

## 水性ガスシフト反応の反応経路ネットワーク分析

(京大工<sup>1</sup>・京大院工<sup>2</sup>・京大院情報<sup>3</sup>・名大院情報<sup>4</sup>・京大福井センター<sup>5</sup>) ○江村 紅音<sup>1</sup>・杉山 佳奈美<sup>2</sup>・湊 真一<sup>3</sup>・東 雅大<sup>4</sup>・佐藤 啓文<sup>2,5</sup>

Analysis of a Reaction Route Network of Water Gas Shift Reaction (<sup>1</sup>*Faculty of Engineering, Kyoto University*, <sup>2</sup>*Graduate School of Engineering, Kyoto University*, <sup>3</sup>*Graduate School of Informatics, Kyoto University*, <sup>4</sup>*Graduate School of Informatics, Nagoya University*, <sup>5</sup>*Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University*) ○Akane Emura,<sup>1</sup> Kanami Sugiyama,<sup>2</sup> Shin-ichi Minato,<sup>3</sup> Masahiro Higashi,<sup>4</sup> Hirofumi Sato<sup>2,5</sup>

It is important to understand not only main reaction but also side reactions to obtain the desired product with high yield and selectivity. A reaction route network consisting of nodes (molecular structures) and edges (transition states) includes information of such reaction routes, but the analysis method has not been established. In this study, the network of the water-gas shift reaction ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) was constructed and analyzed.

First, a reaction route network was created by the Global Reaction Route Mapping (GRRM) program<sup>1)</sup>. It is useful to express the route length as a sum especially for more complicated networks. Therefore, the logarithm of the rate constant  $k$  was set as the weight of each edge, and the sum of edge weights was set as the length of the route. Then the routes from reactant  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  to product  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$  were enumerated and ranked. Furthermore, enumerated routes were compared with other kinetic analyses<sup>2,3)</sup>, and the influence of side reactions was discussed. **Keywords** : Reaction Route Network; Path Enumeration; Water Gas Shift Reaction

化学反応において目的の生成物を高収率・高選択率で得るためには、主反応だけでなく副反応の解析も重要である。従来の計算の解析は主に主反応を対象としており、主反応以外を系統的に考慮することは難しかったが、反応経路自動探索(GRRM)プログラム<sup>1)</sup>によって、多数の反応物・中間体・生成物の系統的探索が作成可能となった。ここで、探索結果から安定構造を頂点、構造間をつなぐ遷移状態を辺とした反応経路ネットワークが構築できる。しかしこのネットワークは非常に複雑で、解析手法は未確立である。本研究では大規模ネットワークの理解を目指し、まず小規模な水性ガスシフト反応  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$  の反応経路ネットワークの解析手法を検討した。

まず、GRRM プログラムを用いて、10 の安定構造と 12 の遷移状態から成る  $\text{CH}_2\text{O}_2$  の反応経路ネットワークを構築した。膨大な数の反応経路を列挙し、それぞれの経路長を求めるとき、経路長を和であらわすと都合が良い。そこで、素過程の速度定数  $k$  の対数  $\ln k$  を各辺の重み、その和を経路の長さとして設定し、反応物  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  と生成物  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$  をつなぐ経路の列挙と順序付けを行った。さらに、列挙した経路を他の速度解析手法<sup>2,3)</sup>で得られた結果と比較して妥当性を検証しながら、副反応が主反応へ与える影響について議論した。

1) S. Maeda, *et al.*, *J. Comput. Chem.*, **2018**, 39, 233.

2) Y. Sumiya, *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **2015**, 119, 11641.

3) Y. Nagahata, *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **2016**, 120, 1961.