに反発するのに対し、EQ0 では C-O 結合に対し 2 つの H 原子が反対側にあるため H 原子間に反発力が働かない (しかも OH 基の H 原子がもう一つの O 原子から弱い結合力を受けている) ことで説明できます。

EQ1 から EQ0 への変化を考えると TS2 へのエネルギー障壁は 38.8 kJ/mol (9.3 kcal/mol) であり、その逆に EQ0 から EQ1 への変化でもエネルギー障壁は 60.6 kJ/mol (14.5 kcal/mol) です。これらは室温でもある程度時間が経てば超えられる大きさであるため、室温の熱平衡状態では、ギ酸分子の 2 つの異性体 EQ0 と EQ1 は一定の割合で共存することになりますが、その割合は両者のエネルギー差(21.8 kJ/mol)で決まり、安定な異性体である EQ0 が圧倒的に多いため、実質的に、ギ酸は EQ0 の形で存在することになります。

5. 解離反応過程と合成過程

ギ酸分子 EQ0 や EQ1 の周囲のその他の TS は、エネルギー障壁の高いものが多いため、室温ではあまり問題にならないのですが、EQ0-TS7(316.6)-DDC0 と EQ1-TS12(319.2)-DDC1 の 2 つは、重要な意味をもつ反応経路ですので、少し詳しく、調べてみましょう。

左欄の [EQ0] の [o TS7 \(316.6\) o DDC0](#) の [\(](#) のところをクリックしてみましょう。また、左欄の [EQ1] の [o TS12 \(319.2\) o DDC1](#) の [\(](#) のところをクリックしてみましょう。



EQ0 から TS7 を経由する反応経路では、OH 基の根もとの C 原子から C-O 結合が切れて OH 基が放れて行くときに、C-H 結合の H 原子をもぎとって、H₂O 分子として抜け出し、あとに CO 分子が残っています。つまり、ギ酸分子 EQ0 が、水分子 H₂O と一酸化炭素分子 CO に別れる解離過程になっています。EQ0 から TS7 へのエネルギー障壁は 316.6 kJ/mol であり、解離したあとは 91.2 kJ/mol なので、吸熱反応過程です。逆過程、すなわち、水分子と一酸化炭素分子が近づいて、水分子の 1 つの H 原子が、O-H 結合を切りながら CO の C 原子にくっついて HCO を生じると同時に、水分子から H が離れて生じた OH の O が HCO の C にくっついて、ギ酸分子 EQ0 が形成されています。これは、水と一酸化炭素からギ酸分子が合成される反応過程 (H₂O+CO→HCOOH) を示しています。このギ酸分子合成過程は、エネルギーが下がるので発熱反応過程になっています。

EQ1 から TS12 を経由する反応経路では、ギ酸分子 EQ1 の 2 つの H 原子が隣り合う位置にあるので、OH 基の H が CH 基の H の方に近づきながら H₂ 分子を形成して抜けて行き、あとに二酸化炭素分子が残っています。つまり、ギ酸分子 EQ1 が、水素分子 H₂ と二酸化炭素分子 CO₂ に別れる解離過程になっています。EQ1 から TS12 へのエネルギー障壁は、319.2-21.8=297.4 kJ/mol であり、解離したあとは、-1.7 kJ/mol なので、ごくわずかですが、発熱反応過程です。この逆反応は、水素と二酸化炭素から、ギ酸が生じる合成反応になっています。詳しく見ると、水素分子の H-H 結合が CO₂ 分子の 1 組の CO 結合とほぼ平行に並ぶように接近して、H-H 結合が切れながら、O-H 結合と C-H 結合が立て続けに生成し、H 原子 2 個がとなりあう形のギ酸分子 EQ1 が形成されています。これは、水素と二酸化炭素からギ酸分子が合成される反応過程 (H₂+CO₂→HCOOH) を示しています。このギ酸分子の合成過程は、エネルギーが少し上がるので、吸熱反応過程になっています。やっかいものの二酸化炭素を有益な有機化合物のギ酸に変える反応は、環境問題や資源問題と関係して重要です。また、逆向きの反応は無公害の燃料となる水素が出でくることで注目されます。このため、TS12 経由の反応は、H₂CO₂ が示す化学の世界の中でも、とりわけ重要な意義を秘めています。

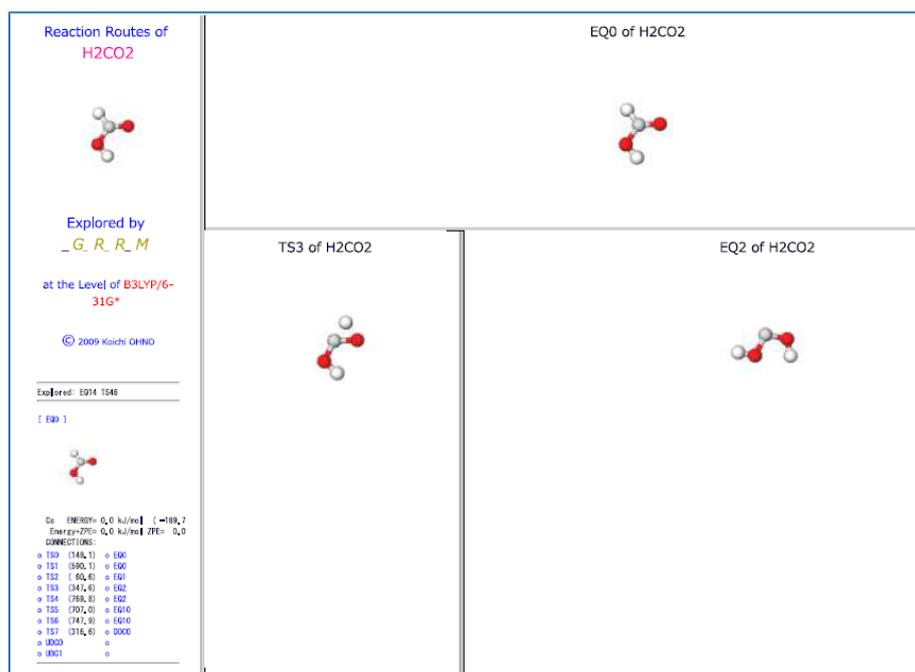
6. C(OH)₂ とその反応経路

H₂CO₂ のグローバルマップには、ギ酸である EQ0 と EQ1 のほかにも、たくさんの平衡構造(EQ)があります。それらは、どんな分子なのか、また、どのような反応過程で相互に変化するのか、調べてみましょう。

左欄の[EQ0]のリストに含まれる TS3 の高さは 347.6 kJ/mol なので、H₂O と CO に解離する TS7 の 316.6 kJ/mol より高いので、高温になっても EQ0 から TS3 の方向に進む確率は低いと予想されますが、もしもこの方向に進むと、どのような生成物ができるのでしょうか。リストの TS3 のところを見ると、

o TS3 (347.6) o EQ2

となっており、EQ2 が生成することがわかります。それでは、TS3 や EQ2 はどんな構造なのでしょう。まず、TS3 の左にある小さな o をクリックしてみよう。また、EQ2 の左にある小さな o をクリックしてみよう。その結果は、次のようになります。



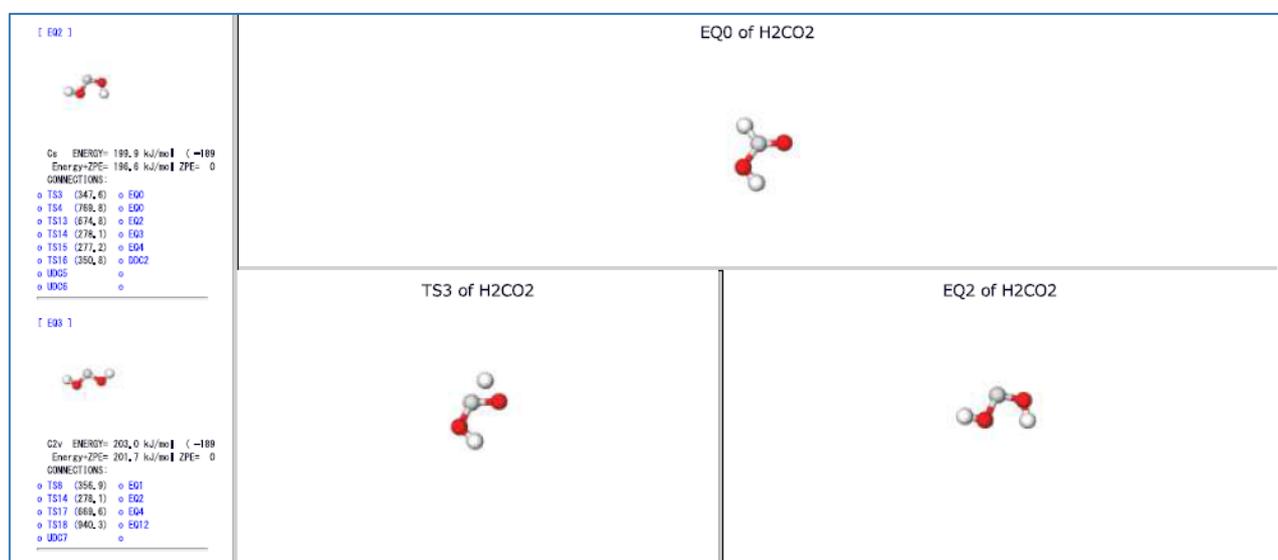
TS3は右側下段の左に、EQ2は右側下段の右に、それぞれ構造の画像が表示されます。右側下段の左右を分けるフレームの位置は、左クリックでドラッグすると移動できるので、適当にバランスのよいところまで引きずって調節するとよいでしょう。表示される図の大きさは、必要に応じ、変更してください。

TS3の構造は、EQ0のCHのH原子が切れながら、C=OのO原子の方に移動しはじめています。結果として、TS3を経由して生じるEQ2では、H-O-C-O-Hがヒシヤクのように折れ曲がった形になっています(北斗七星の形に似ていますが、柄の部分が4点ではなく2点なので短くなっています)。EQ2は、EQ0を基準とするエネルギーが、約200 kJ/molですので、少し不安定な化合物で、C原子にOH基が2つ結合した形をしており、炭素の原子価が2つ余っているカルベン型になっています。EQ2はC(OH)₂と表すことができますが、EQ2はさらにどのような反応をするのか、興味もたれます。

EQ2の周囲を調べるには、グローバルマップで見てもよいのですが、構造も見るときは、左欄の[EQ2]のリストを見るのが一番です。左欄の[EQ0]のリストで、TS3 EQ2が出ているところに戻りましょう。

o TS3 (347.6) o EQ2

ここで、右端のEQ2をクリックしてみてください。すると、左欄の一番上の部分に[EQ2]のリストが出てきます。(ここで、EQ2ではなく、TS3の方をクリックしたら、[TS3]のリストが左欄の一番上に出てきます。すなわち、左欄のリストで、番号付きのTS、EQ、DDC、UDCをクリックすると、それぞれ対応する構造のリストが、左欄の一番上に表示されるようになっています。)



[EQ2]のリストを見ると、TS3やTS4を経てEQ0に戻る経路のほか、TS13でEQ2自身へ、TS14でEQ3へ、TS15でEQ4へ、TS16でDDC2へと変化する経路があることがわかります。

TS13の右の (をクリックしてみましょう。TS13を経てEQ2に戻る経路の情報が詳しく表示されます。右端のanimationを見ると、ヒシヤク型の柄の部分のOHのH原子が、結合から切り離され遠くに放り出され、それと同時に残りのO-C-O-Hの折れ曲がりの形が微妙に変化して、宙に浮んだHが再びO原子の方に戻ってきてOH結合が復活していますが、驚くべきことに、戻った後のH原子の位置は、ヒシヤクの柄の部分ではなく、ヒシヤクの先端部分になっています。この変化のエネルギー障壁は、475 kJ/molもありますので、よほど高温でないと起こりませんが、ミクロの世界での結合の組み換えは、まるで手品のように「すり替えの早業」を演じています。

ブラウザの戻るボタン(URL窓の左の ←ボタン)をクリックして、[EQ2]のリストに戻りましょう。今度は、リストのTS14の前の o を押します。すると、右側下段左にTS14の構造が表示されます。また、リストのTS14の右にあるEQ3の前の o を押します。すると、右側下段右にEQ3の構造が表示されます。EQ3もC(OH)₂で表されますが、その構造はW字型(カシオペア座の形)になっていることがわかります。EQ3は、EQ2よりわずか3.1 kJ/mol高いだけで、ほとんど同じエネルギーになっています。左欄のリストのTS14の右の (をクリックすると、EQ2からTS14を経てEQ3が生じる変化の詳細が表示されます。右上のanimationを見ると、EQ2のヒシヤクの先端部分のH原子だけが動いていて、隣のO-C結合を軸にして、OH結合が、180度回転してヒシヤク型からW字型へと変化していることがわかります(animationの図で、動いているOHのOとその隣のCとが重なる方向から見ると、180度の回転運動が確認できます)。この変化では、結合が完全に切れてしまうことはありませんので、エネルギー障壁は、それほど高くなく、

78.2 kJ/mol しかありませんので、室温付近でも、EQ2 から EQ3 への異性化やその逆の過程は起こります。

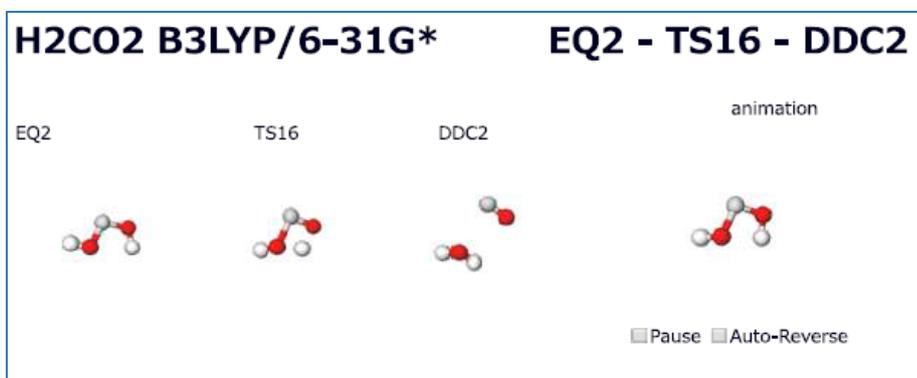
また、ブラウザの戻るボタン (←) で、[EQ2] のリストに戻り、TS15 の右の (をクリックしてみましょう。EQ2 から TS15 を経て EQ4 に変化する経路の詳細が表示されます。右上の animation を見ると、今度は、EQ2 のヒシヤクの柄の部分の OH 基の H 原子だけが動いていることがわかります。隣の O-C を軸にして、OH 基が 180 度回転し、ヒシヤク型の柄の部分がくると回ってヒシヤク型の先端部分の OH 基と平行の位置になり、U 字型の C(OH)₂ が生じています。つまり、EQ2 から TS15 をへて EQ4 が生じる反応も、結合がほとんど切れず、OH 基が単純に回転するだけの過程であることがわかります。EQ2 から TS15 へのエネルギー障壁の高さも、77.3 kJ/mol で、TS14 へのエネルギー障壁 (78.2 kJ/mol) とほぼ同じで、OH 基が単純に回るだけというメカニズムが共通していることが反映されています。ただし、EQ4 は、EQ3 や EQ2 より、25–28 kJ/mol 高くなっており、EQ2 から EQ4 への変化は、少しだけ吸熱的になっています。

C(OH)₂ で表される構造として、EQ2、EQ3、EQ4 の 3 種の異性体があることがわかりました。EQ3 と EQ4 の間の変化は、どのようになっているのでしょうか。エネルギー障壁がどの程度で、原子の動きは、どうなっているのか、興味もたれますが、その探訪は、みなさんのお楽しみとして、ここではふれないことにします (EQ3 と EQ4 の変化を調べるには、[EQ3] または [EQ4] のリストの中に、相互の変化を導く TS があるかどうかを調べ、もしあったら、その TS を経由する変化の詳細を調べてみることで明らかになります。)

EQ2 から TS16 を経て DDC2 につながる経路について、その詳細を見てみましょう。[EQ2] のリストの

o TS16 (350.8) o DDC2

の TS16 の右にある (をクリックします。表示されたページの右上の animation を見ると、EQ2 のヒシヤクの先端の H 原子が柄の OH 基の O 原子の方へと放り出されて H₂O 分子ができ、C(OH)₂ が水分子 H₂O と一酸化炭素分子 CO とに解離しています。この解離反応のエネルギー障壁は、150.9 kJ/mol で、生成物の H₂O + CO の状態へは、約 100 kJ/mol の発熱反応になっています。



7. 高エネルギーの異性体と反応経路

これまでに、EQ0 から EQ4 まで、調べてきました。左欄のリストは、最安定の EQ0 から、エネルギーの低い順に並んでいます。EQ5 以降は、よりエネルギーの高い平衡構造です。EQ5 から EQ10 までは、左欄のリストに、構造の図が出ています。EQ11 以降は、図が出ていませんが、これは、ブラウザ側で、同時に表示できる画像の数を制限しているためで、EQ11 以降の構造を見るには、[EQn] をクリックして、右欄上段に構造の画像を表示させます。EQ13 まで、それぞれの構造を、調べてみてください。

EQ5 から EQ13 までの構造にみられる共通の特徴は何でしょうか？

わかりましたでしょうか？

それは、2 つの O 原子間が結ばれた O-O 結合があることで、これは、過酸化物の特徴です。ここで、EQ7 の図では、O と O の間に結合の棒が見えませんが、これは、少し O-O の距離が長くなっているため (EQ7 では 176 pm で、EQ9 の 167 pm より少し長い)、分子構造表示ソフトの基準設定の影響で表示されていないだけで、EQ7 でも 2 つの O 原子間に結合力が働いています。

過酸化物のエネルギーを見ると、そのうちで一番安定な EQ5 が 367.3 kJ/mol、一番不安定な EQ13 が 833.3 kJ/mol となっています。過酸化物が保有するエネルギーは、水素の燃焼熱 286 kJ/mol より大きいですが、メタンの燃焼熱 891 kJ/mol より小さくなっています。一般に、高エネルギーの物質は、低エネルギーの物質と比べ大きな化学エネルギーをもつエネルギー貯蔵物質です。過酸化物どうしを結ぶ反応経路の TS は、かなり高いエネルギーの領域にあるものが多くなっていますが、TS 前後の Energy Profile の曲線がきれいに得られていれば、固有反応経路 (IRC) に沿った追跡が、しっかりと確認されていることの証ですので、結果の信頼性は高いと考えてかまいません。

注：高エネルギー領域の取り扱い(専門家むけですので、興味のない人は、ここを飛ばしてかまいません)

エネルギーが高い領域では、利用している量子化学計算の精度が不足することがあります。ポテンシャル曲面の場所にも

よりますが、励起状態が微妙にからんでくると、計算が安定に収束しなくなったり、誤差が大きくなったりすることで、TSを求めることが難しくなることもありますし、TSからのIRC追跡が途中で破綻する（量子化学計算がエラーになってしまいIRCの追跡ができなくなる）ことがあります。GRRMプログラムでの反応経路自動探索で、頻繁に起きるわけではありませんが、対象や計算レベルによって、また、GRRMプログラムを利用するときのoptionの選び方によって、こうした問題が生じることが、稀にあります。今回とりあげた、H₂CO₂の場合、1箇所だけ、IRC追跡に失敗したところがあります。TS45がその例です。TS45の「CONNECTION:」を見ると、2箇所とも、「xx」が表示されています。これは、IRC追跡に失敗し、TSから降りた先の構造を決められなかったことを示しています。GRRMプログラムでは、多数の反応経路や構造を探索しますので、エラーが出たときの対応は、自動的に修復するように努めてはいますが、完璧な対応には、時間がかかってしまうので、断念せざるを得ない場合もあります。このTS45がまさにそのようなケースです。TS45の形をみると、EQ5のC原子と結合していた2つのH原子の1つが、切れて分子の反対側のO-O結合の近くに回りこんでいます。このような構造は、H原子と残りの部分が、どちらも不対電子をもつようなラジカル（ラジカル対）になっていて、非常に不安定な電子状態にあります。ラジカル対のような特殊な状態は、それに対応した計算レベルを用いることで、量子化学計算の精度や信頼性を高めることができます。

8. グローバルマップの離れ小島

GRRMプログラムでは、ポテンシャル曲面の微妙な歪みを利用して反応経路を追跡します。たいていのケースでは、計算誤差や量子化学計算の安定性の影響を受けないのですが、稀に影響を受けて、奇妙な結果が紛れ込んでくる場合があります。そうした、不安定な状況が生じるケースとしては、(1) エネルギーが高く、励起状態の影響を受ける、(2) 解離しかかった状況でラジカル対になっている、(3) ほとんど平坦で計算誤差の影響が大きく響く、などをあげることができます。

H₂CO₂のグローバルマップ(p.2)を見ると、右上に、マップのほかの部分とはつながらない「離れ小島」が3つあります。TS43、TS44、TS45に関係したもので、上で述べた、不安定な状況から発生したものです。量子化学計算で得られるポテンシャル曲面には、このような不安定な場所が発生しうるため、GRRMの探索の途中で紛れ込んでしまうと、このような離れ小島が生じます。(GRRMプログラムでは、ポテンシャルの微妙な歪みを利用して反応経路を追跡する際に、超曲面上でのエネルギーの極小や鞍点を探しますが、取りこぼしを避けるため、誤差のぎりぎりのレベルまで可能性を追いかけます。そうした追跡の末にTS43-TS45の領域に踏み込んでしまったものと推定されます。)

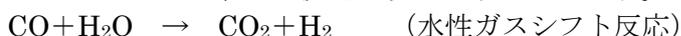
TS45は、上の(注)のところでも述べましたが、ここで用いられた計算レベルではエラーが出てしまうため、意味のある結果ではありません。TS44は、その前後のanimationを見ればわかりますが、水素分子と二酸化炭素分子が近づいて二酸化炭素分子が変形しています。計算レベルのB3LYP/6-31G*では、こうした分子間力を正しく扱うことはできませんし、このレベルで計算される分子間ポテンシャルは、かなり平坦になるため、誤差の影響を受けやすく、この結果を過大評価するのは適切ではありません。

TS43ですが、これも、TS43の図を見ると、ラジカル対とみなせるので、B3LYP/6-31G*では、信頼できる結果が得られているかどうか、疑問が生じます。ただし、TS43のanimationを見ると、その内容は、非常に示唆に富むものとなっていますので、次の項で、詳しく取り上げることにします。

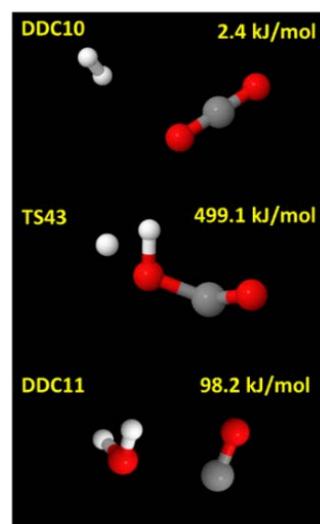
9. 無触媒水性ガスシフト反応とそのメカニズム

TS43は、離れ小島になっていますので、GRRMプログラムによる探索過程で稀に生じる不安定な状況が関係して見つかったものですが、化学的に非常に重要な意味もっています。

左欄の[TS43]のところにある「animation」をクリックしてください。右側上段に、TS43前後の反応過程のanimationが表示されます。注意深く見ると、H₂がCO₂に近づいて、COとH₂Oが生じています。「Auto-Reverse」の前の□をクリックすると、この反応過程が順逆両方向に反復されます。反応物としてCOとH₂Oをとりあげると、この反応は次のようになります。



これは、古くから有機工業化学の分野で知られている「水性ガスシフト反応」と同じものですが、工業的には触媒が必要でいろいろな触媒が使われています。つまり、触媒がないと起こらないとされているものです。GRRMプログラムを用いた探索で、触媒なしでも水性ガスシフト反応が起こりうるということがわかりました。これはたいへん面白い発見！です。



もちろん、上でも述べましたように、計算レベルをもっとあげて、慎重に調べる必要があります。実際に、ラジカル対の取り扱いを慎重に行なった結果、このような水性ガスシフト反応過程は、無触媒でも存在し、1つの TS を経由して、一度の衝突反応過程で、一酸化炭素分子と水分子から、二酸化炭素分子と水素分子が生じることが、高い計算レベルで検証されています (Y. Harabuchi, S. Maeda, T. Taketsugu, K. Ohno, Chem. Phys. Lett. 43, 193 (2014))。

無触媒の水性ガスシフト反応のメカニズムは、H 原子の不思議な動きによって進んでいます。TS43 で 2つの H 原子間の結合が切れて、1つの H 原子が宙に浮いているところがポイントです。[TS43]の Animation をクリックし、右ボタンのドラッグで見る方向を調節して、H 原子の動きを注意深く観察してみましょう。

水分子と一酸化炭素分子にわかれた状態からの動きをみると、H₂O の O 原子が CO の C 原子に近づいて行くと、H₂O の 1つの H 原子が宙に浮き始め、H₂O の O 原子と CO の C 原子の間に C-O 結合が形成され始めます。このときの、宙に浮いた H 原子の動きに注目しましょう。一旦放り出された H 原子が、半円を描きながら、もう 1つの H 原子の方に近づいて、H₂分子をつくって離れて行き、あとに CO₂分子が残ります。1つの H 原子が、一度結合から解き放たれた状態 (ラジカル状態) で宙を舞いながら、もう 1つの H 原子と結ばれて H₂分子になって旅立つ様子は、たいへん不思議で神秘的な動きです。

逆方向の過程はどうでしょうか? H₂分子が斜めから二酸化炭素分子に接近し、H₂分子の H 原子の 1つが、CO₂の O 原子の 1つをアタックして、H-H の結合が切れながら H-O 結合をつくりはじめ、それと同時に H が結合しはじめた O 原子が CO₂分子から離れはじめます。そして、宙に浮いていた H 原子が、離れ始めた O-H の O 原子に呼び込まれ、H₂O を形成して離れて行き、あとに CO が残ります。ミクロの世界の原子の動き、なんとも、たいへん個性的で、不思議な魅力にあふれています

10. おわりに

ミクロの世界の原子は、コンピュータで調べると、いま見てきたように、たいへん面白い動きをすることがわかります。一方、実験で原子や分子の振る舞いを個々の原子レベルで明らかにすることは、実験装置や実験条件の制約があるため非常に難しく、わたしたちが見ることの出来る世界はかなり限られています。コンピュータを使う理論化学・計算化学では、扱える原子数にまだ制約がありはしますが、実験ではとても踏みこめないところまで、個々の原子が空間をどう動いて、反応物から生成物へと変化して行くのか、これまでベールに包まれていた神秘的な世界が、原子たちの不思議な動きで演じられている、たいへん魅力的なものであることを、目の当たりにしてくれるようになりました。

H₂CO₂のように原子組成を示す個々の化学式について、(1) どのような化学構造 (化学種、異性体) が可能か、(2) それらは相互にどのように変換 (異性化) するか、(3) それぞれどのように分解するか、(4) 逆に、いくつかの原子・分子から、どのようにして (過不足なく) 合成されるか、これらの (1) - (4) は、化学の基本問題です。こうした、問題は、理論化学・計算化学の世界で誕生した GRRM プログラムによって、明らかにできるようになりました。

たいへん面白い化学の世界が、まだ誰も知らない未知のことも含めて、コンピュータでどんどん解き明かして行くことができます。GRRM プログラムは、2004 年に日本で誕生し、進化を続けています。さあ、みなさん、GRRM で未知の化学の世界を切り拓いてみましょう!

参考書

「分子の反応経路の自動探索が可能になった」

前田理、大野公一、諸熊奎治 現代化学 2011 年 1 月号 東京化学同人

「量子化学」大野公一 裳華房 2012 年

「新版 すぐできる 量子化学計算」平尾公彦、武次徹也 講談社 2015 年

「化学反応経路の自動探索」大野公一、前田理 Molecular Science 5, A0042 (2011)

(ダウンロード) https://www.jstage.jst.go.jp/article/molsci/5/1/5_1_A0042/article-char/ja/

GRRM プログラム・ホームページ: <http://iqce.jp/GRRM/>

GRRM プログラム・30 日間無料提供サイト: http://www.science-technology.jp/GRRM_otameshi.html