

一酸化窒素カチオン水和クラスターにおける プロトン移動反応の理論的研究

(阪府大総科) ○麻田俊雄

【序】一酸化窒素カチオンの水和クラスターは、クラスター内プロトン移動反応を起こして、HONO とヒドロニウムイオンを形成することが実験的に知られており、電離層中のプロトン水和物の形成で重要に寄与していると考えられている。さらに、オゾン層破壊の原因物質の1つとしても重要で、環境化学的な観点から研究がなされてきた。すでに安定な異性体の構造は Hammam らによって解析されている^{1,2)}が、遷移状態の解析を含む反応経路については現在のところ知られていない。そこで、*ab initio* MO 計算を行って、クラスター内プロトン移動反応の遷移状態を決定し、これらの反応経路と水和数依存性について解析を行った。また、プロトン移動の量子効果についても検討したので報告する。

【方法】 $\text{NO}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n \leq 5$) クラスターについて MP2/6-31+G* および MP2/aug-cc-pVTZ レベルの *ab initio* MO 計算を行って、クラスターの構造最適化および振動数解析を行った。さらに、プロトン移動の量子効果については、*ab initio* MO 計算で求めた 1 次元ポテンシャル曲線を用いてハミルトン行列を対角化し固有状態を得た。

【結果】1、2 水和物クラスターでは、原子半径を反映して NO^+ の窒素原子側から水分子が配位した構造が得られ、プロトン移動した構造は得られなかった。一方、3 水和物のクラスターになるとプロトン移動した異性体が出現する。しかしながら、最安定な異性体と比べると相対エネルギーが +8.3 kcal/mol とかなり不安定である。実際、実験的に 3 水和物でプロトン移動した異性体は観測されていない。

一方、4 水和物のクラスターになるとプロトン移動反応の前後で異性体のエネルギー差はずっと小さくなる。見つかった反応経路を図 1 に示した。最安定構造の異性体-1 から +3.6 kcal/mol の遷移状態(TS)を経てプロトンが移動し、+1.6 kcal/mol の異性体-3 が生じる。この場合、生成物はオキシニウムイオンと HONO が水素結合した構造をとり、遷移状態にいく過程で +3.2 kcal/mol の異性体-2 を経由している。5 水和物クラスターでは生成物がさらに安定化して最安定構造と比較するとわずかに +0.9 kcal/mol となる(図 2)。しかしながら、遷移状態のエネルギーは +5.4 kcal/mol で 4 水和物クラスターよりも若干高い結果を得た。いずれの配位数でも観測されたスペクトルにオキシニウムイオンのピークが見つかっていて、その割合は 4 水和物よりも 5 水和物の方がかなり多いことが報告されている。この結果は計算から得られた生成物の相対的な安定性と一致している。また、4 および 5 水和物のいずれの遷移状態も、水分子が水素結合でつながった構造を骨格としていることから、成層圏中で生成した水分子のクラスターに対して NO^+ がアタックすることで、最安定な異性体を基準とした相対エネルギーで議論されるよりも、反応はもっと容易に進行することが期待できる。

本系のクラスター内プロトン移動反応における生成物はオキシニウムイオン、HONO 分子および水分子を含んでいる。生成物を安定化させるためには電荷をもったオキシニウムイオンへの配位構造が重要であることから、オキシニウムイオンに水分子が配位した場合と HONO 分子が配位した場合のそれぞれについて相互作用エネルギー解析を行った。その結果、前者と後者で各々

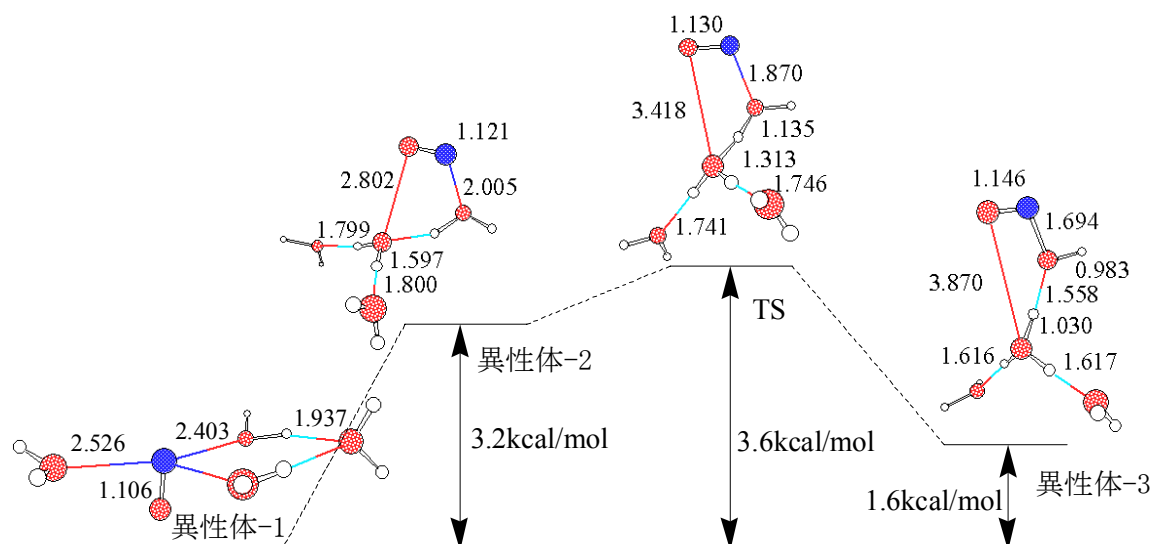


図1 4水和物クラスターのプロトン移動反応の経路

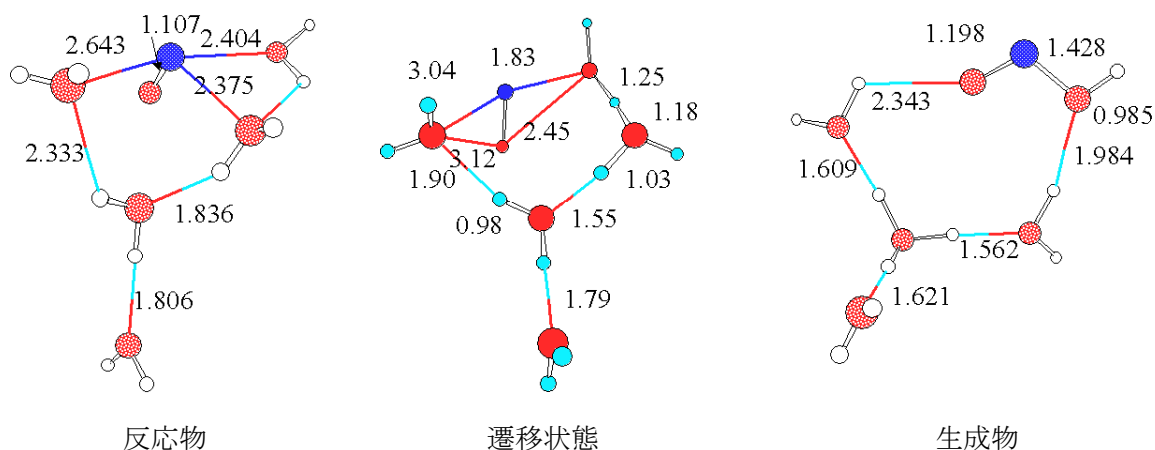


図2 5水和物クラスターのプロトン移動反応前後の構造 (数値は Å)

-34.4kcal/mol と -16.6kcal/mol の安定化が見られた。このことから、オキソニウムイオンに水分子が配位する方が、HONO 分子が直接配位するよりも有利となるため、HONO 分子とオキソニウムイオンの間に水分子が橋掛けした骨格を含むクラスターは、より安定な生成物として得られると解釈できる。言い換えると、4 配位物クラスターよりも 5 配位物クラスターの方がこの条件を満たすのに適当な構造であることから、後者の安定性が増したといえる。以上、第 2、第 3 配位圏の水分子はクラスター内プロトン移動反応にとって大変重要な役割を担うと結論することができる。

観測されたスペクトルデータ³⁾と振動数解析との比較、およびプロトン移動に対する核の量子効果については当日に発表する予定である。

【参考文献】

- 1) E.Hammam, E.P.F.Lee, J.M.Dyke, J.Phys.Chem.A, **105**(2001) 5528.
- 2) E.Hammam, E.P.F.Lee, J.M.Dyke, J.Phys.Chem.A, **104**(2000) 4571.
- 3) J.H.Choi, K.T.Kuwata, B.M.Haas, Y.Cao, M.S.Jonnson, M.Okumura, J.Chem.Phys., **100**(1994) 7153.