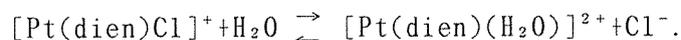


氏名	六車千鶴
学位（専攻分野）	博士（理学）
学位記番号	総研大甲第100号
学位授与の日付	平成6年9月20日
学位授与の要件	数物科学研究科 構造分子科学専攻 学位規則第4条第1項該当
学位論文題目	Theoretical Studies on Solvent Effect in Chemical Reaction
論文審査委員	主査教授 岩田末廣 教授 中村宏樹 助教授 磯邊清 助教授 加藤立久 教授 加藤重樹（京都大学） 教授 諸熊奎治（エモリー大学）

## 論文内容の要旨

### Part I

Ab initio interaction energies have been fitted to the analytical potential function for the following reaction:



As the model of this reaction, they replaced diethylenetriamine (dien) by three ammonia molecules to simplify the system and divided the reacting system  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]^+$  into three fragments,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  and  $\text{H}_2\text{O}$ . They fixed their geometries at the experimental values by assuming that the geometries of each fragment do not change during the reaction and treated as rigid body molecule.

Ab initio two-body interaction energies are fitted to Honda-Kitaura potential function for the pairs  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3]^{2+} \dots \text{Cl}^-$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3]^{2+} \dots \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}^- \dots \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}$ . For each pair, the resulting potential functions reproduced ab initio interaction energies and structures well. Assuming pairwise additivity of the potential energy, the potential function overestimated the potential energy of the system in comparison with ab initio interaction energy of entire complex. By comparing two-body potential energy surfaces with those of ab initio calculation for each pair, they found that the potential function reproduced ab initio two-body potential energy surface fairly well and a large difference between ab initio interaction energy and pairwise potential energy was not due to the fitting error but due to the existence of three-body effect. They denote this energy as the three-body energy. The three-body energy has large repulsive force around transition region and plays an important role for forming the transition state.

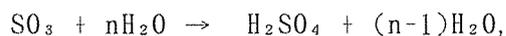
They have analyzed the origin of the repulsive three-body effect, and then obtained the expressions of that from intermolecular perturbation theory. Based on these expressions, physically meaningful potential functions were obtained. In this study, they fitted three-body energy to following three terms as three-body potential function: (1) exchange interaction among  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  and  $\text{H}_2\text{O}$ , (2) coupling between charge-transfer from  $\text{Cl}^-$  to  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$  with that from  $\text{H}_2\text{O}$  to  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ , (3) change in the  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3]^{2+} \dots \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Cl}^- \dots \text{H}_2\text{O}$  electrostatic interactions caused by charge-transfer  $\text{Cl}^- \rightarrow [\text{Pt}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$  and change in the  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3]^{2+} \dots \text{Cl}^-$  and  $\text{Cl}^- \dots \text{H}_2\text{O}$  electrostatic interactions caused by charge-transfer  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Pt}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ . With the new potential function containing the three-body potential in addition to pairwise potentials, the total ab initio interaction energy of the entire complex can be fitted quite well, reproducing its behavior in the transition state region for the exchange reaction.

As the preliminary calculation, molecular dynamics simulation was performed

for the gas-phase reaction ( $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3]^{2+}, \text{Cl}^-$  and  $\text{H}_2\text{O}$ ), which started from transition state with 0K under microcanonical ensemble. In gas-phase, they observed the reaction rebound to transition state after passing through the product. Before carrying out molecular dynamics of the reaction in water cluster, they have examined the change of the potential energy surface by combining the intrinsic reaction coordinate (IRC) and Monte Carlo (MC) method. From the MC calculation along IRC with 22 water molecules, they found that the solvation energy of the solute ( $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3]^{2+}, \text{Cl}^-$  and  $\text{H}_2\text{O}$ ) becomes higher as reaction progressed. As a result of this, the transition state seems to move to product side.

## Part II

They have investigated the reaction mechanism of the reaction,



for  $n=1$  and 2, by ab initio molecular orbital method. By the preliminary geometry search at the HF/3-21G(\*) level, they found only one isomerization mechanism for  $n=1$  and five isomerization mechanisms for  $n=2$ . For  $n=1$ , they found the mechanism passed through the four-centered transition state, and for  $n=2$ , the mechanism passed through the six-centered transition state as a most stable path. After geometry optimization at the MP2/6-311+G(d,p) level, energies were calculated at the MP4SDQ/6-311+G(d,p) level. At this level, the relative energies with zero-point energy corrections of the transition state are 23.8 and -3.1kcal/mol for  $n=1$  and 2, respectively. From these energies, one can conclude that the reaction for  $n=1$  does not take place and  $\text{SO}_3(\text{H}_2\text{O})$  is the only product of this reaction. For  $n=2$ , they have examined four types of gas-phase reaction to produce sulfuric acid: (1) simultaneous interactions among three molecules, (2) the reaction of  $\text{SO}_3$  with water dimer, (3) the reaction of the  $\text{SO}_3(\text{H}_2\text{O})$  adduct with water, (4) isomerization reaction of the  $\text{SO}_3(\text{H}_2\text{O})_2$  adduct. The reaction (1) takes place without barrier, but this reaction seems hard to prepare this condition for experiment. The barrier heights of the reaction (2), (3) and (4) are 0.6kcal/mol, 4.8kcal/mol and 13.8kcal/mol at the MP4SDQ//6-311+G(d,p) level with zero point energy correction, respectively. From these results, the reactions (2) and (3) take place easily, and reaction (4) is harder than (2) and (3). Experimentally, the reaction (2) would be a most favorable mechanism.

Heat of reaction of the reaction  $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  at the MP4SDQ/MP2/6-311+G(d,p) level was compared with experimental value. According to our calculations, experimental value is rather close to the reaction of  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . By assuming the correction for polarization functions and higher order correlation corrections are approximately independent, the relative energy at the QCISD(T)/6-311+G(3df,2p) level is estimated. Heat of reaction is still close to the

reaction  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  at this level.

## 審査結果の要旨

六車氏の博士論文は、2章から構成されている。第1章では、水溶液中のプラチナ錯体の置換反応を研究している。モデル系として( $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3]^{+2} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$ )を選び、置換反応を追跡するシミュレーション計算を可能とする、三つの単位間のポテンシャルエネルギー関数を決定することを中心的な課題としている。全系に対する *ab initio* 分子軌道計算を基準にとり、その結果を再現する関数を2体の相互作用の和で表すことが不可能であることを示した。ついで3体項の関数形を導くために、分子間の軌道の重なりがある場合の2次摂動論により各種の相互作用項が軌道間の重なりと原子間距離にどのような依存性を持つかを明らかにした。この結果を利用して実際に問題とする系の3体項の関数形を決定することに成功した。置換反応の遷移状態構造付近も含めて反応系全領域のポテンシャルエネルギーを比較的計算容易な関数形で表すことができたのは、溶液内反応のシミュレーション研究上画期的なことである。本論文では、この関数形を実際に用いて、遷移状態構造から出発する動力学計算を実行した。さらに水分子22個から構成された「溶媒」を上記反応系に加えた系のモンテカルロシミュレーションを実行し、得られた関数形を用いた溶液反応のシミュレーション計算が可能であることを示した。

第2章では、反応  $\text{SO}_3 + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + (n-1)\text{H}_2\text{O}$  を高精度の *ab initio* 分子軌道法によって研究し、大気化学上重要な  $\text{SO}_3$  と水の反応機構を明らかにした。化学量論的には  $n=1$  で硫酸を生成することが可能であるが、反応の障壁は  $20\text{kcal mol}^{-1}$  ほどあり反応は進行しない。ところが、水分子が2分子関与すると反応は障壁無しに進行することを見出した。また、2量体の水分子( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>2</sub> が  $\text{SO}_3$  と反応するときには、非常にわずかな障壁が存在することを明らかにした。本研究の結果は、この数年論争点であった気体中の早い反応速度をもつ硫酸形成反応(Castlmanら)は、少なくとも2量体以上になっている水クラスターと  $\text{SO}_3$  の反応であることを強く示唆しており、論争点を解決する重要な結論を得ることができた。

これら二つの研究は、水分子をあらわに取り入れて、溶媒である水分子が化学反応に直接的に関与することを理論的に示すことに成功している。

審査委員会による口述試験の結果、

- 1) 提出された論文は博士論文に値する。
- 2) 博士論文の研究を現在の世界的な当該分野の中で積極的に位置付けることができている。
- 3) 量子化学と分子動力学シミュレーションの分野の専門的知識を十分持っている。
- 4) その他関連分野についても、理学博士として今後研究を進めていく基礎知識を持っている

と確認できた。

また、論文は英文で作成されており、論文の構成もまた英文もしっかりしており、今後独立した研究者として活躍を期待できる。

よって、審査委員会は最終試験に合格と判断した。