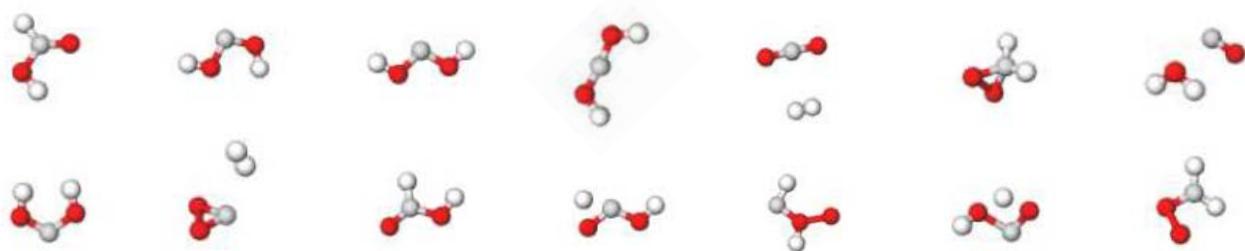


# Chemical Adventure

## H<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>

5個の原子 H<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> が繰り広げる化学の世界を探検してみましょう！



### はじめに

化学の世界は、原子の振る舞いによって様々な物質を生み出し、たいへん豊かで多彩な変化を示します。いくつかの原子が化学変化を起こすとき、個々の原子は、いったい、どのように振舞うのでしょうか？

化学の世界で主役をつとめる原子は、ミクロの世界の粒子です。残念ながら、ミクロの世界の個々の原子の振る舞いを、マクロの世界に居る私たちが、直接目には出来ませんし、カメラで撮影して映像として観察することも困難です。例外的に、ミクロの世界の原子の様子を画像として捉えることが出来始めてはいますが、それは特殊なケースに限られています。化学変化を起こしている最中の原子の振る舞いは、大きさが百億分の1 mといった極微の世界を、十兆分の1秒といった極端に短い時間に観測しなくてはならないため、最先端の技術をもってしても、なかなか捕らえることが出来ません。

でも、化学変化の際には、原子どうしは互いに位置を変え、結合が生じたり、切れたり、組み変わったりしているはずで

こうした化学の世界における原子の振る舞いは、コンピュータによる理論解析で明らかにできるようになってきました。現実の原子の振る舞いは常にぴったり同じ経路で進むわけではなく、いろいろ微妙にずれた経路が無数にあり、そのすべてを解き明かすことはできませんが、原子が空間をどのように経由して別な位置へ移っていくのか、その代表的な道筋を理論解析で調べることができます。

原子が活性化状態を経て移動する化学反応の道筋は、日本で最初にノーベル化学賞を受賞した福井謙一博士が提案した固有反応座標 (Intrinsic Reaction Coordinate, IRC) というもので代表されます。反応物 (スタート) から生成物 (ゴール) までの個々の原子の空間的な移動の足取りは無数にあり得ても、IRC に注目すれば活性化状態を経由する経路はユニークに定まります。

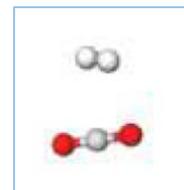
さて、個々の原子がどのように空間を移動して反応物から生成物へと化学変化を繰り広げるのか、まだほとんど知られていない化学反応の現場を、最先端の理論解析を利用して、探検してみることにしましょう。

## 1. インターネット接続と図の表示

インターネットで次の URL に接続してみましょう。(次の青いリンクをクリックすると接続されます)

[http://iqce.jp/SRPS/JMOL/H2CO2\\_js/DDC1.HTM](http://iqce.jp/SRPS/JMOL/H2CO2_js/DDC1.HTM)

右のような図が表示されましたでしょうか？



うまく表示できない場合は、上の URL が正しくブラウザの URL 入力欄 (アドレスバー) にあるかどうか、確かめてください。右の図の表示に対応していないブラウザ (IE10 以前など) では、URL が正しくても図が表示されません。ブラウザに Google Chrome を使うと正しく表示できるので、試してみてください。ブラウザによって表示され方が違う場合があります。以下、Google Chrome を例にとって説明します。

図の中の白い球○は H 原子、赤い球●は O 原子、灰色の球●は C 原子です。2 個の白球 (H 原子) がつながっているのは水素分子  $H_2$ 、灰色の C 原子に赤い O 原子 2 個が結ばれているのは二酸化炭素分子です。

マウスポインタ (マウスカーソル) を図に合せ、マウスの左ボタンを押したままマウスを上下左右に動かす (ドラッグする) と表示方向が変わります (原子どうしの相対位置が固定されたまま、見る方向が変わります)。水素分子と二酸化炭素分子の上下を逆にできますし、左右に並べることもできます。また、直線状の水素分子や二酸化炭素分子が、それぞれ 1 点に重なって見えるようにすることもできます。

マウスポインタを図に合せた状態でマウスのホイール (真ん中上部の回転ボタン) を上下に回すと、図の表示が、拡大・縮小されます。拡大し過ぎると枠の外にはみ出ますし、縮小しすぎても小さくなって見えなくなりますが、逆方向にマウスホイールを回すと元に戻ります。見やすい大きさに調節してください。

図の枠の外にマウスポインタがあると、図の表示の向きや大きさの変更はできません。(図の枠の位置は、背景色が白なので、どこにあるかわかりにくいですが、拡大操作をやってみると、わかります。)

ブラウザ内の表示全体の拡大・縮小は、次の操作で行うことができます。マウスポインタを図の枠からはずした状態で、キーボードの「Ctrl」キーを押しながらマウスホイールを回すと、ブラウザ内の表示全体が、拡大・縮小されます (「Ctrl」キーと「+」または「-」キーを同時に押す操作でも拡大・縮小されます)。この機能は、表示された文字や図が小さすぎて見にくいときに利用すると便利です。拡大し過ぎると、ブラウザの枠内には一部しか表示されなくなります。縮小して見やすい状態に戻すとよいでしょう。なお、ブラウザ内の表示の拡大・縮小は、「ブラウザの表示のズーム (拡大・縮小) 機能」でも行うことができますが、ズーム (拡大・縮小) 機能のボタンは、ブラウザの種類で異なります。

## 2. 反応過程の動画の表示

インターネットで次の URL に接続してみましょう。

[http://iqce.jp/SRPS/JMOL/H2CO2\\_js/TS12a.HTM](http://iqce.jp/SRPS/JMOL/H2CO2_js/TS12a.HTM)

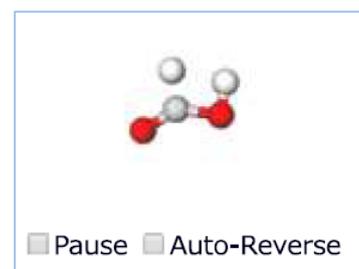
(先ほどの URL の「DDC1」を「TS12a」に変更して「Enter」キーを押して接続することもできます。)

右のような図が出てきて、動画が表示されましたでしょうか？

うまく表示されないときは、URL やブラウザを確認します。図が表示されたら、拡大・縮小や方向の変更を行ってみてください。

下に表示されている  Pause の先頭の  (チェックボックス) をクリックすると、チェックマーク  がつき、動画が停止します。もう一度チェックボックス  をクリックするとチェックマークが消えて動画が再び動き出します。

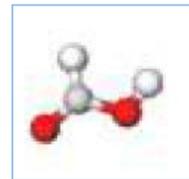
Auto-Reverse の前の  をクリックすると、動画の表示が自動逆転モードになり、反応過程の往路と復路を循環させて表示します。もう一度クリックすると、自動逆転は解除され、一方向への反応過程の進行が始点から終点まで行くと直ぐに始点に戻って繰り返されます。



しばらく、この動画を楽しんでみてください。

この動画が何を意味するか、わかりましたでしょうか？

これは、水素分子と二酸化炭素分子が反応してギ酸分子  $\text{HCOOH}$  (右図) が生じる反応過程を表しています ( $\text{HCOOH}$  はギ酸の示性式、 $\text{COOH}$  はカルボキシ基を表します)。



反応過程の動画をよく見ると、いろいろなことが、わかります。

水素分子と二酸化炭素分子は、5個の原子全体が1つの平面上にあり、水素分子の  $\text{H-H}$  結合が、二酸化炭素分子の1組の  $\text{C=O}$  結合とほぼ平行な向きで並んで接近し、 $\text{HHOC}$  が四角く並んだ形を経由して、 $\text{H-H}$  結合が切れ、 $\text{O-H}$  結合と  $\text{C-H}$  結合ができて、 $\text{HCOOH}$  分子が形成されていることがわかります。後半の  $\text{O-H}$  と  $\text{C-H}$  ができるところは、 $\text{O-H}$  結合が先にできてから、最後に  $\text{C-H}$  結合ができています。また、 $\text{O-H}$  結合が出来始めると  $\text{O=C=O}$  は、くの字に折れ曲がりはじめ、 $\text{C-H}$  結合ができたときには、かなり  $\text{O=C-O}$  は折れ曲がっています。できあがった  $\text{HCOOH}$  分子は全部の原子が平面上にあり、この反応過程全体が、最初から最後まで、1つの平面内で進行しています。

2つの  $\text{H}$  原子の動きからわかるように、水素分子と二酸化炭素分子の反応は、二酸化炭素の  $\text{C=O}$  二重結合の1つに  $\text{H}_2$  分子が付加しています。付加に参加しなかったもう一つの  $\text{C=O}$  は、二重結合のまま、 $\text{HCOOH}$  のカルボニル基として残ります。

生成物の  $\text{HCOOH}$  は、カルボニル基  $\text{C=O}$  の  $\text{C}$  原子に  $\text{OH}$  基が付いていますので、カルボン酸です。 $\text{HCOOH}$  は、一番単純なカルボン酸であり、ギ酸とよばれる有機化合物です。

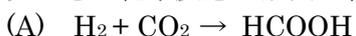
結局、水素と二酸化炭素という2種類の無機物質から、ギ酸という有機物質ができる反応過程であることがわかりました。

逆向きの反応は、ギ酸分子が水素分子と二酸化炭素分子に分解する反応です。

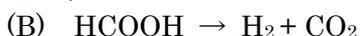
逆向きの反応過程を観察するために、動画の Auto-Reverse の前の  をクリックして自動逆転モードにします。反応の最後で自動的に向きが逆転し、 $\text{HCOOH}$  の生成と分解が反復されます。自動逆転モードで、 $\text{HCOOH}$  分子ができたところで、Auto-Reverse の前の  をクリックすると、 $\text{HCOOH}$  からの逆反応を片道運転モードで開始させることができます ( $\text{HCOOH}$  が出来る前に Auto-Reverse の前の  をクリックすると正反応の片道運転になりますが、逆向きになってから  をクリックすると逆向きの片道運転になります。)

逆反応過程の最初のところを注意深くみると、まず、 $\text{C-O}$  結合の同じ側にならんだ  $\text{O-H}$  と  $\text{C-H}$  のうち、 $\text{O-H}$  が  $\text{C-H}$  の側に強く折れ曲がり始めています。つまり、 $\text{C-O-H}$  の結合角が、直角より開いた角度 (鈍角) から直角よりも閉じた角度 (鋭角) へと非常に強く折れ曲がって、 $\text{O-H}$  と  $\text{C-H}$  の2個の  $\text{H}$  どうしの距離を縮めています。この動きに呼応して、 $\text{C-H}$  結合の2つの原子の動きが、絶妙に連動しています。 $\text{C-H}$  の  $\text{H}$  原子は、 $\text{C-H}$  結合から切れて、ほぼまっすぐ遠方に放り出されています。他方、 $\text{C-H}$  結合の根元の  $\text{C}$  原子は、 $\text{H}$  原子とは逆方向に動き、折れ曲がっていた  $\text{OCO}$  の2つの  $\text{O}$  原子の中央に移動し、直線状の  $\text{O=C=O}$  を形成しています。そして、 $\text{H-H}$  結合を形成して生じた水素分子が、残った  $\text{C=O}$  2重結合とほぼ平行な向きを保ったまま、遠方に放り出されています。この反応過程は、水素化物の隣り合う位置の  $\text{H}$  原子2個が、結合して抜けていく反応過程であり、付加反応の逆過程になっています。

ここで見てきた化学反応の動画は、



と、その逆の、



を表していますが、どちらも、たいへん重要な反応です。

(A) は、地球環境問題でやっかいものになっている二酸化炭素から、有用な有機物であるギ酸を作り出す反応です。また、(B) は、無公害燃料として燃料電池に使われている水素を、有機物から取り出す反応になっています。

### 3. 反応過程のエネルギー変化の表示

インターネットで次の URL に接続してみましょう。

[http://iqce.jp/SRPS/JMOL/H2CO2\\_js/TS12b.HTM](http://iqce.jp/SRPS/JMOL/H2CO2_js/TS12b.HTM)

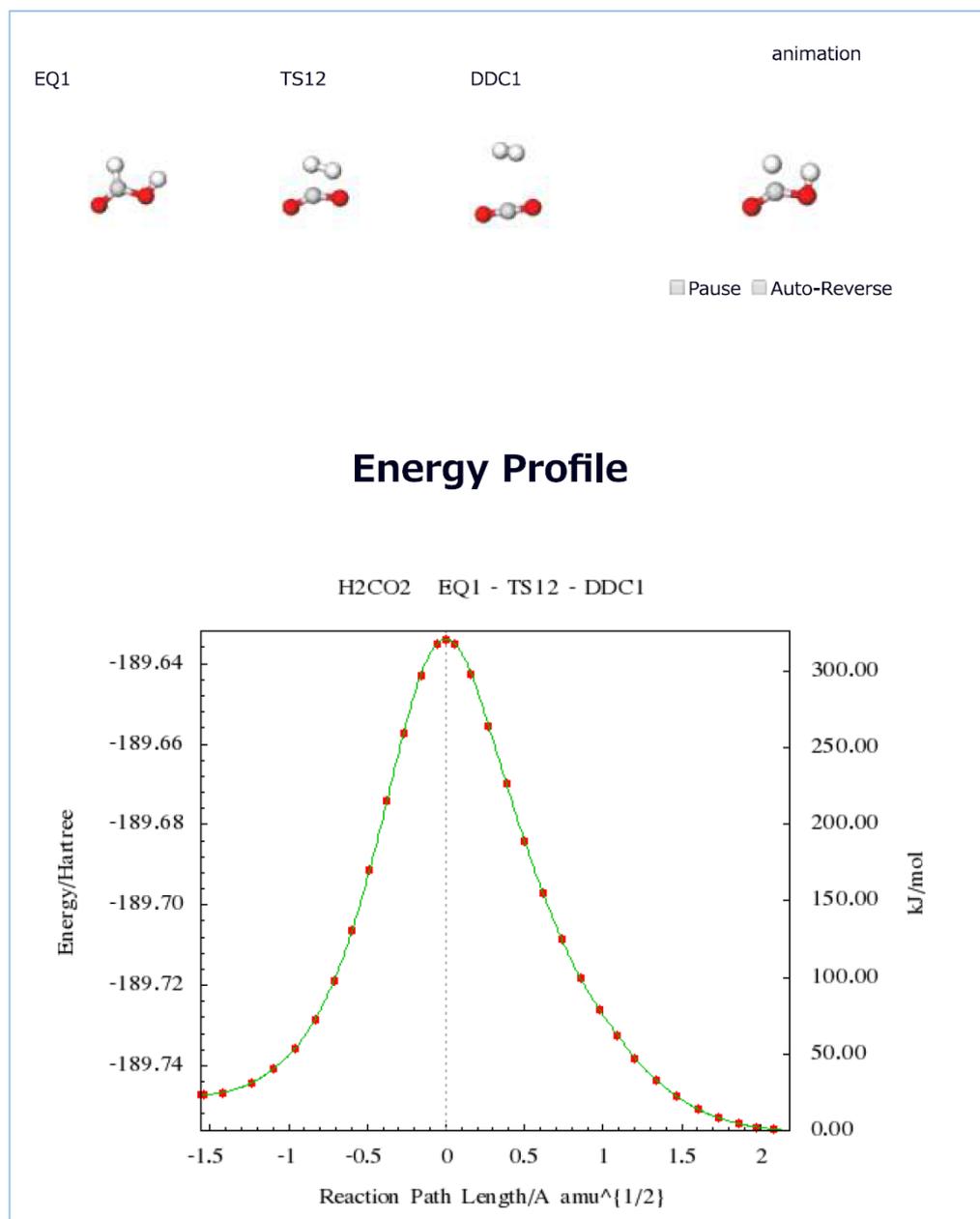
(先ほどの URL の「TS12a」を「TS12b」に変更して「Enter」キーを押して接続することもできます。)

ブラウザに次のように表示されましたでしょうか？

これは、水素と二酸化炭素に分解した状態 (DDC1) からギ酸 (EQ1) を生じる反応過程の構造変化とエネルギー変化 (Energy Profile) を示しています。

上段の画像の左端がギ酸 (EQ1)、左から2番目がこの反応の活性化状態 (TS12)、3番目が水素と二酸化炭素に分解した状態 (DDC1)、右端はこの反応の動画になっています。

下段の「Energy Profile」のグラフは、反応に伴うエネルギー変化を示しています。グラフの左端は、ギ酸 HCOOH (EQ1)、グラフの右端は、水素と二酸化炭素に分解した状態 (DDC1) で、右端の分解状態 DDC1の方がエネルギーが低いので、分解反応  $\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$  は、発熱反応(反応熱 23.5 kJ/mol)です。逆向きに HCOOH が生成する反応は、吸熱反応になっています。



グラフの横軸は反応経路を表します。横軸の目盛りの詳細は省略しますが、「0」となっているところが一番エネルギーの高いところで、ここがこの反応の活性化状態 (専門家は遷移状態 transition state とよび、略称は TS) です。分解した状態と比べると活性化状態のエネルギーは、320.9 kJ/mol の高さになっているので、水素と二酸化炭素からギ酸をつくる反応の活性化エネルギーは 320.9 kJ/mol であることがわかります。逆に、ギ酸が水素と二酸化炭素に分解する反応の活性化エネルギーは、反応熱の分だけ小さくなり、 $320.9 - 23.5 = 297.4$  kJ/mol です。

#### 4. ギ酸が水と一酸化炭素に分解する反応

高校の教科書の多くには、ギ酸が水と一酸化炭素に分解する次の反応が扱われています。



その反応過程を調べてみましょう。

インターネットで次の URL に接続しましょう。

[http://iqce.jp/SRPS/JMOL/H2CO2\\_js/TS7b.HTM](http://iqce.jp/SRPS/JMOL/H2CO2_js/TS7b.HTM)

(先ほどの URL の「TS12b」を「TS7b」に変更して「Enter」キーを押して接続することもできます。)

ブラウザに右のように表示されましたでしょうか？

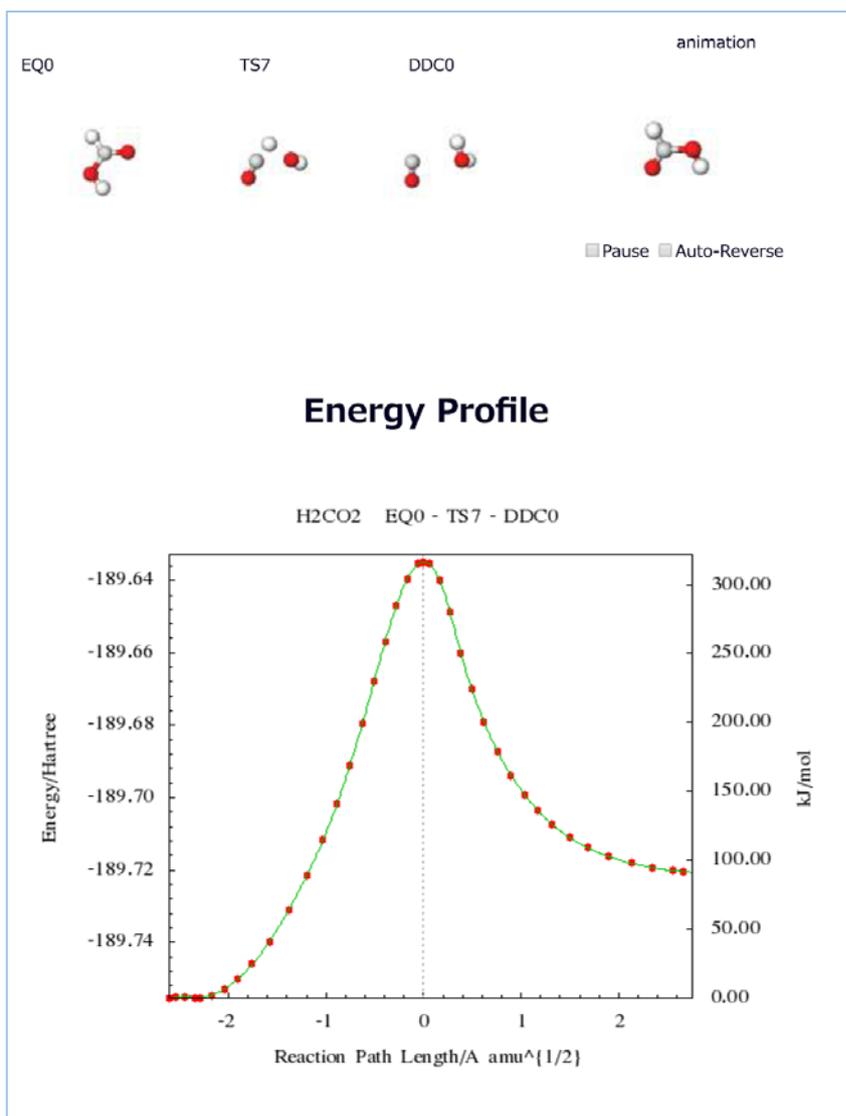
ギ酸 HCOOH (EQ0) が活性化状態 (TS7) を経て、水と一酸化炭素に分解 (DDC0) する変化が示されています。

反応過程の動画を見ると、HCOOH の OH 基の O が C から離れると同時に C-H 結合が C を中心に O-H 側に回りだし、C-H の H が O-H の O に向かって放り出されて新たな O-H 結合をつかって水分子ができ、CO が後に残ることで、HCOOH が H<sub>2</sub>O と CO に分解しています。ギ酸分子の C 原子につながった単結合の C-H と C-O が、ずれたタイミングで切れ、先に切れた OH を追いかけるように、残った H が引き抜かれて H<sub>2</sub>O となって離れていくところが見所です。

逆方向の変化を見ると、水分子の 1 つの H が一酸化炭素 CO の C に近づいて C-H 結合をつくりながら C を中心に C-H 結合が反対側にまで回りこみ、H が抜けて生じた OH の O と C の間に C-O 結合ができて、全体が HCOOH 分子になっています。この場合、H<sub>2</sub>O が H と OH に分かれてから、H も OH もともに CO の C 原子に付加しているところが見所になります。

ギ酸分子 HCOOH の分解過程が 2 通りあることを見て来ました。一方は、H<sub>2</sub> と CO<sub>2</sub> に分解し、他方は、H<sub>2</sub>O と CO に分解していますが、どうしてこのような 2 種類の分解過程が生じるのでしょうか。HCOOH の構造を示した図をよく見ると、1 つには EQ0、もう一つには EQ1 という番号付けがされています。EQ は安定な構造 (平衡構造 equilibrium structure) の意味で、番号はエネルギーの低い順につけられた番号です。したがって、EQ0 の方がよりエネルギーが低く安定です。構造をよく見ると、HCOOH の 2 つの H 原子が、C-O 単結合の C 原子と O 原子に対して、EQ1 では同じ側に、EQ0 では反対側に付いています。このため、同じ側に H 原子が付いている EQ1 の方は、隣同士の H 原子が H<sub>2</sub> となって抜けやすくなっているのに対し、EQ0 では、H<sub>2</sub> ができにくくなっています。その代わりに、EQ0 では、C-H の H が O-H の O の隣にあるので、C-H の H が O-H の O にくっついて H<sub>2</sub>O となって抜けやすくなっています。他方、EQ1 では、C-H の H は、O-H の O とは遠いところにあるため、H<sub>2</sub>O ができにくくなっています。このように、それぞれの分解反応過程は、分子の立体的な構造 (分子構造) を反映して合理的に進行しています。

EQ0 と EQ1 は、どちらも同じ示性式 HCOOH で表されるギ酸分子の異性体です。結合の種類と数の組み



合わせは同じですが、立体的な配置が異なるため、エネルギーに少しだけ違いが生じています。EQ0 のエネルギーを基準にして 0.0 kJ/mol とすると、EQ1 は、21.8 kJ/mol になっています。EQ0 の方が安定なのは、EQ0 では OH 基の H が C=O の O と分子内水素結合で弱く結ばれているのに対し、EQ1 では、CH 基の H と OH 基の H が同じ側にあるため互いに反発しあっているからです。

## 5. ギ酸の異性化反応

ギ酸分子の異性体 EQ0 と EQ1 の間の反応過程（異性化反応）を調べてみましょう。

インターネットで次の URL に接続しましょう。

[http://iqce.jp/SRPS/JMOL/H2CO2\\_js/TS2b.HTM](http://iqce.jp/SRPS/JMOL/H2CO2_js/TS2b.HTM)

(先ほどの URL の「TS7b」を「TS2b」に変更して「Enter」キーを押して接続することもできます。)

ブラウザに右のように表示されましたでしょうか？

ギ酸分子の2つの異性体 EQ0 と EQ1 は、活性化状態 (TS2) を経る反応過程で結ばれています。

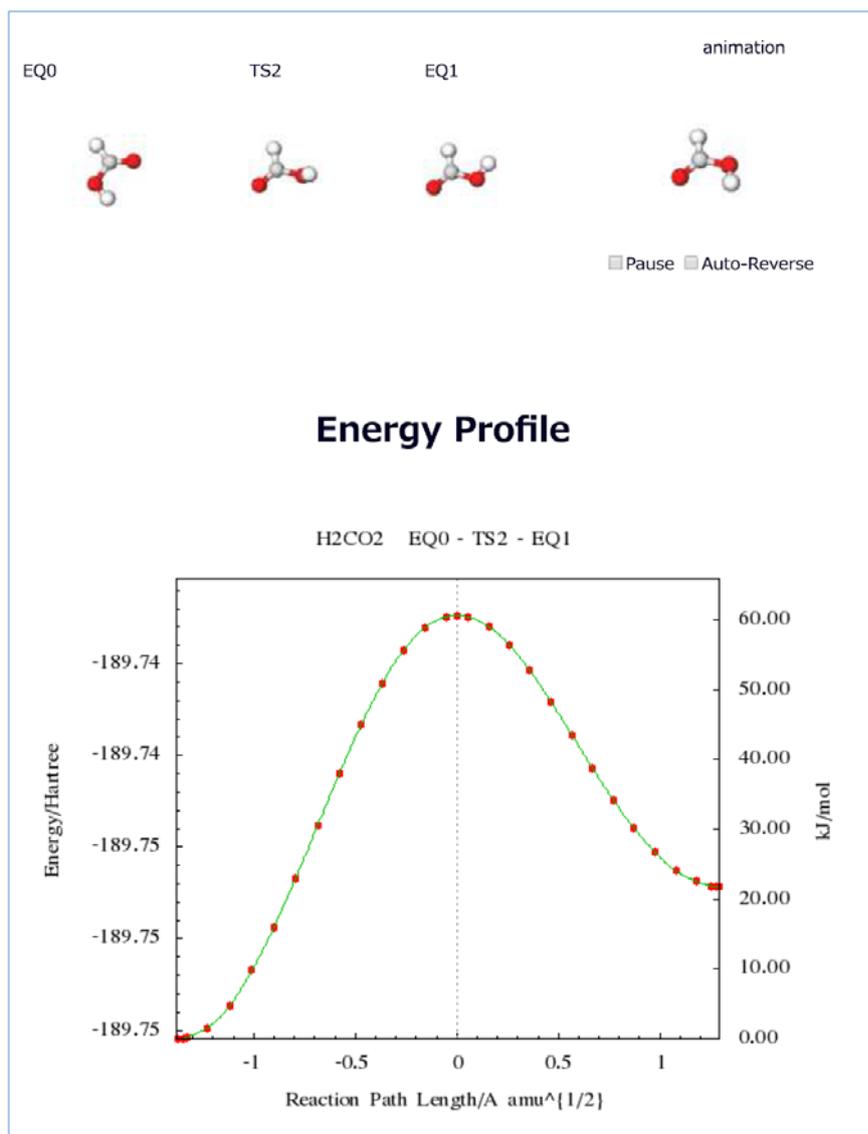
右端の動画を見ると、EQ0 と EQ1 の間の変化がよくわかります。OH 基が、その根元の C-O 結合を中心軸にして回転しています。EQ0 も EQ1 もどちらも5原子が1つの平面に乗っている平面状の分子ですが、活性化状態の TS2 では、OH 基の H 原子は、反応前後の分子面に垂直な位置にあり、そこを境にして、OH 基の H が CH 基の H と同じ側、または、反対側に倒れ込んでいます。

このことは、動画を見る方向を変えて C-O 軸が1点に見えるようにしてみるとよくわかります。OH 基の H が CH 基の H と重なる位置 (EQ1) から C=O 基の O と重なる位置 (EQ0) まで、C-O 軸の周りで 180 度回転しています。

このような単結合の周りの回転は内部回転とよばれ、回転に必要なエネルギーは結合を切るのに必要なエネルギーと比べると、はるかに小さいため、熱運動によって回転する可能性があります。このため、EQ0 と EQ1 の2種類のギ酸の異性体は、室温付近でも、時間が経てば TS2 を介して互いに移り変わり、両方が共存する平衡状態になります。

EQ0 を 0.0 kJ/mol とすると EQ1 は 21.8 kJ/mol の高さにあるため、室温での平衡は圧倒的に EQ0 の方に片寄るので、実質的に、ギ酸は EQ0 の構造で存在するとみなせます。異性体が相互変換（異性化）するための活性化エネルギーは、EQ0 からの方が大きく 60.6 kJ/mol、EQ1 からは両者のエネルギー差だけ小さく  $60.6 - 21.8 = 38.8$  kJ/mol になっています。

なお、活性化状態の TS2 は、OH 基が分子面のどちら側に回るかで2通りあり、その2つは互いに鏡像関係になっています。動画では、そのうち的一方を経由する変化だけを示していますが、実際には2通りあり、そのどちらになるかを制御できると面白そうですが、そうした制御実験はまだ実現されていません。



## 6. H<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>の全反応過程

分子式 H<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> で表される異性体は、ギ酸だけではありません。他にも、いろいろ存在します。

(1) 1つの分子式で表される異性体にはどのようなものがあるか。

(2) 異性体どうしはどのように相互変換するか。

(3) 各異性体はどのように分解するか。逆に、各異性体はどのように（副産物なしに）合成されるか。

これらは、化学の基本問題です。

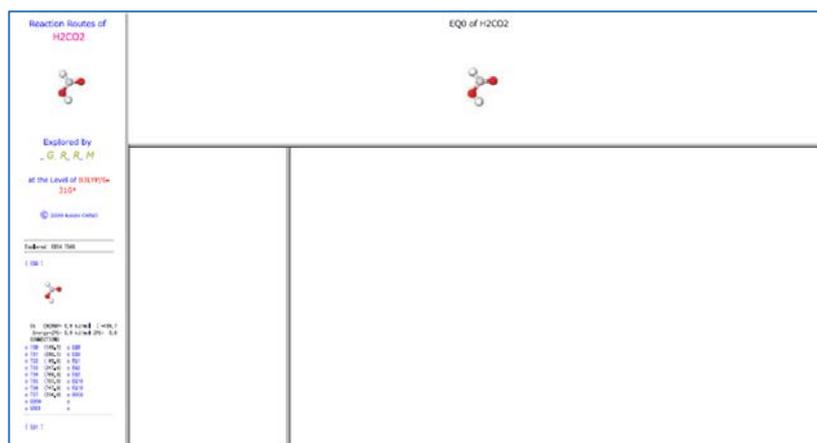
それでは、H 原子 2 個、C 原子 1 個、O 原子 2 個の 5 個の原子 (H<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>) が演じる化学の世界について、理論化学探索ツール (GRRM) で調べられた結果を、インターネットで閲覧してみましょう。

インターネットで次の URL に接続しましょう。

[http://iqce.jp/SRPS/JMOL/H2CO2\\_js/GDSP.HTM](http://iqce.jp/SRPS/JMOL/H2CO2_js/GDSP.HTM)

ブラウザの左上端に「GRRM-GDSP」というタブがつき、ブラウザ内の画面に、分子式「H<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>」が表示されているでしょうか？

ブラウザの内部は、いくつかのフレーム（縦や横の線で仕切られた部分）に分かれています。フレームをドラッグすると、フレームの位置が変わります。ブラウザがアクティブな状態（ブラウザのどこかをクリックするとアクティブになります）で、拡大・縮小操作をすると、「文字や図の大きさ」が変わります。



それでは、H<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>の化学の世界の探検ツアーに出かけることにしましょう。

最初に、左の欄（以下、左欄）の上の方をみると、「H<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>」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<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> で表される化学の世界の調査に用いた理論計算法を示しています。「GRRM」は、H<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> などの個々の分子式について、化学の世界を理論計算で自動探索するコンピュータプログラムの名称です（GRRM は Global Reaction Route Mapping の略）。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、自動探索に用いられ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<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>」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。これは、GRRM プログラムで探索された異性体 (EQ) の数は 14 種類、活性化状態 (TS) の数は 46 種にもなることを示しています。各 TS はそれぞれが別個の反応過程の活性化状態ですので、TS の総数は反応過程の総数を示し、H<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> の反応経路の全体は、46 種類もの反応過程を含むことがわかります。

探索された結果の概要は、左欄にリストされています。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（鏡像関係のものには同じ番号が付され、一方だけ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解された状態を表しており、DDC (Downward DC) は、TS を経てエネルギーが下がりながら分解する反応経路を、UDC (Upward DC) は、EQ から直接エネルギーが上昇しながら分解する反応経路を、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。

## 7. グローバルマップ(反応経路ネットワークの全体図)

細かなことは後回しにして、反応経路の全体を見てみましょう。

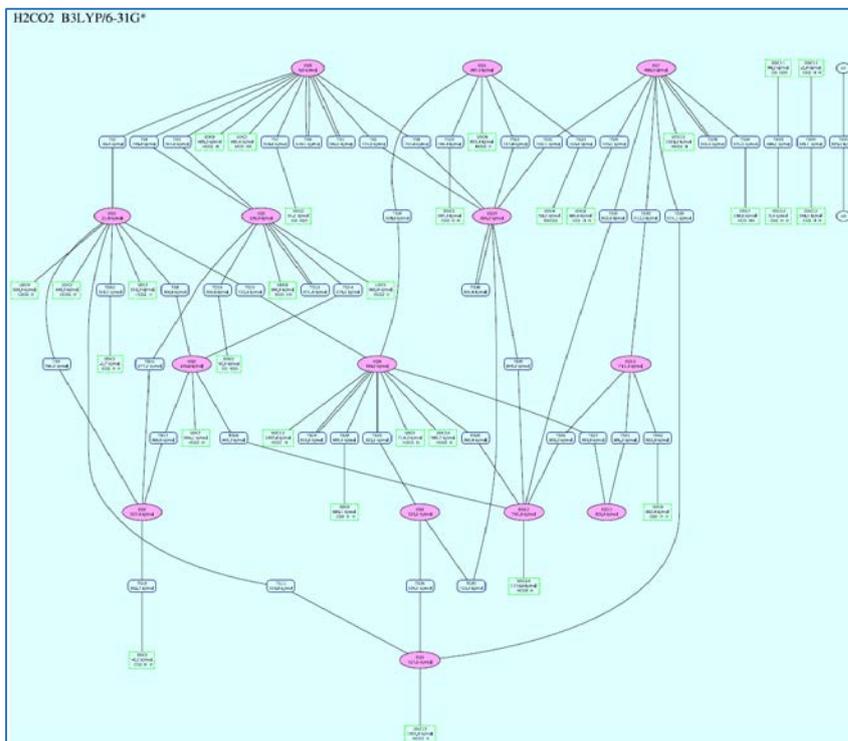
左欄の最上部に表示された「Reaction Routes of H<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>」のどこかをクリックしてください。

**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、理論的に探索された H<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> の反応経路ネットワーク全体のマップ(グローバルマップ)が表示されます。最初に現れたタブには「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、ブラウザどうしが合体し、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、縦や横のスクロールバーが現れますので、スクロールバー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 キーを押しながらマウスホイールを回す(または、「Ctrl」キーと「+」または「-」キーを同時に押す)」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、スクロールバーを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。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、H<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> のグローバルマップの世界を少し覗いてみましょう。ブラウザのスクロールバーの移動や拡大・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、「Ctrl」キーと「F」キーを同時に押すか、URL 入力欄の右外にある「設定」ボタンをクリックして「検索(F)」を選ぶと、URL 入力欄の右下部分に「検索文字入力欄(検索窓)」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に、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。

表示された範囲内に EQ10 のピンクの楕円があり、その楕円の内部の「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 1 つ前 (2/5) へ移動し、「v」を押すと 1 つ後 (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分解する反応経路ですが、この場合の分解生成物は、「CO H<sub>2</sub>O」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 個の構造と結ばれてい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、後の「お楽しみ」としておきましょう。

H<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> 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未知のことも含め、理論的にコンピュータで自動探索（人工頭脳のように）してくれます。

## 8. 探索された構造や反応経路の見方

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、(左上のタブ「GRRM-GDSP」をクリックして、) GRRM-GDSP の表示に戻しましょう。

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。構造の画像をマウスの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 キーを押しながらマウスホイールを回す (または、Ctrl キーと+または-キーを同時に押す)」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が制限されているため左欄の画像表示は EQ10 までしかありませんので、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。o TS<sub>n</sub> 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 ( ) の右に o EQ<sub>n</sub> の形式で構造番号が示されています。TS を経たあと、EQ<sub>n</sub> ではなく分解した状態の DDC<sub>n</sub> 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」もみつけます。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。

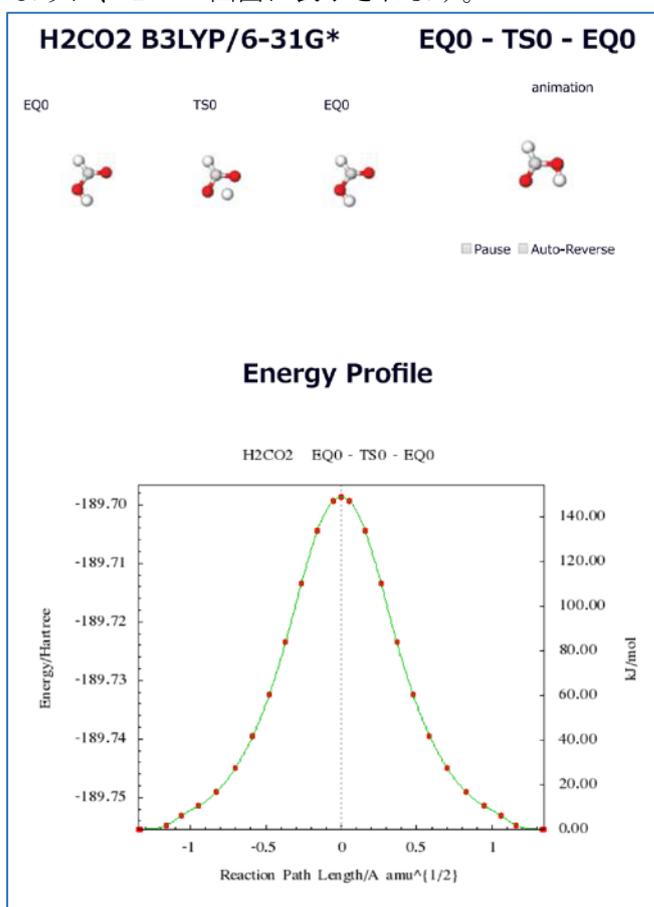
上の方に表示されている画像から、EQ0、TS0、EQ0 の構造がわかりますし、上の画像の右端の animation (動画) から、この「経路」にそった原子の動きが見てとれます。つまり、この「経路」では、O 原子●の先にある H 原子○ (O-H の H) が、結合していた O 原子から放たれて O-C-O の三角形の底辺 O···O に沿って飛行し、結合していなかった方の O 原子と結合する位置へと移動していることがわかります。

経路に沿う原子の動きの animation (動画) 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 の先端の  をクリックすると、動画が再開します。動画の最後の構造から元の形へと連続的に逆戻りさせるには、Auto-Reverse の前の□をクリックすると「自動リバーモード(⇄)」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、どちらも同じ形のギ酸分子 (HCOOH) 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、ミクロの世界で実際に 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、ミクロの世界で起こるこのような反応過程も見過ごさずにつかまえます。



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プログラムの出力データを可視化プログラムGDSPで自動処理して得られたものです。横軸の中央の縦線の位置がTSに対応し、TSから反応経路を追跡して調べたエネルギー値の変化がグラフとして示されています。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までのエネルギー差(EQ0からTS0を越える反応の活性化エネルギー。以下では、超える必要のあるエネルギーの「壁」なので「エネルギー障壁」とよぶことにします)は、およそ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)。つまり、H<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>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、149.1 kJ/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」はほとんど行なわれませんが、温度が600 Kにもなると、かなりの頻度でキャッチボールが行われるようになります。

なお、各構造のリストで、Energy= で表示されたエネルギー値のところに、理論値が原子単位(Hartree単位)で表示されています。単位をkJ/molにするには、換算が必要になります(1 Hartree=2625.5 kJ/mol)。また、専門家の詳しい考察のために、振動のゼロ点エネルギー(ZPE)の値や、ZPEを考慮したエネルギー値 Energy+ZPE= というのが表示されています。専門的な議論のためのデータですので、ここでは、これ以上ふれないことにします。

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。

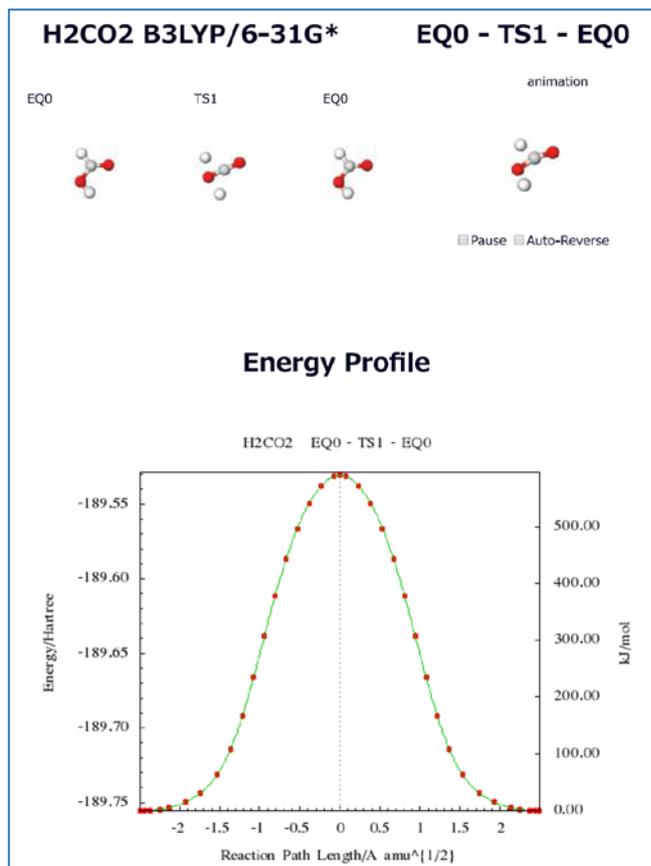
EQ0-TS1-EQ0の反応経路情報を示すページが表示されましたでしょうか？

今度は、最安定のギ酸分子のC-H結合のH原子が切れてOHのO原子の方へ投げられ、同時に、O-H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の文字の水平部分の横棒、O-C-OがTの縦棒になるような形が、TS1の構造(対称性のよいC<sub>2v</sub>構造)になっています。

右端の動画をよく見ると、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、最安定のギ酸の構造に戻っています。

この変化のエネルギー障壁(590.1 kJ/mol)は、結合が切れて組み変わるため、単結合の結合エネルギー(OH: 463 kJ/mol, CH: 413 kJ/mol)より大きくなっています。TS1のエネルギー障壁は、TS0の場合よりかなり大きいため、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。500 Kもの高温になると、H原子2個が次々と投げ上げられる「お手玉」の頻度はかなり高まりますが、その前に、より低いTS3(347.6 kJ/mol)を介してEQ2に異性化するか、TS7(316.6 kJ/mol)を介して水と一酸化炭素に分解してしまいます。

H<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>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のリストを見ればわかるように、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変化は、TS2を経る変化であることがわかります。

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の反応過程の全体を示すページが開きます。ここで開かれたページは、「5. ギ酸の異性化反応」のところで見たページと同じものです。つまり、EQ0から一番起こりやすいのは、OH基の位置が異なるもう一つのギ酸分子EQ1への異性化反応ということになります。TS2を経由する変化は、室温では無視できませんが、EQ0(0.0 kJ/mol)と比べてEQ1のエネルギーは21.8 kJ/molだけ高いので、室温の熱平衡状態では、ギ酸はほとんどがEQ0の形で存在します。

このほかで起こりやすいのは、高さが2番目に低いTS0(149.1 kJ/mol)経由の変化で、これは既に調べたように、EQ0自身に戻ってしまいます。3番目に低いのは、TS7(316.6 kJ/mol)で、DDC0につながっており、既に「4. ギ酸が水と一酸化炭素に分解する反応」のところで調べたように、水と一酸化炭素に分解する経路です。一番低いTS2(60.6 kJ/mol)と比べて、TS7はかなり高いので、高温にならないと、EQ0からTS7経由の分解反応は起こりません。

ここで注意すべきことは、EQ0からTS2経由でEQ1への異性化反応は、室温でもゆっくりと進行する可能性があることです。したがって、EQ1の形のギ酸分子からの反応についても、起こりやすさを調べてみることにしましょう。

左欄のEQ1のリストをみると、一番低いTSはTS2(60.6 kJ/mol)で、これは最安定のEQ0に戻る異性化反応です。2番目に低いのは、TS12(319.2 kJ/mol)で、TS12経由の変化は、「3. 反応過程のエネルギー変化の表示」のところで調べたように、EQ1の形のギ酸分子が水素と二酸化炭素に分解する反応過程です。この分解過程へのTS12の高さ(319.2 kJ/mol)は、先ほど問題になった水と一酸化炭素への分解過程のTS7の高さ(316.6 kJ/mol)とほぼ同じですので、室温付近では、あまり問題にはなりません。高温になると、どちらの分解反応も同程度に無視できなくなります。

ギ酸の分解反応へのTS7(316.6 kJ/mol)、TS12(319.2 kJ/mol)より少し高いところに、EQ0-TS3(347.6 kJ/mol)-EQ2やEQ1-TS8(356.9 kJ/mol)-EQ3があり、これは次節(9節)で説明するように活性な炭素(>C:)を含むカルベンとよばれる活性物質への変化の経路です。また、さらに高エネルギーの領域には、EQ6, EQ9, EQ10などの過酸化物への反応経路(10節参照)もあります。

以上を総合すると、

- (1) ギ酸の最安定構造EQ0は非常に安定である。
- (2) 室温では、ゆっくりとEQ1への変化が起こるが、平衡は圧倒的にEQ0の方に片寄るので、ほとんどがEQ0の形で存在する。
- (3) 温度が高くなると、EQ1の形のギ酸分子の割合が徐々に増加する。
- (4) さらに温度が高くなるとEQ0からの水と一酸化炭素への分解やEQ1からの水素と二酸化炭素への分解が無視できなくなる。
- (5) 分解経路が問題になる高温では、カルベンを生じる反応過程も無視できなくなる。
- (6) 非常に高温になると、分解やカルベンの生成が起こりやすくなるが、それに加えて、過酸化物も生じるようになる。

ということが、わかります。

探索された構造や反応経路の情報から、化学の世界がどのようなようになっていて、どういう構造が存在するか、どのように変化するか、どういうことが起こりやすいかなど、いろいろなことがわかります。

## 9. C(OH)<sub>2</sub>とその反応経路

H<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>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換するのか、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で、H<sub>2</sub>OとCOに分解するTS7の316.6 kJ/molより高いので、高温になってもEQ0からTS3の方向に進む可能性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でしょうか。左欄のリストの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をクリックしてみましょう。また、EQ2の左にある小さなoをクリックしてみましょう。その結果は、次のようになります。



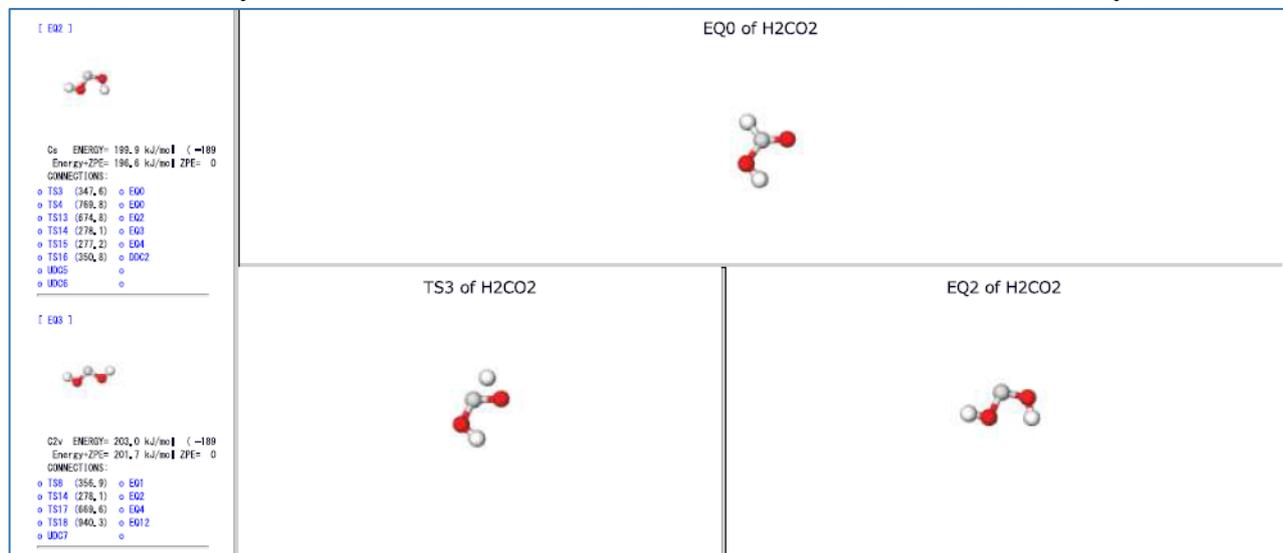
TS3は右側下段の左に、EQ2は右側下段の右に、それぞれ構造の画像が表示されます。右側下段の左右を分けるフレームの位置は、クリックしてドラッグすると移動できるので、適当にバランスのよいところまで引きずって調節するとよいでしょう。表示される図の大きさは、見やすいように変更してください。

TS3の構造は、EQ0のC-H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、柄の部分がないので、柄が短くなっています）。EQ2は、EQ0を基準とするエネルギーが199.9 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、C原子の周囲の共有電子対が通常の4ではなく2の状態のカルベン(>C:)になっています。EQ2はC(OH)<sub>2</sub>と表すことができます。EQ2はどのように反応するのか、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ですが、構造も見するには、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と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 に戻る経路のほかに、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。右端の動画を見ると、ヒシヤクの柄の OH の H が、結合が切れて遠くに放り出され、同時に残りの O-C-O-H の折れ曲がり微妙に変形し、宙に浮んだ H が再び O 原子の方に戻って O-H 結合が復活しています。驚くべきことに、戻った後の H の位置は、ヒシヤクの柄の位置ではなく、ヒシヤクの先端になっています。この変化のエネルギー障壁は 475 kJ/mol もあるので、よほど高温でないとは起こりませんが、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。

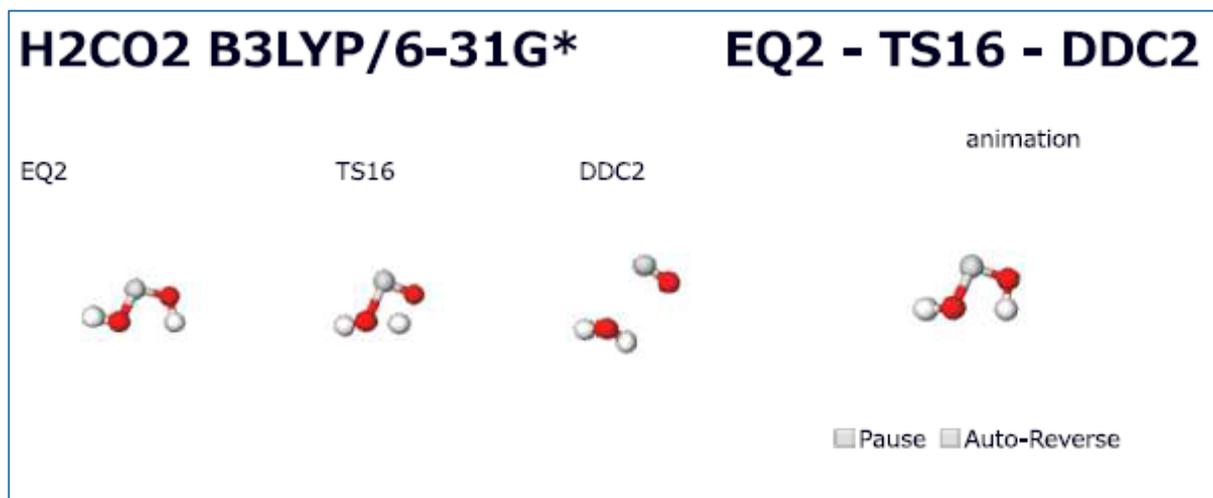
ブラウザの戻るボタン (URL 入力欄の左の「←」ボタン) をクリックして、[EQ2]のリストに戻りましょう。今度は、左欄のリストの TS14 の前の  を押します。すると、右側下段左に TS14 の構造が表示されます。また、リストの TS14 の右にある EQ3 の前の  を押します。すると、右側下段右に EQ3 の構造が表示されます。EQ3 も C(OH)<sub>2</sub> で表されますが、その構造はカシオペア座の形の W になっています。EQ3 は、EQ2 よりわずかに 3.1 kJ/mol 高いだけで、エネルギーはほとんど同じです。

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。右上の動画を見ると、EQ2 のヒシヤクの先端の 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の形から W へと変化していることがわかります(動画の図で、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。右上の動画を見ると、今度は、EQ2 のヒシヤクの柄の 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、ヒシヤクの柄の部分がくると回ってヒシヤクの先端の OH 基と平行の位置になり、U に似た形の C(OH)<sub>2</sub> 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。

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  TS16 (350.8)  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動画を見ると、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 H<sub>2</sub>O 分子ができ、C(OH)<sub>2</sub> が水分子 H<sub>2</sub>O と一酸化炭素分子 CO とに分解しています。この分解反応のエネルギー障壁は、150.9 kJ/mol で、生成物の H<sub>2</sub>O + CO の状態へは、約 100 kJ/mol の発熱反応になっています。



C(OH)<sub>2</sub>で表されるカルベン構造として、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、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。)

3種類のカルベン C(OH)<sub>2</sub>は、EQ4(227.6 kJ/mol)-TS15(277.2 kJ/mol)-EQ2(199.9 kJ/mol)-TS14(278.1 kJ/mol)-EQ3(203.0 kJ/mol)という連鎖的な経路で結ばれていて、エネルギー障壁は50-80 kJ/mol程度なので、この連鎖を通じて相互変換しやすくなっています。この連鎖の外へは、以下の3通りの経路があります。

- 1) EQ2(199.9 kJ/mol)-TS3(347.6 kJ/mol)-EQ0(0.0 kJ/mol)
- 2) EQ2(199.9 kJ/mol)-TS16(350.8 kJ/mol)-DDC2(H<sub>2</sub>O+CO)
- 3) EQ4(227.6 kJ/mol)-TS19(342.7 kJ/mol)-DDC3(H<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>)

これらのTSの高さは340-350 kJ/molで、3種のカルベンの相互変換のTSより高エネルギーになってはいますが、少し温度が高くなると起こりうる反応過程です。カルベンからのエネルギー障壁は120-150 kJ/mol程度なので、3種のカルベンから、1)でギ酸に戻ったり、2)や3)で分解したりすることが、少し温度が高くなると、起こりやすくなることがわかります。

## 10. 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。EQ5からEQ13まで、それぞれの構造を、調べてみましょう。

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？

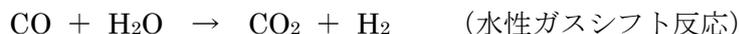
それは、2つのO原子間が結ばれたO-O結合があることで、これは、過酸化物の特徴です。ここで、EQ7の図では、OとOの間に結合の棒が見えませんが、これは、少しO-Oの距離が長くなっている (EQ7では176 pm、EQ9の167 pmより少し長い) ため、分子構造表示ソフトの基準設定が短めなため表示されていないだけで、EQ7でも2つのO原子間に結合力が働いています。

過酸化物のエネルギーを見ると、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より大きく、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。EQ5は、ジオキシランとよばれ、強力な酸化剤として知られるほか、地球の上層大気中にも存在するといわれています。

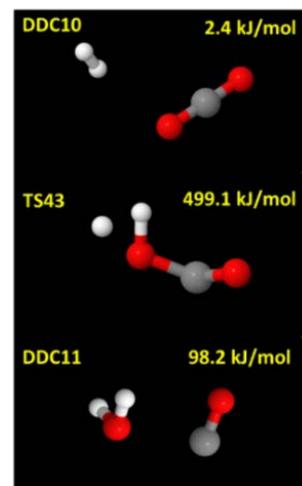
## 11. 無触媒水性ガスシフト反応

H<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>のグローバルマップを見ると、右上に、マップのほかの部分とつながらない「離れ小島」が3つあります。こうした離れ小島は、探索に使用された理論計算法の種類に依存して現れることが多いため、専門的な検討が必要です。離れ小島の1つのTS43は、専門的検討を経て重要な結果であることが確認され、面白い反応過程であることがわかりましたので、少し眺めて見ることにしましょう。

GRRM-GDSPの左欄のリストの[TS43]の右にある「animation」をクリックしてください。右側上段に、TS43前後の反応過程の動画が表示されます。注意深く見ると、H<sub>2</sub>がCO<sub>2</sub>に近づいて、一気に、COとH<sub>2</sub>O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H<sub>2</sub>O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たものです。GRRM プログラムを用いた理論探索で、触媒なしでも水性ガスシフト反応が一段階で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。

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 の動画をドラッグして見る方向を調節し、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、H<sub>2</sub>O の O 原子が CO の C 原子に近づいて行くと、H<sub>2</sub>O の 1つの H 原子が宙に浮き始め、H<sub>2</sub>O 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、H<sub>2</sub> 分子をつくって離れて行き、あとに CO<sub>2</sub> 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（不対電子をもつラジカルの状態）で宙を舞いながら、もう 1つの H 原子と結ばれて H<sub>2</sub> 分子になって旅立つ様子は、たいへん不思議で神秘的な挙動です。

逆方向の過程はどうでしょうか？

H<sub>2</sub> 分子が斜めから二酸化炭素分子に接近し、H<sub>2</sub> 分子の H 原子の 1つが、CO<sub>2</sub> 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 原子と結合しはじめた O 原子が CO<sub>2</sub> 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、H<sub>2</sub>O 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。

## 12. 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非常に限られています。コンピュータを使う理論化学・計算化学では、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て誰も見たことのない神秘の世界が、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。

それぞれの分子式について、

- (1) 異性体にはどのようなものがあるか。
- (2) 異性体どうしはどのように相互変換するか。
- (3) 各異性体は、どのように分解するか。逆に、どのように（副産物なしに）合成されるか。

これらの「化学の基本問題」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されはじめています。GRRM プログラムは、2004 年に日本で誕生し、現在さらに進化を続けています。

さあみなさん、Chemical Adventure にチャレンジし、未知の世界をどんどん切り拓いてみませんか！

## 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

「物理化学入門シリーズ 量子化学」大野公一 裳華房 2012 年

(解説資料：化学反応経路網の探索)：<http://www.shokabo.co.jp/author/3419/comment14.pdf>

「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)

(全文のダウンロード) [https://www.jstage.jst.go.jp/article/molsci/5/1/5\\_1\\_A0042/article-char/ja/](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](http://www.science-technology.jp/GRRM_otameshi.html)