

反応性ランディングされたチタン-アニリンクラスターの 赤外反射吸収スペクトルの理論解析

(JST-ERATO¹, 慶大理工²)

○岩佐豪^{1,2}, 堀内一樹², 敷島真也², 野口裕司², 長岡修平², 中嶋敦^{1,2}

【序】 一次元多層サンドイッチ構造をもつ有機金属クラスターは、異方性をそろえた一次元クラスター磁石や発光体への応用 [1]、あるいは水素吸蔵物質としての可能性が期待されている [2]。我々は、この有機金属クラスターを機能単位に用いた表面デザイン法の構築を目的として自己組織化単分子膜 (SAM) 表面へと担持するソフト・反応性ランディング法を進展させてきた [3]。クラスターを表面に担持することによってその機能に基づく機能性表面を実現できることに加え、赤外反射吸収スペクトル (IRAS) を利用してその構造や配向を調べることも可能になる。

最近、水素吸蔵物質として応用する目的でチタン原子とアニリン 1 分子からなるオープンサンドイッチ構造をもつ有機金属クラスターを合成し、さらに COOH 末端をもつ SAM 表面への担持を実現した [4]。クラスターのアミノ基と SAM の COOH 基との間にアミド結合 (-NHCO-) が形成されていることが IRAS スペクトルより示唆されたが、クラスターの構造そのものの情報に加えて配向の情報も含むため IRAS スペクトルの解析は容易ではない。本研究では、反応性ランディングされたチタン-アニリン 1:1 クラスターの IRAS スペクトルの解析のために、密度汎関数理論に基づく理論計算によりチタンとアセトアニリドからなるクラスターの構造を最適化し、クラスターの配向を求め、動的な双極子モーメントを表面垂直方向に射影して IRAS スペクトルを計算し、実験と比較しその構造・電子状態の特定とスペクトルの帰属を行った。

【計算】 中性状態のチタン-アセトアニリド、 $\text{TiC}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_3$ にスピン多重度 $2S+1=1, 3, 5$ を課して汎関数: B3LYP、基底関数: def2-TZVP による構造最適化と振動解析を、TURBOMOLE 6.2 と 6.3 を用いて行い、虚の振動数が全て消えるまで構造緩和を繰り返した。IRAS スペクトルは、アルカンチオールが表面垂直方向から 15 度傾いていると仮定して次式から計算した。

$$I_k \sim \left| \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right) \cdot \vec{n} \right|^2 \quad (1)$$

ここで、 $\vec{\mu}$ はクラスターの双極子モーメント、 Q_k は k 番目の基準座標、 \vec{n} は表面垂直方向の単位ベクトルを表す。基準座標による双極子モーメントの微分は SNF4.0 [5] を改変したものをを用いて計算を行った。

【結果と考察】 図 1 に各スピン状態での安定構造と相対エネルギーを示す。紫、緑、青、赤、白色球はそれぞれ Ti、C、N、O、H 原子を表す。全エネルギーを比較すると Ti-フェニル環結合をもつ三重項状態 (π_3) が最安定であり、同構造における一重項 (π_1)、五重項状態 (π_5) はそれぞれ 0.27, 0.77 eV 高いエネルギーをもつ。また、幾何構造は異なるスピン状態間で大きく変化する。特に π_5 では Ti 原子はフェニル基のみと相互作用をするが、その他の状態では Ti 原子とアミド結合中の酸素原子との相互作用が見られる。図 1d から 1f では Ti 原子がアミド結合の N と主に結合しているが、Ti-フェニル環結合の構造に比べて全体的に 1 eV 程度不安定である。

図 2 左に IRAS スペクトルの計算モデルを π_1 を例に示す。図 1 に示した最適化構造のアセトアニリドが COOH-SAM の末端部分に一致するように構造を保持させたまま、反応性ランディングされたクラスターの表面での配向を求めた。ここで COOH-SAM のアルキル基は 15° 表面垂直方向から傾いていると仮定した。この構造に対し (1) 式から計算した IRAS スペクトルを図 2b-2g に載せた。また、比較検証のために図 2a に実験の IRAS スペクトルを示す。

実験では大きく分けて 4 つのピークが見られる。実験と計算との比較より図 2d の π_5 状態が α, γ, δ を再現しており、もっとも良い一致を示す。これらはそれぞれ (α)C=O 伸縮振動、(γ)NH 変角振動、(δ)CH 面内変角振動と帰属できる。また、 β のピークは π_1 あるいは π_3 における C=O 伸縮 + NH 変角振動、もしくは副生成物に由来するピークと考えられる。 π_1, π_3 ではアミド結合の中の酸素と Ti 原子が強く相互作用することで、C=O 伸縮振動が強く抑制され、その結果振動数は大きく低波数側へシフトする。

[1] A. Nakajima and K. Kaya, *J. Phys. Chem. A* **104**, 176 (2000).

[2] B Kiran, A. K. Kandalam, and P. Jena, *J. Chem. Phys.* **124**, 224703 (2006).

[3] S. Nagaoka, K. Ikemoto, T. Matsumoto, M. Mitsui, and A. Nakajima, *J. Phys. Chem. C* **112**, 6891 (2008).

[4] 堀内一樹他、第 4 回分子科学討論会 2010 (大阪) 2P071.

[5] J. Neugebauer, M. Reiher, C. Kind, and B. A. Hess, *J. Comput. Chem.* **23**, 895 (2002).

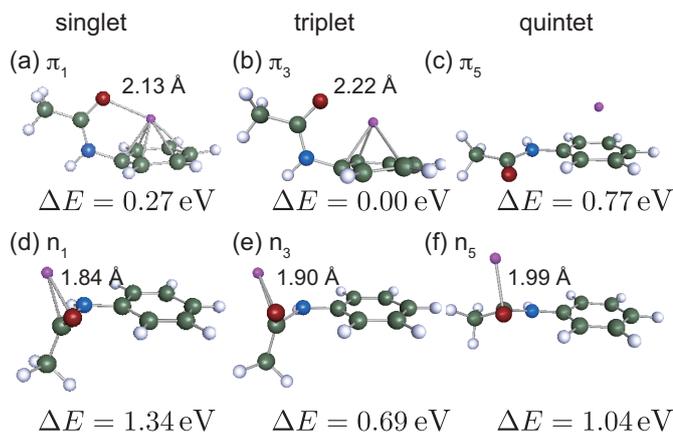


図 1 Ti-Acetanilide の最適化構造と相対エネルギー

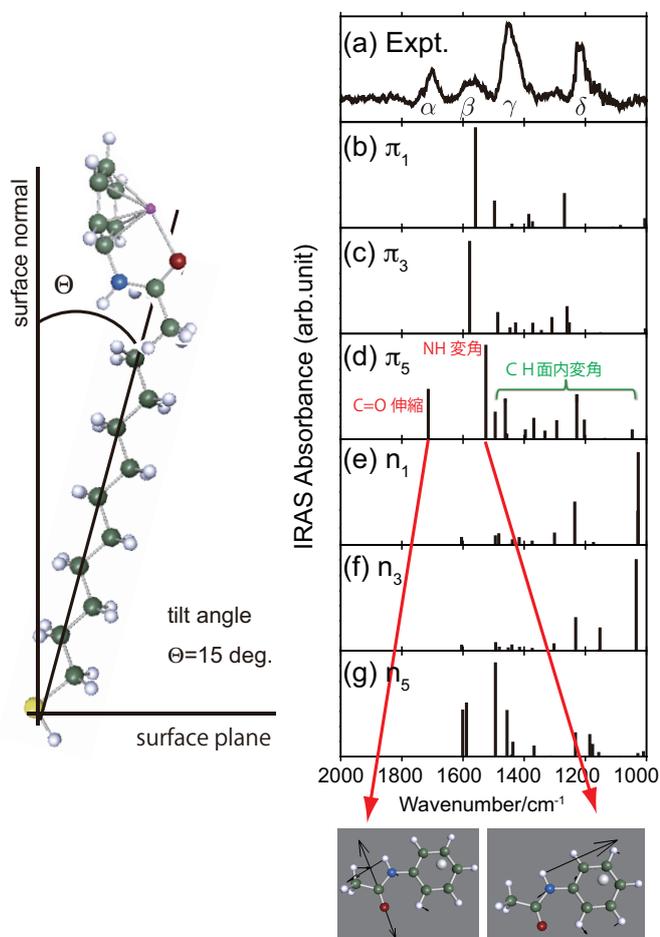


図 2 左:IRAS の計算モデル。右:Ti-Acetanilide の IRAS スペクトルと振動モード