

水中の重炭酸イオン生成に関する理論研究
 (京大院工) 飯田健二、横川大輔、佐藤啓文、榊茂好
iidakenji@t03.mbox.media.kyoto-u.ac.jp

[緒言] 二酸化炭素と水酸化物イオンが反応して重炭酸イオンが生成する反応



は水中で約 $13.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ の活性化障壁を持つことが実験により示されている。¹これは酸塩基反応としては特異的である。Davidson 等の連続誘電体モデル(PCM)を用いた理論的研究により、この反応において活性障壁は気相中で存在しないが、水相中では存在することが示された。²このため溶媒効果は本質的であるといえるが、その詳細な理解は得られなかった。

RISM-SCF 法は、溶媒和構造を統計熱力学的に取り扱う理論である。そのため溶媒効果について分子レベルでの理解が得られる。本研究では

RISM-SCF法を用いて溶媒和構造をあらわに取り扱うことで活性障壁の由来を解明した。

[結果と考察] MP2 を用いて計算した反応座標に対する全エネルギーの計算結果を Fig.1 に示す。障壁の高さは零点エネルギーを含めて計算したところ RISM-SCF 法 ($7.3 \text{ kcal mol}^{-1}$) および PCM ($5.0 \text{ kcal mol}^{-1}$) となり共に実験における障壁を再現した。また生成エネルギーは RISM-SCF 法 ($-11.4 \text{ kcal mol}^{-1}$) および PCM ($-19.9 \text{ kcal mol}^{-1}$) となり実験における値 ($-12.6 \text{ kcal mol}^{-1}$)³ と近い値となった。

RISM-SCF法により計算した水酸化物イオン由来の酸素(O^{H})及び二酸化炭素由来の酸素(O^{C})と水の水素(H_w)間の動径分布関数(RDF)を Fig.2 に示す。反応の進行に伴い $\text{O}^{\text{H}}-\text{H}_w$ 間の 2\AA 付近のピークは減少し、 $\text{O}^{\text{C}}-\text{H}_w$ 間のピークは増加した。これは、 O^{H} サイトの脱水和により溶媒和と自由エネルギーが不安定化し、一方で O^{C} サイトでは水和により安定化することを示している。本反応ではこうした水和構造の変化が障壁生成において中心的役割を果たすことが判明した。更なる詳細な解析により、炭素周りの溶媒和と自由エネルギーの増加は結合生成に伴う脱水和効果が原因によることが明らかとなった。また水酸化物イオンの受ける強い水和効果が主な原因となり生じる軌道エネルギー差の変化からもこの障壁についての理解が得られた。

[1] B. R. W. Pinsent, L. Person and F. J. W. Roughton, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1512 (1956).

[2] M. M. Davidson, I. H. Hillier, R. J. Hall and N. A. Burton, *Mol. Phys.*, **83**, 327 (1994).

[3] M. J. Welch, J. F. Lifton, J. A. Seck, *J. Phy. Chem.*, **73**, 3351 (1969).

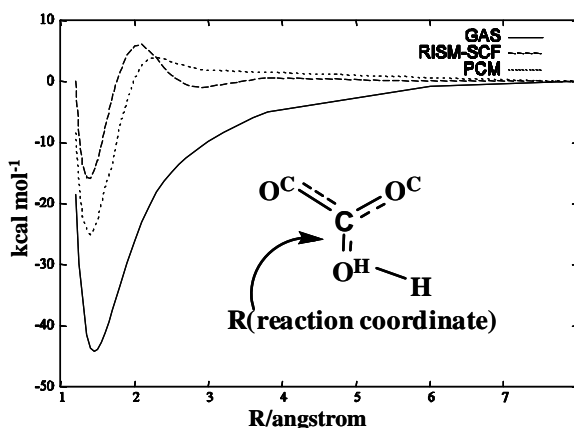


Fig.1. 反応座標に沿って計算した気相中ポテンシャルエネルギー変化(実線), RISM-SCF による計算結果(破線), PCM による自由エネルギーの計算結果(点線)

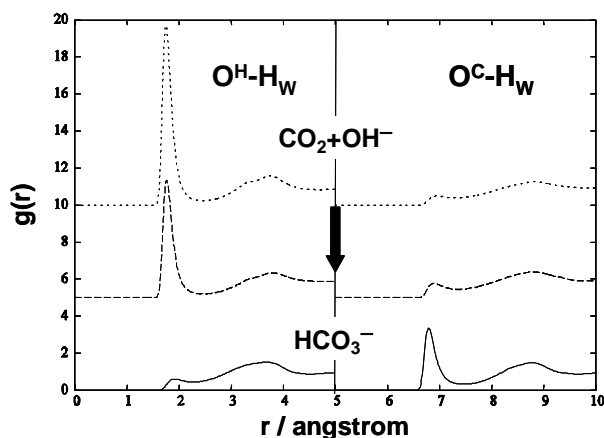


Fig.2. $R=8\text{\AA}$ における $\text{O}^{\text{H}}-\text{H}_w$ 間の RDF, $\text{O}^{\text{C}}-\text{H}_w$ 間の RDF(点線) 及び $R=2.1\text{\AA}$ における $\text{O}^{\text{H}}-\text{H}_w$ 間の RDF, $\text{O}^{\text{C}}-\text{H}_w$ 間の RDF(破線) 及び $R=1.35\text{\AA}$ における $\text{O}^{\text{H}}-\text{H}_w$ 間の RDF, $\text{O}^{\text{C}}-\text{H}_w$ 間の RDF(実線)