

$((\text{CH}_3)_3\text{N})_3\text{-H}^+\text{-(H}_2\text{O)}_1$ 魔法数クラスターの赤外分光

(東北大院理¹, 原子輿分子科学研究所²) 宋戸龍之介¹, KUO Jer-Lai², ○藤井朱鳥¹

Infrared spectroscopy of the $((\text{CH}_3)_3\text{N})_3\text{-H}^+\text{-(H}_2\text{O)}_1$ magic number cluster

(Tohoku University¹, Institute of Atomic and Molecular Sciences²)

Ryunosuke Shishido¹, Jer-Lai Kuo², ○Asuka Fujii¹

【序】魔法数クラスターとは近隣サイズに比して特異な安定性を持つクラスターを指し、その多くは閉殻構造の形成に対応すると考えられている。プロトン付加トリメチルアミン(TMA)–水クラスター $((\text{CH}_3)_3\text{N})_3\text{-H}^+\text{-(H}_2\text{O)}_1$ もその一例であり、質量分析により魔法数クラスターとして振る舞うことが知られている。その安定性を説明するために、水が余剰プロトンと作る H_3O^+ を中心とし、3本のOH結合の先端にそれぞれTMAが配位する閉殻溶媒和構造が提案されてきた(図1構造 **3I** 参照)。TMAのプロトン親和力(225 kcal/mol)は水のそれ(167 kcal/mol)に比して非常に大きい、この構造は水が余剰プロトンを保持することを示唆しており、プロトン親和力の違いが溶媒和によって補償される例として興味を持たれる。しかしこれまで、このクラスターの構造に関する議論は、質量スペクトル中で魔法数として振る舞うという一点に依っており、それ以上の実験・理論的根拠に乏しかった。加えて、このクラスターが解離する場合、主要な解離チャンネルは中性水分子の脱離であることが報告されている。魔法数が示唆する閉殻溶媒和構造を考えると、この結果は溶媒和構造の中心となる水部分が優先的に脱離するということを意味しており、直感的には矛盾するように見える。そこで本研究では、サイズ選択赤外分光法を $((\text{CH}_3)_3\text{N})_3\text{-H}^+\text{-(H}_2\text{O)}_1$ に適用し、密度汎関数法による計算と併せて、クラスター構造を検証した。また、赤外分光で構造決定したクラスターの振動励起による解離チャンネルを調べ、構造と解離チャンネルとの相関を調べた。

【実験】 $((\text{CH}_3)_3\text{N})_3\text{-H}^+\text{-(H}_2\text{O)}_1$ クラスターは、TMAと水の蒸気を含むArキャリアガスの超音速ジェット噴流にパルス放電を加えて生成させた。重連型四重極質量分析器を用い、初段の質量分析器で対象のクラスターのみを選別し、続く八重極イオンガイド中で赤外光を照射した。赤外振動励起により生じるフラグメントイオンを第二段の質量分析器で分離し、その強度を赤外波長の関数として記録した。

【結果と考察】図1に $((\text{CH}_3)_3\text{N})_3\text{-H}^+\text{-(H}_2\text{O)}_1$ のOH/NH/CH伸縮振動領域における赤外スペクトルを示す。赤外励起による解離チャンネルとして H_2O 脱離とTMA脱離が観測されるが、各チャンネルをモニターすることにより本質的に同一の赤外スペクトル

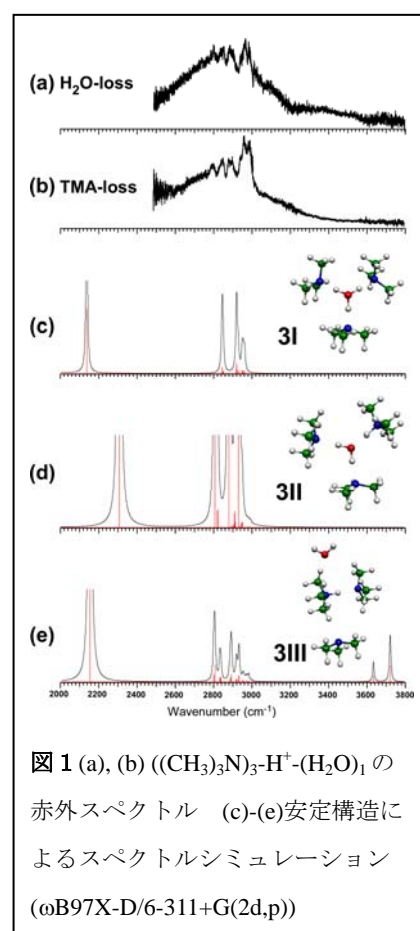


図1 (a), (b) $((\text{CH}_3)_3\text{N})_3\text{-H}^+\text{-(H}_2\text{O)}_1$ の赤外スペクトル (c)-(e)安定構造によるスペクトルシミュレーション (ωB97X-D/6-311+G(2d,p))

ル (図 1 (a), (b)) が得られた。スペクトル中には 2800 cm^{-1} 付近を中心としてブロードな強い吸収が現れ、その上にシャープな構造が重なっている。ブロードな吸収は水素結合した OH または NH 伸縮振動によるものと解釈され、そこに重なるシャープな構造は TMA のメチル基による CH 伸縮振動であると帰属される。更に、自由 OH 伸縮振動領域($3600\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$)には全くバンドが現れておらず、これはクラスター中の水分子が TMA に取り囲まれ、OH 基が全て水素結合をしていることを意味している。

$((\text{CH}_3)_3\text{N})_3\text{-H}^+\text{-(H}_2\text{O)}_1$ の主要な安定構造とその赤外スペクトルシミュレーションを図 1 (c)-(e) に示す。計算は $\omega\text{B97X-D/6311+G(2d,p)}$ レベルで行い、振動数にはスケール因子 0.9394 を適用した。図 1 に示した各構造のうち、構造 **3I** と **3II** では中心に水分子が位置し、それを 3 つの TMA が水素結合で取り囲んでいる。**3I** では余剰プロトンが水側に局在して H_3O^+ を形成しているが、**3II** では TMA 側に余剰プロトンが存在する。構造 **3III** ではプロトン付加した $\text{H}^+(\text{TMA})_2$ に水と TMA が電荷-双極子相互作用で結ばれている。**3III** では水の自由 OH 伸縮振動バンドが期待されることから、その寄与は実測スペクトルより明確に否定される。**3II** では水素結合 OH 伸縮振動が CH 伸縮振動と強く相互作用し、 2800 cm^{-1} 付近に強い OH/CH 混合バンド (シミュレーションでは飽和して描かれている) と弱い CH 伸縮振動バンドを生じる。混合バンドは水素結合の影響で大きくブロードニングすることが予想され、これは実測スペクトルの特徴を良く再現する。一方、**3I** では水素結合 OH 伸縮振動はいずれも大きく低波数シフトし、CH 伸縮振動とは混合しない。その結果、 2800 cm^{-1} 領域でははっきりとした構造を持った CH 伸縮振動バンドのみが予想され、ブロードなバンドは期待できない。したがって、ブロードな強い吸収を 2800 cm^{-1} 領域に示す実測スペクトルは主に **3II** の寄与で説明される。**3I** の寄与はスペクトルと矛盾しないが、スペクトルのみからはその寄与の確証は得られない。

各異性体構造を 3 つの異なる密度汎関数法で計算し、その相対エネルギーの比較をした結果を表 1 に示す。分子量が大きい TMA では分散力の効果が大きく、分散力補正が加えられている $\omega\text{B97X-D}$ 及び M06-2X の結果がより信頼性が高いと思われるが、3 者の計算法の結果はおおよそ同じ傾向を示す。**3I**、**3II** 構造は明らかに **3III** 構造より安定であり、**3III**

表 1 異性体の相対エネルギーの比較 (kJ/mol)

	B3LYP	M06-2X	$\omega\text{B97X-D}$
3I	-	0.0	0.0
3II	0.0	5.6	2.0
3III	40.4	26.1	21.0

基底関数は全て 6-311+G(2d,p)、ZPE 補正済

構造の寄与を否定する実測スペクトルの結果を支持している。**3I** は $\omega\text{B97X-D}$ 及び M06-2X レベルの計算でスペクトルから確証が得られる **3II** より安定であり (ただし B3LYP では安定点として得られなかった)、**3I** が **3II** と共存している可能性は高いと考えられる。

図 2 に $((\text{CH}_3)_3\text{N})_3\text{-H}^+\text{-(H}_2\text{O)}_1$ を赤外励起 (2950 cm^{-1} 光により OH/CH 伸縮振動を励起) したときに生じる解離フラグメントの質量スペクトルを示す。水分子の脱離が最も効率よく起きていることが分かる。赤外スペクトルから測定しているクラスターは **3I** または **3II** の構造を取っていることが確認されており、この結果は赤外励起後に大きなクラスター構造の再編が生じて溶媒和構造の中心からの水分子の脱離が実際に起きることを証明している。各チャンネルの解離エネルギーを計算した結果、水の脱離のエネルギーが最も低い事が分かり、解離は大きなバリアが無く進行することを示唆している。

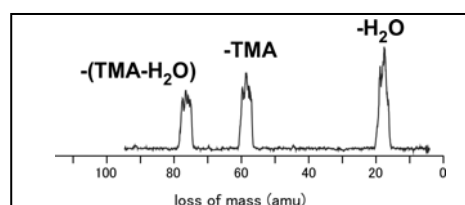


図 2 $((\text{CH}_3)_3\text{N})_3\text{-H}^+\text{-(H}_2\text{O)}_1$ の赤外励起による解離フラグメントの質量スペクトル

【参考文献】 Shishido, R.; Kuo, J. -L.; Fujii, A. *J. Phys. Chem. A* **2012**, 116, 6740-6749.