

2成分クラスター $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_n$ における余剰プロトンの位置 ～赤外分光とDFT計算による検証～

東北大 院理 ○濱島 徹、藤井朱鳥

Nanyang Technological University Dan Bing

Institute of Atomic and Molecular Sciences Jer-Lai Kuo

【序】余剰プロトンを含む2成分クラスター $\text{A}_n\cdot\text{H}^+\cdot\text{B}_m$ における余剰プロトンの位置は、混合溶液や生体系におけるプロトン溶媒和構造やプロトン移動機構を考える上で重要な情報を与えるものとして長く興味を持たれている。これまで各成分のプロトン親和力(proton affinity, PA)の大きさに着目し、その大小により有利となるプロトン位置が決定出来ると説明されてきた。各成分に複数個の分子が存在する場合でも(n (and/or) $m > 1$)、各成分のクラスターとしてのPAを考えるとそれがプロトン位置の良い指標となることが知られている。^[1]しかしながら、PAの大きさによる予想から実際のプロトンの位置が外れる例も報告されており、^[2-3]プロトン位置を定める因子について再検討する必要がある。

そこで本研究ではトリメチルアミン($(\text{CH}_3)_3\text{N}$, TMA)とメタノール(MeOH)のプロトン付加2成分クラスター $\text{TMA}\cdot\text{H}^+(\text{MeOH})_n$ ($n=3-7$)に着目し、そのプロトン位置を密度汎関数法(DFT)計算と赤外分光により検討した。TMAは水素結合系において必ず1配位(single acceptor)となり、水素結合ネットワークの末端に位置することになる。そのため、既知である $\text{H}^+(\text{MeOH})_n$ クラスター構造の末端にTMAをつけることにより、可能な全ての2成分クラスターの骨格構造を容易に構築することが出来る。TMAのPA (227 kcal/mol)はMeOH単体のそれ(180 kcal/mol)を上回るが、 $(\text{MeOH})_n$ のPAはサイズと共に増大し、図1に示すように $n=4$ 以上で逆転する。^[4]すなわち、単純にPAの大きさを基準とすれば $n \leq 3$ ではプロトンはTMA側に、 $n \geq 4$ ではMeOH側に位置することが予測される。

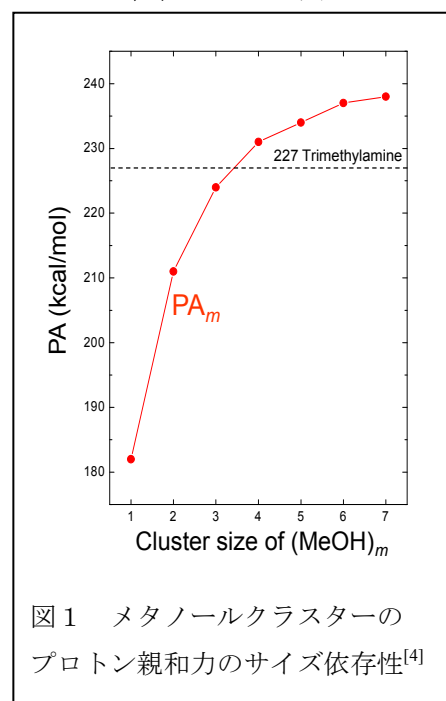


図1 メタノールクラスターの
プロトン親和力のサイズ依存性^[4]

【理論計算と実験】クラスターの安定構造計算とその赤外スペクトルシミュレーションをB3LYP/6-31+G(d)レベルで行った。初期構造は既知の $\text{H}^+(\text{MeOH})_n$ の構造を利用し、これにTMAを付加させた。TMA付加によりプロトン位置の変化が起きるが、構造最適化の過程で自動的にプロトン位置の変化が起きない場合は、個別に共有されるプロトンの初期位置を変えて安定構造を探索した。赤外分光実験では、混合ガスの超音速ジェット噴流に対する放電で生成したプロトン付加2成分クラスターを重連型四重極質量分析器により質量選別し、赤外解離分光を適用した。比較のため、 $\text{H}^+(\text{MeOH})_n$ のスペクトルも計測した。

【結果と考察】PAによるプロトン位置予測に反して、DFT法による安定構造計算では、 $n=3-7$ の全てのサイズにおいてTMA側にプロトンが局在する構造が最安定構造となり、MeOH側に局在する構造とは6-13 kJ/mol程度の差があった。TMA側にプロトンが局在した場合、MeOH側は基本的に中性の水素結合ネットワークを形成するが、linear型やcyclic型の複数の構造がエネルギー的に非常に近接して得られた。

図2にTMA-H⁺-(MeOH)_n及び比較のために測定したH⁺(MeOH)_nのスペクトルを示す。TMA-H⁺-(MeOH)_nにおいては、余剰プロトンがTMA側にあれば、MeOH側のスペクトルは中性の(MeOH)_nに類似し、プロトンがMeOH側に移れば、そのスペクトルはH⁺(MeOH)_nに近づくと考えられる。H⁺(MeOH)_nではプロトン付加サイトがMeOHによる水素結合ネットワークの中心に位置し、その電荷により水素結合強度を増強する

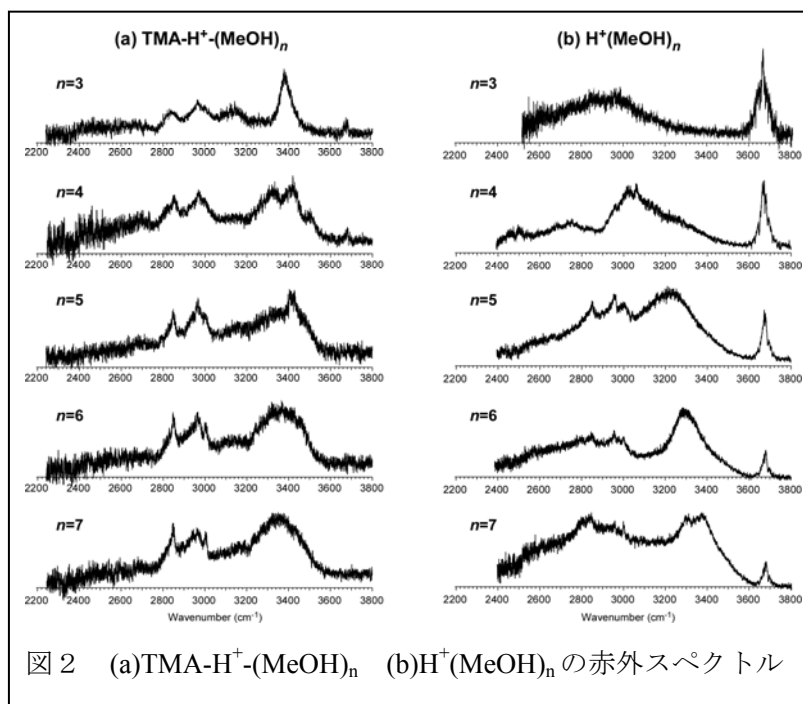


図2 (a)TMA-H⁺-(MeOH)_n (b)H⁺(MeOH)_nの赤外スペクトル

るので、特に小サイズのクラスターにおいて、水素結合OH伸縮バンドは比較的低波数側に現れる。サイズ増大と共に余剰電荷の効果が薄れ、末端の水素結合OH伸縮バンドは高波数シフトを起こして、3400-3500cm⁻¹付近に収束していく。TMA-H⁺-(MeOH)_nのスペクトルでは全てのサイズにおいて3400-3500cm⁻¹付近に水素結合OHバンドが観測され、サイズによる水素結合OHバンドの顕著なシフトは見られない。これは対応するサイズにおける中性(MeOH)_nのスペクトルに近い。また $n \leq 6$ で水素結合OH伸縮バンドの位置についてH⁺(MeOH)_nとは明瞭な違いがあり、PA値で予想される $n=4$ におけるスペクトルの切り替わりも観測されない。これらの実測スペクトルの特徴は計算で予測される全サイズにおけるTMA側へのプロトンの局在を支持するものである。

2成分系クラスターの生成エンタルピーを検討することにより、PAのみならず、2成分間の相互溶媒和エネルギーが余剰プロトン位置を決める因子であることが明らかになる。講演では他に余剰プロトンによる振動バンドの帰属についても議論する。

- 【参考文献】 [1] 例えば S. Sato and N. Mikami *J. Phys. Chem.* **100**,4765 (1996).
 [2] H. C. Chang *et al.*, *J. Am Chem Soc.* **121**, 4443 (1999).
 [3] I. Alata, *et al.*, *J. Chem. Phys.* **134**, 074307 (2011).
 [4] R. Knochenmuss *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **144**, 317 (1988).