

プロトン付加アルコールクラスターにおける 水素結合とファンデルワールス相互作用の競合

¹東北大院理, ²中央研究院原子與分子科學研究所
○菅原夏子¹, 藤井朱鳥¹, Po-Jen Hsu², Jer-Lai Kuo²

Competition between hydrogen bonds and van der Waals interactions in intermolecular structure formation of H⁺(alcohol)_n clusters

○Natsuko Sugawara¹, Asuka Fujii¹, Po-Jen Hsu², Jer-Lai Kuo²

¹ Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, Japan

² Institute of Atomic and Molecular Sciences, Academia Sinica, Taiwan

【Abstract】

As a prototype of hydrogen bond networks of alcohol, structures of the H⁺(methanol)_n clusters have been extensively studied. At low temperature, H⁺(methanol)_n has compact structures, like cyclic structures, while it prefers more flexible structures such as linear structures at high temperature. When the alkyl chain of alcohol is longer, the stronger van der Waals interactions among the alkyl chains are expected. In this study, infrared spectra of various protonated alcohol clusters were measured at the size range of $n = 4 - 7$, and their H-bond structures were determined by the comparison with H⁺(methanol)_n. In the normal alcohols, the hydrogen bond structures of the clusters are almost identical with those of H⁺(methanol)_n with a few exceptional cases, and this indicates that the van der Waals interactions do not interfere with the hydrogen bond structure. In contrast, remarkable structure differences are found for bulky *tert*-butanol. This result suggests that the steric repulsion competes with hydrogen bonds in H⁺(*tert*-butanol)_n and influences on the hydrogen bond structures.

【序】

アルコールの水素結合構造を詳細に探るため、H⁺(methanol)_n クラスターの研究が詳細に行われている。その結果、H⁺(methanol)_n クラスターは温度により構造が大きく異なり、高温ではエントロピー的に有利な直鎖構造を、低温ではエネルギー的に有利な環構造をとることが知られている^[1,2]。

H⁺(methanol)_n クラスターでは水素結合が主に分子間構造を定めている。一方、X線解析により、様々なアルキル鎖長のアルコールの結晶構造が明らかにされており^[3]、結晶構造には水素結合だけでなくアルキル基間の van der Waals 相互作用が大きく影響を与えている。そこでプロトン付加アルコールクラスターにおいて、アルキル鎖を延長した場合、水素結合とアルキル鎖同士に働く van der Waals 相互作用が競合し、methanol では水素結合のみが決定していた安定構造が変化すると予想できる。本研究では、直鎖のアルコール 4 種類とかさ高いアルキル鎖を持つアルコール 2 種類について、プロトン付加クラスターのサイズ選択赤外スペクトルを測定した。そのスペクトルを既に構造が明らかな H⁺(methanol)_n クラスターのスペクトルと比較し、安定構造の変化を議論する。

【方法】

$H^+(\text{alcohol})_n$ クラスタ ($n = 4-7$) 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とするクラスタのみを質量選別し、続く八重極イオンガイド中で赤外光 ($2800-3800\text{ cm}^{-1}$) を照射した。赤外光の波長がクラスタの振動準位に共鳴すると、振動前期解離によりクラスタが解離する。これにより生成し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赤外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。各クラスタに対し、bare (高温) と Ar をタグ付けした (低温) 2 種の条件で赤外スペクトルを測定した。

また、 $H^+(\text{ethanol})_4$, $H^+(2\text{-propanol})_{4-7}$, $H^+(\text{tert-butanol})_{4-7}$ については、量子化学計算により安定構造の探索を行った。

【結果・考察】

$n = 4-7$ のサイズ領域で各アルコールクラスタの赤外スペクトル観測を行ったが、それらを代表的する結果として、Figure 1 に 4 種類の $H^+(\text{alcohol})_5 \cdot Ar$ のスペクトルを示す。3000-3600 cm^{-1} に水素結合 OH のブロードなバンド、3700 cm^{-1} 付近に自由 OH 振動バンドが観測される。3000 cm^{-1} 付近の鋭いピークは CH 振動バンドである。先行研究より、低温のプロトン付加メタノール 5 量体クラスタは環構造をとることが明らかになっており、3400 cm^{-1} に観測されるバンドが環構造のマーカーバンドである。直鎖のアルコールを代表して $H^+(1\text{-butanol})_5$ のスペクトルを示したが、今回測定したアルキル鎖の長さではいずれも methanol のスペクトルとの違いは見られなかった。すなわち直鎖のアルコールにおいてアルキル鎖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見られず、アルキル基間相互作用が水素結合にはほとんど干渉しないことが明らかになった。ただし、直鎖アルコールの $n = 4$ では安定構造に例外的な違いが見られた。すなわち、ethanol のクラスタが環構造をとり、低温でも直鎖構造をとる methanol とは違う挙動を示した。これは、 $n = 4$ の場合、環構造と直鎖構造のエネルギー差が非常に小さく、ethyl 基同士の弱い相互作用によりエネルギー差の逆転が起こるためと考えられる。2 種のかさ高いアルコールクラスタのスペクトルでは、2-propanol は methanol との違いを示さないが、*tert*-butanol のスペクトルでは 3400 cm^{-1} 付近の double acceptor 由来のピークがなく、直鎖アルコールとは明らかに構造が異なる。*tert*-butanol では他サイズでも構造の違いが多く見られた。この違いは、*tert*-buthyl 基が 2-propyl 基に比べて立体反発が大きいことに起因するものと考えられ、これはアルキル基のかさ高さを示す指標である A-value の大きさからも裏付けられる。

講演では各アルコールのスペクトルを比較しながらより詳細に議論を行う。

【参考文献】

- [1] T. Hamashima, *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **117**, 101-107 (2013)
- [2] Y. -C. Li, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 22042-22053 (2015)
- [3] C. P. Brock *et al.*, *Chem. Mater.*, **6**, 1307-1312 (1994)

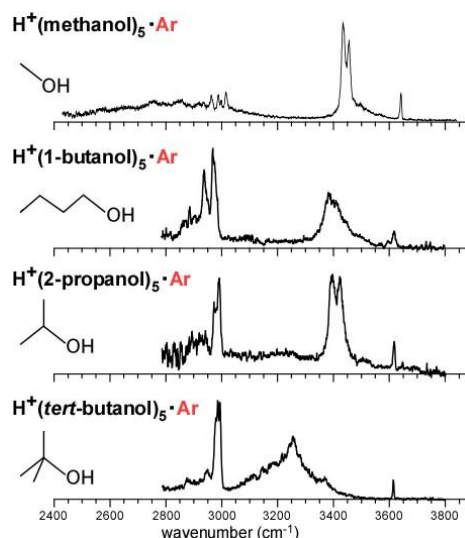


Figure 1. Infrared spectra of $H^+(\text{alcohol})_5 \cdot Ar$