

1P003

1-ナフトールアンモニアクラスターの基底状態プロトン移動反応の サイズ依存性に対する理論的研究

(東工大化生研) ○清水俊彦、宮崎充彦、藤井正明

Theoretical study on the size dependence of ground state proton transfer in 1-naphthol
ammonia clusters

(Tokyo Institute of Technology) ○Toshihiko Shimizu, Mitsuhiro Miyazaki, Masaaki Fujii

【序】気相孤立状態の1-ナフトール-アンモニアクラスター ($1\text{-NpOH-(NH}_3)_n$ ($n=6-9$)) の基底状態の構造を密度汎関数法を用いて計算し、基底状態プロトン移動 (Ground State Proton Transfer, GSPT) 反応のサイズ依存性について理論化学研究を実施した。

これまで $1\text{-NpOH-(NH}_3)_n$ の励起状態プロトン移動 (Excited State Proton Transfer, ESPT) 反応のサイズ依存性については、多くの研究グループにより解析が試みられてきた。数個のアンモニア分子があるだけで ESPT 反応が起こるが、ESPT 反応を起こすのにアンモニア分子が何個必要かというサイズ依存性は、20 年以上にわたり議論されてきた。Cheshnovsky と Leutwyler はブロードな蛍光スペクトルの出現から、4 個のアンモニア分子を含むクラスターで初めて ESPT 反応が起こると結論し、Fischer グループも寿命測定から同じ結論を得た^[1-3]。一方、Zewail グループは、溶媒和クラスターの寿命から、3 個のアンモニア分子で ESPT 反応が起こると解釈した^[4]。その後、Dedonder-Lardeux らは、溶媒分子の蒸発を考慮し、ESPT 反応を起こすのに必要なアンモニア分子数は 5 個であると結論した^[5]。これまで我々の研究グループによっても、標準的な実験条件のもとでは、ESPT 反応を起こすのに必要なクラスターサイズは 5 個であることを明らかにしている^[6]。

一方、光励起なしで起こる GSPT は、酸塩基反応の基本原則を理解するのに極めて重要なものにもかかわらず、反応が起こるクラスターサイズの閾値などはこれまで実験が全く報告されていない。また、理論計算においても、Vener および Iwata による報告^[7]と Siebrand および Zgierski による報告^[8]があるのみであり、いずれの研究においても、プロトン移動したクラスターがどのサイズを境に基底状態での最安定種になるのか明瞭に示したものはない。我々の理論研究では、 $1\text{-NpOH-(NH}_3)_n$ の ESPT 反応が起こるクラスターサイズの閾値を探索したときに、その初期構造となる基底状態の分子構造も $n=5$ まで求めたものの、最安定種はどのクラスターサイズにおいてもプロトン移動していない構造 (non-PT 体) であり、プロトン移動体 (PT 体) は $n=5$ まででは non-PT 体に比べ 10 kcal/mol 以上不安定であることを明らかにした^[6]。したがって、GSPT 反応が起こるクラスターサイズの閾値を調べるためには、 $n=6$ 以上のアンモニア分子数についても理論計算を行う必要がある。そこで、本研究では $n=6-9$ までの $1\text{-NpOH-(NH}_3)_n$ クラスターについて、基底状態の構造を M06-2X 密度汎関数法を用いて系統的に計算した。

【計算】電子基底状態について、DFT 法 (M06-2X/cc-pVTZ) により分子構造の最適化を行った。1-NpOH の OH 基を中心にアンモニアが水素結合ネットワークを形成する構造を初期構造として構造最適化を行った。0 K での全溶媒和エンタルピーを電子エネルギーに零点振動エネルギー (ZPE) 補正を行なうことで求めた。さらに、基底関数重ね合わせ誤差 (Basis Set Superposition Error, BSSE) に対する counterpoise (CP) 法による補正も行った。すべての計算

は Gaussian 09 を利用した。

【結果と考察】1-NpOH-(NH₃)_n (n = 6–9)の GSPT 反応のサイズ依存性について議論するため、各クラスターサイズで構造最適化を行った結果、n = 6 において 21 種類の異性体が得られた。同様に、n = 7 から n = 9 においても異性体がそれぞれ 27 種類、21 種類、18 種類得られた。プロトン移動体は、クラスターサイズが増加するにしたがって、より安定になる傾向がある。n = 7, 8 および 9 の場合の最も安定な 2 種の異性体を図に示す。各最適化構造の下に、ZPE 補正も CP 補正もなし、ZPE 補正のみ、ZPE 補正と CP 補正の両方ありの順で相対エネルギーを示した。n = 7 では最も安定な 2 種の異性体は共に non-PT 体であり、PT 体は最も安定な異性体より 10 kcal/mol 以上不安定であった。典型的な分子線中の実験では、0.7 kcal/mol 程度まで分子線が分布すると期待されるので^[9]、n = 7 では GSPT は起きないと結論される。一方、n = 8 の S₀ では最も安定な構造 VIIIb (non-PT 体) と次に安定な構造 VIIIa (PT 体) の間には 0.5 kcal/mol のエネルギー差しかないことから、従来の実験条件下では両者が共存していると考えるのが妥当である。n = 9 でも同様のことがいえる。したがって、基底状態でプロトン移動反応が起こるには最低でも 8 個のアンモニア分子が溶媒和する必要があり、GSPT 反応が起こるクラスターサイズの閾値は n = 8 であると結論した。講演では芳香環の溶媒和と GSPT の反応機構との関係についても論じる予定である。

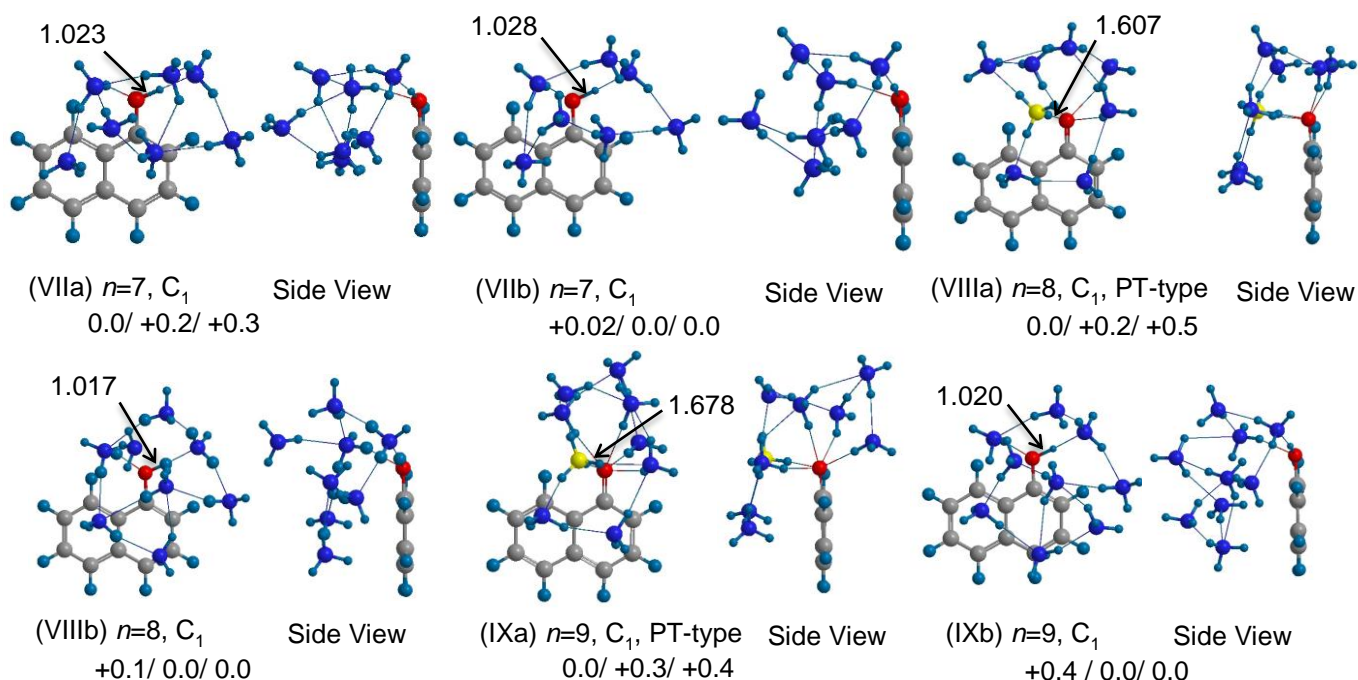


図 1-NpOH-(NH₃)_n (n = 7, 8, 9)の各クラスターにおける安定構造の比較

【参考文献】 [1] O. Cheshnovsky and S. Leutwyler, *J. Chem. Phys.* **88**, 4127 (1988), [2] R. Knochenmuss, *Chem. Phys. Lett.* **293**, 191 (1998), [3] R. Knochenmuss and I. Fischer, *Int. J. Mass Spectrom.* **220**, 343 (2002), [4] S. K. Kim et al., *Chem. Phys. Lett.* **228**, 369 (1994), [5] C. Dedonder-Lardeux et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 4316 (2001), [6] T. Shimizu et al., *J. Phys. Chem. B* **119**, 2415 (2015), [7] M. V. Vener and S. Iwata, *Chem. Phys. Lett.* **292**, 87 (1998), [8] W. Siebrand et al., *Chem. Phys. Lett.* **320**, 153 (2000), [9] T. Shimizu et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 25393 (2015).