

2P005

プロトン付加アルコールクラスターの構造決定における 水素結合とアルキル基間相互作用の競合

(東北大院・理¹, 原子・分子科学研究所²) ○菅原 夏子¹, Jer-Lai Kuo², 藤井 朱鳥¹

Competition between hydrogen bonds and alkyl-alkyl interactions in intermolecular structures of $H^+(\text{alcohol})_n$ clusters

(Graduate School of Science, Tohoku Univ.¹, Institute of Atomic and Molecular Sciences, Taiwan²)

○Natsuko Sugawara¹, Jer-Lai Kuo², Asuka Fujii¹

【序】分子間相互作用は化学的な環境に応じて様々な名称で呼ばれるが、その物理的な起源は3種の遠距離相互作用と2種の近距離相互作用の組み合わせに帰着する。その一例としてアルキル鎖間に働く相互作用を考えると、その主要な内訳は分散力(dispersion)と交換反発(exchange repulsion)になる。アルキル鎖長が長いほど、

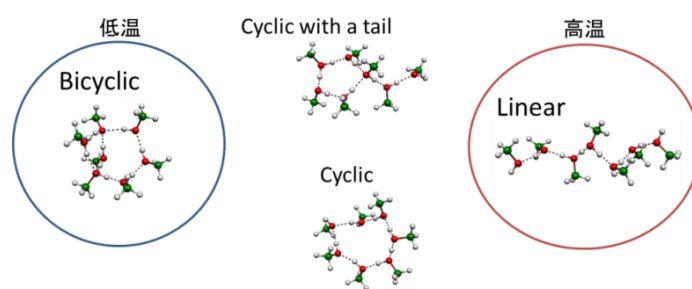


図1 $H^+(\text{MeOH})_7$ の4つの構造異性体

分散力の高まりにより相互作用エネルギーは大きくなり、互いに強く引き合うことがMP2計算により示されているが^[1]、これは長鎖アルカンの熱力学的諸量に反映されていることが容易に理解できる。

図1にプロトン付加メタノール7量体 $H^+(\text{MeOH})_7$ の取りうる4種類の基本的な異性体構造を示す。このクラスターは、低温では最安定構造である Bicyclic 構造を取り、高温ではエントロピー的に有利な Linear 構造に変化することが知られている^[2]。これらの構造とその温度依存性は水素結合のみを考慮して説明されてきた。しかしアルコール分子のアルキル鎖が長くなるにつれ、アルキル鎖同士に働く分散力や立体反発の影響が大きくなり、水素結合と競合することが予想される。そこで本研究では、様々なアルキル鎖長のアルコールクラスターの赤外スペクトルを測定し、異性体構造変化の検討を行った。

【実験】 $H^+(\text{alcohol})_n$ クラスターは、試料を含む Ar(5%)+He キャリアガス(45-70 atm)のジェット噴出に対し電子銃を照射して生成させた。試料として、ethanol、1-propanol、1-butanol、1-pentanol、2-propanol、tert-butanol の6種類のアルコールを用いた。サイズ選別には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クラスターのみを質量選別し、続くイオンガイド中で赤外光(2800-3800 cm^{-1})を照射した。赤外光の吸収によって生じたフラグメントイオンを二段目の質量分析器で検出し、そのフラグメントイオンの強度をモニターしながら入射光を波長掃引することにより赤外スペクトルを測定した。

【結果と考察】 図2に、今回測定した各種 $H^+(\text{alcohol})_7$ のスペクトルを示す。やや高温(~200 K)である bare クラスターのスペクトルにおいて、3700 cm^{-1} 付近に自由 OH 振動バンド、3000-3600 cm^{-1} には水素結合 OH のブロードなバンドが観測された。3000 cm^{-1} 付近の鋭いピークは CH 振動バンドである。低温(<~100 K)の Ar-tagged スペクトルには 3400 cm^{-1} に double acceptor OH バンドが観測され、環構造の存在を示している。また、bicyclic 構造には自由 OH を持たないという特徴がある。

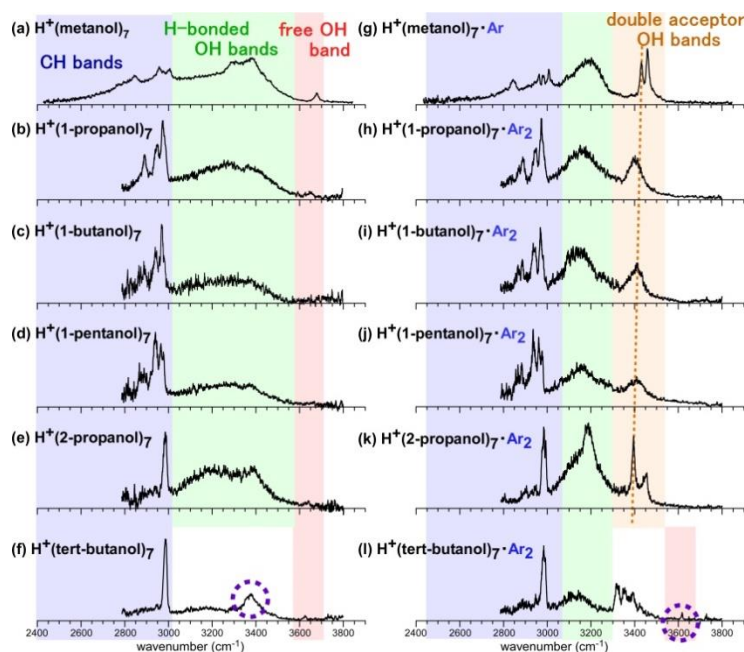


図2 プロトン付加アルコール7量体の赤外スペクトル
(左) bare クラスタ (右) Ar tagged クラスタ

スペクトルの特徴と量子化学計算から、直鎖アルコールにおいては、アルキル基を伸長してもその相互作用による水素結合構造の変化はなく、高温の(a)-(d)は linear 構造、低温の(g)-(j)は bicyclic 構造を形成していることが分かった。また、分岐アルキル基を持つ 2-propanol (e)(k)も同様の構造をとることが示唆された。

一方、図2最下部(f)(l)に示した分岐アルキル基を持つ $H^+(\text{tert-butanol})_7$ ではスペクトルの特徴が大きく異なる。Ar-tagged スペクトルには 3618cm^{-1} に自由 OH バンドが出現し、bicyclic 構造を取らないことがわかる。また、bare クラスタの自由 OH バンドとの振動

数差は $\sim 11\text{cm}^{-1}$ で、これは Ar 付加の影響とするには大きい。このことから、両者は異なる構造をとると示唆される。更に、(f)(l)いずれにも 3400cm^{-1} 付近にバンドが存在するが、量子化学計算との比較から最終的に両者は異なる構造によるものと帰属された。すなわち、低温の $H^+(\text{tert-butanol})_7$ は嵩高いアルキル基間の立体障害が大きい bicyclic 構造を避けて cyclic 構造を、高温の $H^+(\text{tert-butanol})_7$ は linear 構造を主に形成していると決定した。

以上の実験から、2種の分岐アルキル基を持つアルコールのクラスタ構造について、大きく異なった結果が得られた。アルキル基の嵩高さを示す指標としては、A-value が挙げられる。1置換 cyclohexane の2つの椅子型構造 (エクアトリアル、アキシアル型) は、環反転により舟形構造を経由して互いに異性化する。このとき、嵩高い置換基は立体配座の安定性に影響を与え、エクアトリアル型がより安定になる。この2つの椅子型構造の自由エネルギー差を A-value と呼び、tert-butyl 基は 2-propyl 基よりも2倍近く大きな値を持つ^[3]。このことから、tert-butyl 基は 2-propyl 基に比して非常に立体反発が大きく、水素結合との実効的な競合が起きたと考えられる。

クラスタの安定構造に影響を与える因子として、アルキル鎖間の相互作用以外にも、アルキル鎖長の変化による電子的効果として、水素結合強度自身が変化する可能性が考えられる。そこでアルキル鎖長と水素結合強度の関係を調べるために、中性アルコールの二量体の量子化学計算を行った。更に $\omega\text{B97X-D}$ と B3LYP の2つの汎関数での計算結果を比較することで、分散力がクラスタの安定構造に与える影響を見積もった。基底関数にはいずれも 6-311+g(d,p)を用い、BSSE 補正を行った。この計算から、嵩高いアルキル鎖をもつ $(2\text{-propanol})_2$ と $(\text{tert-butanol})_2$ では、水素結合の強さ自身にはほとんど差がないことがわかった。

当日の発表では実験から得られたスペクトルと量子化学計算の結果についてより詳細に議論する。

[1] S. Tsuzuki *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **124**, 114304 (2006). [2] T. Hamashima, *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **117**, 101–107(2013).

[3] *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley, p. 696 (1993).