

テキスト鑑定「遷移状態と反応座標」

遷移状態と反応座標は、化学反応の基礎概念として非常に重要であり、反応の仕組みや反応速度と関係して、基礎化学・物理化学の重要事項となっている。ところが、テキストの記述に問題がありながら、そのまま教師にすら見過ごされ、学生にも正しい理解がされないままになっていることが多い。

1. 遷移状態

反応物から生成物へと、空間的原子配置が変わっていくときに経由する一番エネルギーの高い状態を、その反応の遷移状態(transition state)という。遷移状態と反応物のエネルギーの差が、その反応の活性化エネルギー(activation energy)に相当するため、遷移状態のかわりに「活性化状態(activated state)」と書かれていることもある。

Check Point 1: 遷移状態が、反応物から生成物への構造（空間的原子配置）変化の途中の状態であることが明記されているか？

多くの教科書で、遷移状態が反応物や生成物よりエネルギーの高い不安定な状態にあることは述べているが、空間的原子配置が変化する過渡の状態であることに触れていないか説明が不十分なことがある。さらに、なぜ、エネルギーが高く不安定な構造を経由しないと反応が進行しないのか、その理由にまで踏み込んで説明しているテキストは少ない。

2. 反応座標

どの本にも、遷移状態を経由するエネルギー変化のグラフが描かれているが、その横軸が適切に示されていないことが多い。

反応物から遷移状態を経て生成物に至る空間的原子配置がたどる経路（反応経路）に沿ってとった座標は、反応座標(reaction coordinate)とよばれている。このため、遷移状態を経由するグラフの横軸は、反応座標、もしくは、反応経路とするのが妥当である。

ところが、そうではなく、「反応の方向」、「反応の進行方向」、「反応の進行」、「反応の進行度」などと表記されていることがある。そもそも、グラフの横軸は、反応物から生成物への空間的原子配置の変化に対応するものなので、横軸の本質からはずれてしまっており、テキストに相応しい表記ではない。しかも、「反応進行度(extent of reaction)」は、まったく別の意味をもつ学術用語として定着しているため、混乱や誤解の原因ともなりかねない。反応進行度は、反応系に多数含まれる反応物が、どれだけの割合で生成物に変化したかを示す尺度として用いられていて、「1つの素反応の反応物がどれだけ生成物に近づいたかを示す尺度」ではないので、遷移状態の説明図の横軸に用いてはならない。

Check Point 2: 遷移状態の説明図の横軸が適切に表記されているか？

「1つの素反応の反応物がどれだけ生成物に近づいたかを示す尺度」として「反応の進行度」を定義して用いることは、ありうるかも知れないが、どう定義するのか、反応物の位置で「0」、生成物の位置で「1」とするのはよいとして、途中はどうなるのか、反応経路上の任意の位置での「空間的原子配置」を、「反応物」や「生成物」における「空間的原子配置」と比べて、どう数値化するのか、面白そうではあるが未解決の課題である。

なお、遷移状態から、反応物または生成物へ、エネルギーが低下する方向に反応経路を厳密に定義することは、ノベル化学賞を受賞した福井謙一が提案しており、固有反応座標(intrinsic reaction coordinate、IRC)という名称が与えられている。