

プロトン移動型 $\text{PhOH} \cdot (\text{NH}_3)_n$ ($n > 6$)における NH 振動構造の解析
(東北大院・理¹ 台湾大学・理²)

○堅田 真守¹, 何 坤霖^{1,2}, 宍戸 龍之介¹, 藤井 朱鳥¹

The analysis of NH stretching bands of intra-cluster proton-transferred $\text{PhOH} \cdot (\text{NH}_3)_{n > 6}$
(Tohoku Univ.¹, National Taiwan Univ.²)

○Marusu Katada¹, Kun-lin Ho^{1,2}, Ryunosuke Shishido¹, Asuka Fujii¹

【序】高いプロトン親和力(854kJ/mol)を持つアンモニアを溶媒とした気相クラスター内プロトン移動(PT)や水素移動 (HT) の研究は長年に渡り行われてきた。中でもフェノール-アンモニアクラスター($\text{PhOH} \cdot (\text{NH}_3)_n$)の PT 研究は基底状態(GS)における酸塩基反応のプロトタイプとして注目を集めてきた。近年、宮崎らは中赤外領域におけるフェノラトアニオン(PhO^-)由来の ring breathing 振動(ν_{12})と CH 変角振動(ν_{9a})の観測を行い、 $\text{PhOH} \cdot (\text{NH}_3)_n$ における GSPT が $n \geq 6$ で起きていることを証明した [1]。 $\text{PhOH} \cdot (\text{NH}_3)_n$ のアンモニア部の水素結合ネットワークは GSPT により大きく変化することが予想される。しかし宮崎らは、クラスター内 GSPT にも拘らず、NH 伸縮領域における振動構造にはほとんど変化が見られないことを報告しており、NH 振動構造の詳しい解析は行なっていない。

我々は最近、中性アンモニアクラスター(NH_3)_nとプロトン付加アンモニアクラスター ($\text{H}^+(\text{NH}_3)_n$) の NH 伸縮領域におけるサイズ選別赤外スペクトル($n=5-100$)を測定し、 $n \leq 20$ のサイズ領域で両クラスターの水素結合ネットワークには大きな違いがあり、それがスペクトルに強く反映されることを明らかにした [2]。GSPT が起こった $\text{PhOH} \cdot (\text{NH}_3)_n$ 内のアンモニア部は H^+ がアンモニア部に移動するため、単純には $\text{H}^+(\text{NH}_3)_n$ と似た水素結合ネットワークを構成すると考えられる。そこで(NH_3)₁₀, $\text{PhOH} \cdot (\text{NH}_3)_{10}$, $\text{H}^+(\text{NH}_3)_{10}$ の NH 伸縮領域における振動構造を比較した(図 1)。3100–3300 cm^{-1} に出現するバンドは ν_1 振動(対称伸縮振動)及びそれとフェルミ共鳴している $2\nu_4$ (変角振動の倍音) [3]に帰属され、3300–3450 cm^{-1} のバンドは ν_3 振動(非対称伸縮振動)に帰属される。 $\text{PhOH} \cdot (\text{NH}_3)_{10}$ のスペクトルでは明らかに ν_3 バンドの強度が ν_1 バンドより強い。この強度パターンは、PT 後にも関わらず、中性(NH_3)₁₀に良く類似しており、強度比が逆転する $\text{H}^+(\text{NH}_3)_n$ とは大きく異なることがわかる。 $\text{PhOH} \cdot (\text{NH}_3)_n$ の NH 振動構造が何故このような化学的直観に反する強度パターンを示すのか、その原因は明らかではない。そこで本研究では量子化学計算により $\text{PhOH} \cdot (\text{NH}_3)_n$ における NH 振動構造の解析を行い、PT 前後で NH 振動構造に変化が起こらない原因を考察した。

【実験】 $\text{PhOH} \cdot (\text{NH}_3)_n$ の赤外スペクトルをイオン化検出赤外-紫外 2 重共鳴分光法により測定した。 $\text{PhOH} \cdot (\text{NH}_3)_n$ のイオン化に伴う解離を抑制するため、ブロードな $\text{S}_1 \rightarrow \text{S}_0$ 電子遷移を 279nm の紫外光で励起した後、460nm の可視光によりイオン化した。赤外光は YAG レーザー光の 2 倍

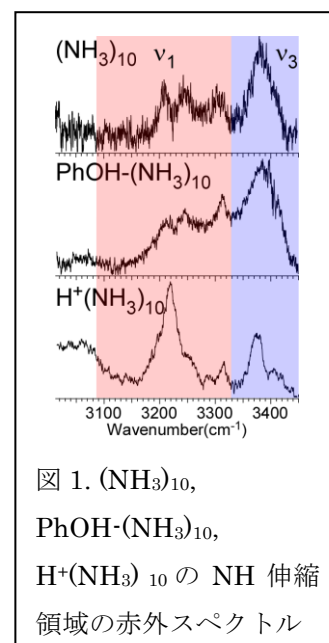


図 1. (NH_3)₁₀,
 $\text{PhOH} \cdot (\text{NH}_3)_{10}$,
 $\text{H}^+(\text{NH}_3)_{10}$ の NH 伸縮
領域の赤外スペクトル

波と色素レーザー光(DCM)の差周波によって発生させた。 $(\text{NH}_3)_n$ 及び $\text{H}^+(\text{NH}_3)_n$ の赤外スペクトルはそれぞれ赤外-紫外 2 重共鳴分光法、赤外解離分光法により測定した [2]。

【量子化学計算】PT 型 $\text{PhOH} \cdot (\text{NH}_3)_n$ の安定構造を探索するために、まず経験ポテンシャル OPLS-AA を用いてレプリカ交換分子動力学法(REMD)により初期構造の探索を行い、DFT 法 ($\omega\text{B97X-D}/6\text{-}31\text{+G(d,p)}$)によって非 PT 型 $\text{PhOH} \cdot (\text{NH}_3)_n$ の安定構造を求めた。次に非 PT 型の O-H 核間距離のみを徐々に伸ばし、各核間距離において構造最適化を行ない、PT 型の安定構造を求めた。各安定構造のエネルギーはさらに MP2/6-31+G(d)レベルのシングルポイント計算により評価し、最安定構造を決定した。また NBO 計算も MP2/6-31+G(d)を用いた。また非調和振動数計算は(second-order vibrational perturbation) VPT2 法を用いて B3LYP/6-31+G(d)によりそれぞれ得た。

【結果と考察】今回新たに測定したサイズ選別 $\text{PhOH} \cdot (\text{NH}_3)_n$ ($n = 6 - 20$) の NH 伸縮振動領域の赤外スペクトルを図 2 に示す。スペクトルにはイオン化検出時の解離に起因する $0 \leq \Delta n \leq \sim 3$ 程度のサイズ不確実性がある。全てのサイズにおいて、 $3000\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ 付近には ν_1 振動(及び $2\nu_4$ 振動)、 3400 cm^{-1} 付近に ν_3 振動が観測された。観測されたスペクトルは宮崎らの報告によるスペクトルをほぼ再現している。NH 振動構造において ν_1 バンドの相対強度が抑制される原因としてアンモニア分子による環状水素結合ネットワークの形成が考えられる。PT が起きた $\text{PhOH} \cdot (\text{NH}_3)_n$ では PhO^- の電荷にアンモニウムイオン及びアンモニア分子が電荷-双極子相互作用によって引き付けられ、中性 $(\text{NH}_3)_n$ に見られるような多環状構造(図.3)を形成する。この水素結合構造は同サイズの $\text{H}^+(\text{NH}_3)_n$ に見られる放射直線状の水素結合構造とは明らかに異なる。更に NBO 計算により $\text{PhOH} \cdot (\text{NH}_3)_n$ の電荷分布を考察した。比較対象として計算した $\text{H}^+(\text{NH}_3)_9$ のアンモニウムイオン(NH_4^+)部では電荷が 4 つの H に非局在化しているのに対し、 $\text{PhOH} \cdot (\text{NH}_3)_9$ の NH_4^+ 部においては PhO^- に近接しているプロトンの負電荷の影響のために他の NH_4^+ 部の H 原子に比べて高い(~ 0.06)正電荷を持っていることが分かった。 NH_4^+ 部の直接 PhO^- に結合していない NH の振動とアンモニア分子の ν_1 振動がカップリングを起こした結果、 ν_1 バンドの強度が $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ の領域に現れるブロードなバンドを含む波長範囲に分配され、 ν_1 バンドの相対強度を見かけ上更に抑制していると解釈した。

【参考文献】

- [1] M. Miyazaki *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **117**, 1522 (2013). [2] M. Katada *et al.*, *P. C. C.P* **16**, 7595 (2014).
[3] C. Steinbach *et al.*, *J. Chem. Phys.* **125**, 133403 (2006).

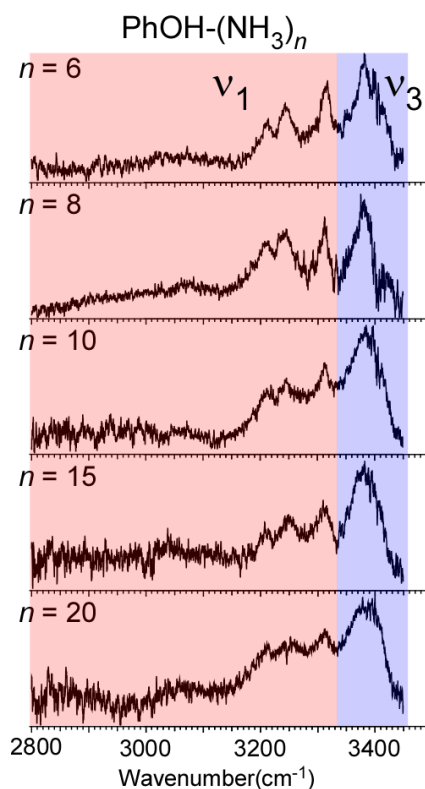


図 2.測定した $\text{PhOH} \cdot (\text{NH}_3)_n$ ($n = 6\text{--}20$) の赤外スペクトル

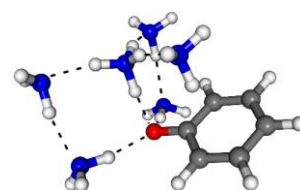


図.3 DFT 計算によって得られた $\text{PhOH} \cdot (\text{NH}_3)_6$ の水素結合ネットワーク構造