

化学構造のエネルギー分布

大野 公一*

Energy Distribution of Chemical Structures

Koichi OHNO*

Energy distribution of isomers with a given chemical composition, such as H_2CO_2 , BCNOS , H_3CNO_2 , and $\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_2$, has been studied by the GRRM method using an anharmonic-downward-distortion (ADD) following algorithm. Explored structures by GRRM were compared with those by Molgen, which very quickly generates structural isomers based on the valence theory. It is demonstrated that valence structures exist only in the lower energy region of the sigmoid curve, whereas in the higher energy region there appear many non-valence structures, which can be explored systematically and efficiently by the GRRM method.

1. はじめに

自然界において、エネルギーは万物の変化の原動力として重要な働きを担っており、生命体の生存と活動にエネルギーは必須の役割を果たしている。高度に発達した文明を保有する人類社会において、エネルギー源を如何にして獲得し活用するかは、喫緊の課題である。また、人類がその生活の場としている地球において、環境を破壊せず資源を枯渇させずにエネルギーの有効利用を推し進めるには、どのようにすればよいか。その方策を追究することが求められている。

人類は、数世紀前から化石燃料の燃焼熱をエネルギー源として大量に利用してきており、資源としての化石燃料の枯渇が懸念されるとともに、燃焼過程で放出される二酸化炭素による環境破壊が問題となっている。逆に、光合成などの炭酸同化作用によって、二酸化炭素を有用な物質に転換する反応が知られており、二酸化炭素の反応を利用してエネルギー資源枯渇と環境破壊の問題解決をはかる方策の開発が試みられている。

一方、エネルギーの吸収・放出に際し、外部からの物質の補給や、外部への物質の廃棄をまったく伴わない反応過程を利用する方法はどうであろうか。異性化反応では、反応に関係する物質の化学組成がまったく変化しないので、物質の補給や廃棄を伴わない。すなわち、異性化反応を利用すれば、必然的に「ゼロ原料補給」「ゼロ廃棄物」が実現され、理想的な「エネルギー貯蔵物質」が得られる可能性がある。

風力、潮力の力学エネルギーや、日射による光学エネ

ルギー、夏季の熱エネルギーなど、時間的に変動するため、必要に応じたエネルギーの利用に必ずしも適しているとはいえない多様なエネルギーを、貯蔵し、随意に利用できることが望まれている。そうしたエネルギーの貯蔵に、図1に示した異性体のエネルギー変化を応用し、「ゼロ原料補給」「ゼロ廃棄物」を実現するためには、目的とするエネルギー変化以外のプロセスが、起こらないことが必要であろう。ねらった通りに反応が進まなければ効率が低下し、また余計な反応の中に解離反応があれば、解離生成物が廃棄物となってしまう恐れが生じる。

同じ化学組成の異性体には、高エネルギーのものも低エネルギーのものもある。異性体のエネルギー分布は、どうなっているのか。また、異性体の中には、そこから

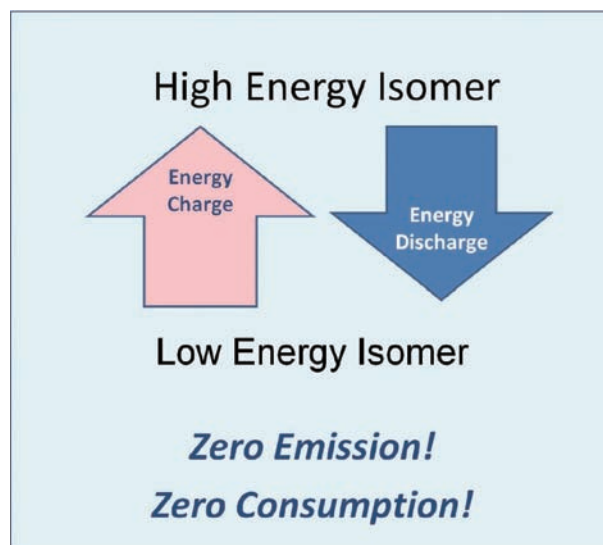


Fig. 1. An ideal energy storage system using isomerization reaction

の反応経路が非常に多数開けている場合やごく少数に限られているものもある、個々の化学組成について、どのような異性体が存在し、それらがどのように反応するかを、実験によって探求するのは一般に簡単ではないが、筆者らが開発した反応経路自動探索法[1-3]を用いると、量子化学計算に基づいて理論的に調べ尽くすことができる。

本稿では、化学物質が保有するエネルギー、すなわち、化学エネルギーを有効に利用する方策を探るための基盤情報の提供を目的として、個々の化学組成に可能な化学構造（異性体）が保有するエネルギー分布を調査し、その解析によって認められた特徴について報告する。

2. 調査方法

個々の化学式であらわされる異性体を、Gaussianプログラム[4]による量子化学計算に基づいてリストアップし、そのエネルギー分布を調べるために、反応経路自動探索プログラムGRRM11[5]を用いた。比較のため、伝統的な原子価理論に基づいて化学構造を調べる情報化学の代表的手法であるMolgen 4.0[6]を利用した。

本研究で対象とした化学式及びGRRMとMolgenで自動探索された異性体数を表1に示す。Molgenの場合は、化学結合のつながり方が同じであれば、立体構造の違いは区別されないため、Molgenの異性体数は、「構造異性体」とよばれるものの個数である。GRRMとMolgenの違いの比較に入る前に、まず、Molgenでは、どのように化学構造をリストアップするか、その特徴についてふれておく。Molgenで考慮する化学結合は、Lewis-Langmuirの原子価理論に基づく原子価構造であり、各

原子の原子価は、水素1、酸素2、窒素3、炭素4と決まっている。また、探索対象の構造は、すべての原子が原子価を満たして結合しているものに限定されている。このため、HCNとして、Molgenは構造式が $H-C\equiv N$ で表せるシアン化水素のみが可能な構造であり、 $H-N\equiv C$ に相当するイソシアン化水素は対象外となっている。

一方、GRRMでは、量子化学計算で求められるポテンシャル表面上に存在する極小点を探索しているため、Molgenとは異なり、立体異性体が区別され、原子価を満たさない構造も自動的に探索される。

GRRMとMolgenでは、表1に示されているように、探索される化学構造の数が大きく違ってくる。表1に含まれる結果のうち、 H_6C_6 （ベンゼンを含む）については、GRRMによる探索がまだ終了していないが、見出された構造の数は、GRRMでは1500を超え、Molgenで予想された217種類を遥かに超えている。また、多くの場合、Molgenで予想される原子価構造は、GRRMではほぼすべてが探索されている。したがって、GRRMを用いると、伝統的な原子価理論で予想できる化学構造はもとより、原子価を満たさない化学構造を調べ上げることができる。

3. 異性体のエネルギー分布

図2は、 H_2CO_2 について探索された平衡構造（EQ）の数の積算値を、GRRMで得られる構造のエネルギーに対してプロットしたものである。 H_2CO_2 についてGRRMで探索された構造（○印）の総数は13種類であり、そのうち最安定構造（ギ酸 $HCOOH$ の異性体の一つ）のエネルギーを0として、相対的なエネルギーを横軸にとっている。最安定構造よりわずかにエネルギーの高い異性体もギ酸 $HCOOH$ である。Molgenで得られる構造は、ギ酸（対応するGRRMの構造は2つ）とジオキシラン（エネルギーが低い方から6番目で約400 kJ/

Table 1 Number of isomers listed by GRRM and Molgen

Chemical formula	GRRM	Molgen
HCN	2	1
H ₂ CO	4	1
HCNO	9	3
BCNOS	122	35
H ₂ CO ₂	17	2
H ₂ C ₂ O	14	3
H ₂ C ₂ O ₂	50	9
H ₃ C ₂ N	19	5
H ₃ CNO	30	5
H ₃ CNO ₂	157	15
H ₄ C ₂ O ₂	118	10
H ₆ C ₆	>1500	217

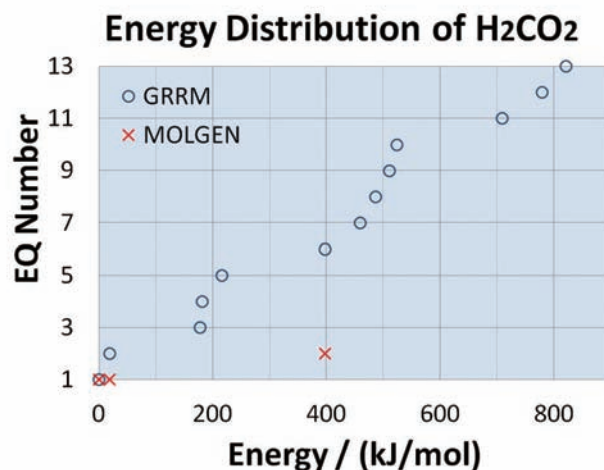


Fig. 2. Energy distribution of isomers of H_2CO_2

molの構造)の2種類のみであり、その他の異性体は、原子価理論では予想できていない。Molgenではエネルギーの大小はまったく不明であるので、GRRMで得られた構造のうちMolgenの構造に相当するものを、GRRMでのエネルギーを横軸にとり、Molgenの構造の通し番号を縦軸にとって、図中に×印で示した。EQの通し番号 $n=1, 2, 6$ は原子価理論に従う構造(原子価構造)であるのに対し、 $n=3, 4, 5$ は、炭素原子にOH基が2個結合したがカルベン構造になっており、炭素原子の原子価が満たされていない。400 kJ/mol以上の高エネルギー領域に現れる $n=7\sim 13$ の異性体は、O-O結合をもつ過酸化物である。

図2において、原子価構造は低エネルギー領域にあり、GRRMでは、原子価を満たさない構造が多数探索されていることがわかるが、探索された構造の数が多いため、GRRMとMolgenの特徴を明確にはつかみにくい。

そこで、図3に122種類の異性体をもつBCNOSについて調べた結果を示す。ここでも、横軸には最安定構造からのエネルギー差をとり、縦軸には平衡構造(EQ)の通し番号をとって、エネルギー分布をプロットした。図3の例では、GRRMおよびMolgenで探索される構造についての特徴がかなり明瞭に読み取れる。Molgenで得られる原子価構造(×印)は、500 kJ/mol以下の低エネルギー領域に集中している。最安定構造は、直線形の $S=C=N-B=O$ であり、2番目に安定な異性体は、

直線形の $S=B-N=C=O$ である。GRRMでは、エネルギーの増加とともに、折れ曲がりや環状構造や枝分かれをもつ、原子価構造以外の構造が多数探索されるが、1000 kJ/molあたりで、分布が頭打ちになっており、BCNOSの異性体の最高エネルギーは約1200 kJ/molである。

こうした特徴を、より鮮明に読み取るために、他のいくつかの化学組成についても、異性体のエネルギー分布を調べた。図4に H_3CNO_2 、図5に $H_4C_2O_2$ について得られた結果を示す。

図4では、アミノ基とカルボキシル基が直接結ばれた構造をもつ $H_2N-COOH$ が最安定構造であり、OH基の向きを変えただけのものがその次に安定な異性体である。よく知られた異性体であるニトロメタンは原子価を満たさない異性体であり、300 kJ/mol付近に存在する。400 kJ/mol以上の領域には、O-O結合をもつ過酸化物やOCON 4員環構造をもつ異性体が多数出現し、700 kJ/molを超えると分布が頭打ちになる傾向が認められ、最高エネルギーの異性体は約1100 kJ/molである。

図5は、化学式が $H_4C_2O_2$ で表される異性体のエネルギー分布である。最安定構造は、 CH_3COOH で表される酢酸の異性体の一つであり、その次に安定な異性体はOH基の向きの異なる酢酸異性体である。3番目に安定なものは、ギ酸メチル $HCOOCH_3$ の異性体の一つである。Molgenで得られた原子価構造は約400 kJ/mol以下の領域に集中している。400 kJ/molを超える領域には、

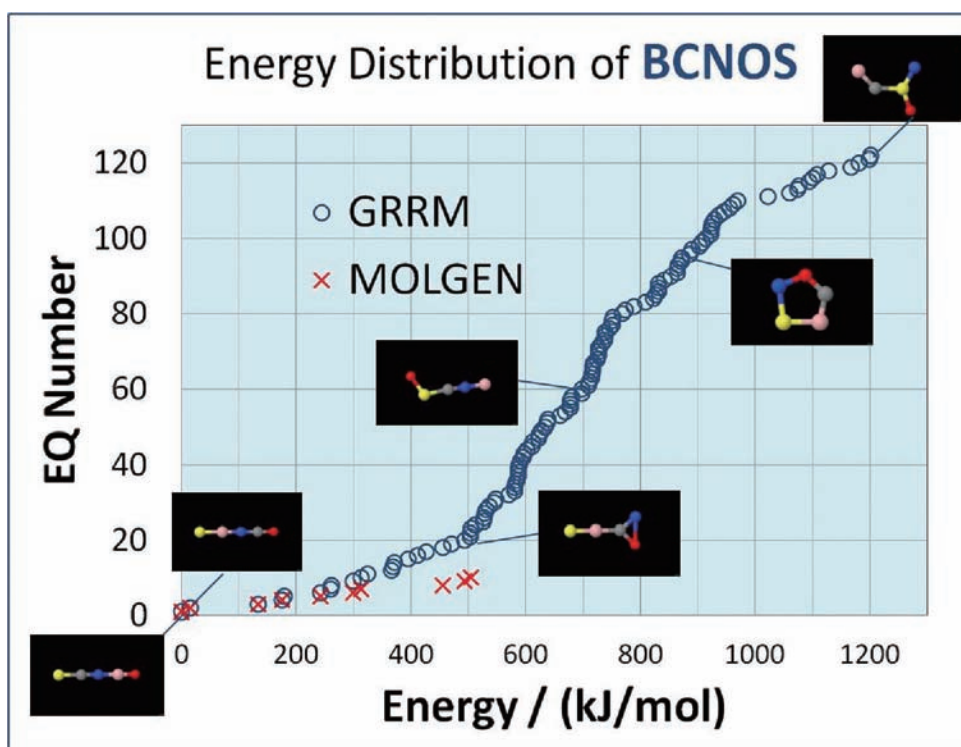
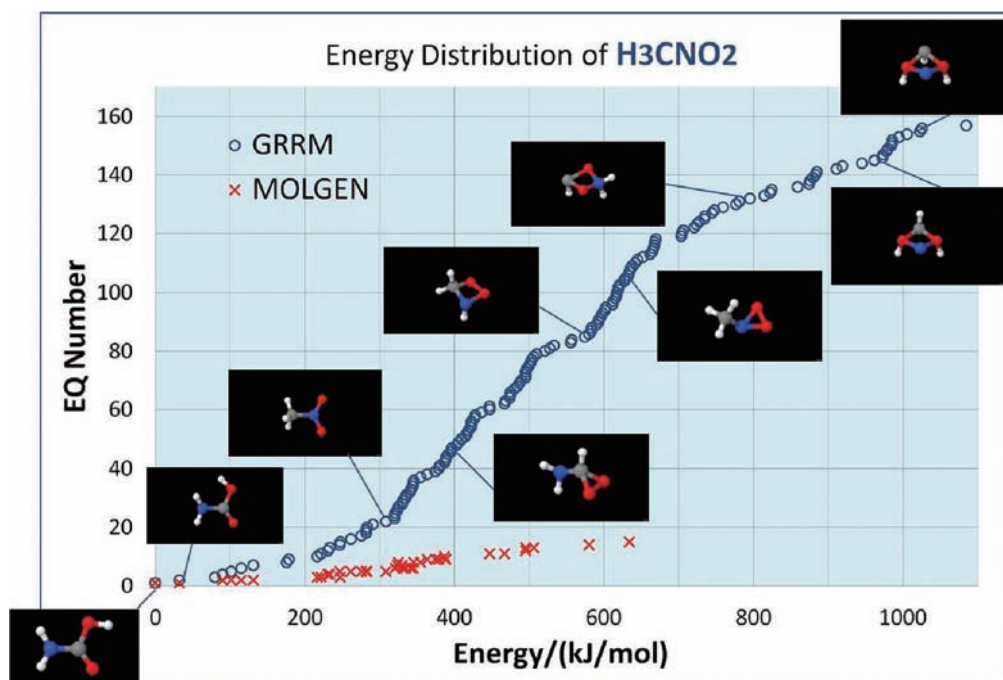
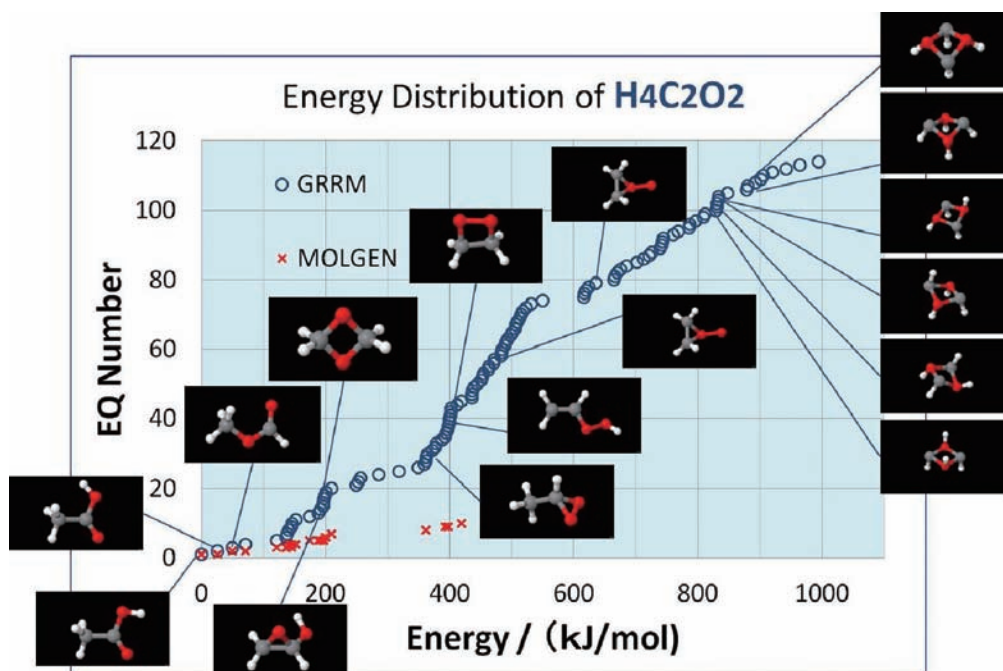


Fig. 3. Energy distribution of isomers of BCNOS

Fig. 4. Energy distribution of isomers of H₃CNO₂Fig. 5. Energy distribution of isomers of H₄C₂O₂

O-O結合をもつ過酸化物やCOCO 4員環をもつ環状構造の異性体が多数現れている。最高エネルギーの異性体は、約1000 kJ/molであり、それ以上高エネルギーの異性体は存在しない。

以上の例から、異性体のエネルギー分布について、以下の特徴が見出された。

- (1) 最安定構造から最高エネルギー構造へと、積分型分布曲線の典型であるシグモイド型 (S字型)

を呈した分布関数の特徴を示し、最安定構造付近では構造数が少なくやや離散的であるが、エネルギーの増加につれほぼ連続的になり、最高エネルギー付近では再び構造数が低下してやや離散的になる。

- (2) 最高エネルギー構造と最安定構造のエネルギー差は、およそ1000 kJ/mol (800 ~ 1200 kJ/mol) であり、単結合数個分の解離エネルギー

(結合エネルギー)に相当する。系のサイズが大きくなれば、一般にこのエネルギー差は拡大すると予想されるので、原子数で規格化すると、1原子当たりのエネルギー差は130～240 kJ/mol程度となった。

- (3) 原子価構造は、低エネルギーの領域(おおむね400～600 kJ/mol以下)に分布している。最安定構造は原子価構造であるが、エネルギーの増加とともに原子価を満たさない構造が現れ、高エネルギー領域では、原子価を満たさない構造だけになる。
- (4) 異性体全体に占める原子価構造の割合は、15～25%程度であり、原子価を満たさない構造が、原子価構造の4倍～7倍程度存在する。

4. 異性体と熱エネルギー・光エネルギー

異性体のエネルギー分布を、通常の化学反応が行われるエネルギー領域と比較してみると興味深い特徴が認められる。室温の大気中での反応では、通常、熱エネルギーが反応を支配する。この熱エネルギーの大きさは、0～150 kJ/molの程度であるから、この範囲を「熱エネルギー領域(熱領域)」とよぶことにする。一方、光(可視光)を照射することによって進行する反応では、150～300 kJ/mol程度の光エネルギーで反応が進行することが多いから、この範囲を「光エネルギー領域(光領域)」と呼ぶことにする。

これらのエネルギー領域と異性体のエネルギー分布の関係を見るために、最安定構造からのエネルギー差を縦

軸にし、横軸を平衡構造(EQ)の積算数としてプロットしたエネルギー分布図をBCNOSの場合について図6に示す。

Molgenで求められる原子価構造の多くは低エネルギーの領域に分布しているが、これをエネルギー領域の区分で見ると、熱領域には原子価構造のみが存在し、光領域には、原子価構造と原子価を満たさない構造とが混在し、光領域を超える高エネルギー領域では原子価を満たさない構造が支配的となる。

内部回転などの結合の組み換えを含まない構造変化による異性化反応は、熱領域で極めて容易に進行し、通常、そのような異性化反応で相互変換する異性体どうしは平衡混合物として得られる。また、結合の組み換えに要する活性化エネルギーが、室温もしくは加熱することで、比較的容易に得られるような反応は、熱領域において進行する。いくつかの結合の組み換えを必要とする異性化反応のうち可視光の照射で進行する反応は、図の光領域で起こる。こうした熱領域や光領域のエネルギーによる反応は、必要な実験条件が得やすいため、これらの領域の原子価構造の合成はかなり容易であり、最安定でない異性体も、一般によく知られている。なお、反応の出発物質として、最安定でない原子価構造から出発すれば、300～600 kJ/mol程度の領域にある異性体も、熱領域や光領域のエネルギーが得られる実験環境で合成することは可能であり、この領域にも原子価構造のいくつかは点在している。

以上の比較・検討から、原子価理論は、通常の実験環境で実現が容易な化学反応で得られる生成物の総合的特徴から経験的に得られたものであることがわかり、Molgenはそのような原子価構造をリストアップするのに優れたツールであることが確認された。一方、GRRMは、量子化学計算で得られるポテンシャル表面上の極小点、鞍点および鞍点からのエネルギー最小経路を探索する手法として優れており、原子価構造の範囲には含まれない多数の非原子価構造を自動的に見つけ出すことができるため、未知の化学構造および化学反応の探求活動において、他の手法には見られない著しい特色があることが確認された。

5. おわりに

異性化反応で放出され得るエネルギーは、5～8原子程度の化合物において、1000 kJ/mol程度であることが見出された。これはほぼ同数の原子からなる化合物の燃焼熱の大きさと同程度である。燃焼反応の場合は、二酸化炭素が放出されるため、それを回収する反応とうまく組み合わせないと、環境および資源の観点から、大きな問題が生じ得る。これに対し、異性化反応を利用すると、ゼロ原料供給・ゼロ廃棄物という理想的なエネル

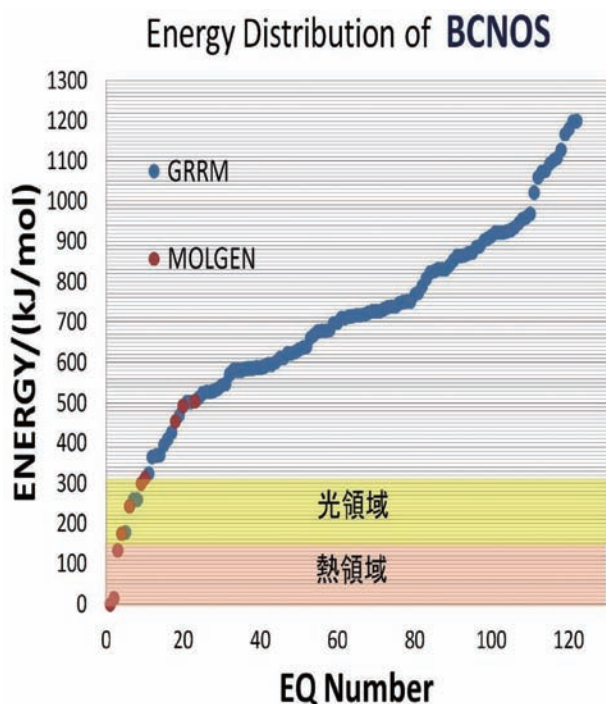


Fig. 6. Energy regions in the distribution of isomers of BCNOS

ギーの貯蔵と取出しが実現できる可能性がある。

1世紀前に構築された原子価理論は、それ以前に人類が手にした化合物の特徴をまとめたものであり、現在でも、エネルギー的に安定な異性体について、よく成立することが確認された。一方、GRRMプログラムを利用すると、エネルギー的に低エネルギー領域に存在する原子価構造だけでなく、その数倍以上存在する高エネルギー異性体とその反応過程を自動的に探索することができる。

人類が利用し得る化合物は、原子価理論の枠内にとどまるものではない。夢のエネルギー貯蔵化合物をはじめ、有用な機能を保有する化合物が、まだ発掘されずに大量に眠ったままである可能性がある。そのような未発掘の高機能埋蔵物質の探索に、GRRM法が活用されることが期待される。

謝辞 本研究は、平成24年度科学研究費補助金、挑戦的萌芽研究の配分を受け、豊田理化学研究所において研究を進めたものであるが、それ以前からの共同研究による成果も含んでいる。化学構造のエネルギー分布の解析について、和歌山大学山門英雄准教授、国立情報学研究所佐藤寛子准教授、東北大学岩本武明教授に協力していただいた。GRRMプログラムの作成とその利用法については、前田理博士（現北海道大学助教）に負うところが大きい。本研究は、豊田理化学研究所および東北大学で行った計算結果に基づいているが、GRRMプログラムで得られる計算結果の普遍性の確認を東北大学サイバーサイエンスセンターおよび自然科学研究機構岡崎共通研究施設計算科学研究センターの計算機にGRRMプログラムをインストールして行った。本研究は、以上の援助や協力により進められたものであることを付記し、ここに厚く感謝申し上げる。

文 献

- 1) K. Ohno and S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **384**, (2004), 277.
- 2) S. Maeda and K. Ohno, *J. Phys. Chem. A* **109**, (2005), 5742.
- 3) K. Ohno and S. Maeda, *J. Phys. Chem. A* **110**, (2006), 8933.
- 4) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision C. 02*, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2004).
- 5) 大野公一、長田有人、前田理、諸熊奎治、第14回理論化学討論会、岡山(2011), 2D1b.
- 6) Molgen 4.0, <http://molgen.de/?src=documents/molgenonline>