

1P039

プロトン付加メタノール・水混合クラスター $\text{H}^+\text{M}_1\text{W}_n$ ($n=1-8$)の構造と赤外スペクトル

(¹Nanyang Technological University (Singapore)、²東北大 院理) Xie Zhi-zhong¹、
Bing Dan¹、Kuo Jer-Lai¹、藤井朱鳥²、濱島 徹²、須原健一郎²、○三上直彦²

【序論】最近、プロトン付加水クラスターとプロトン付加メタノールクラスターの赤外分光研究が進展し、水とアルコールの水素結合最大配位数の違いを反映して、この二つのクラスター種は小サイズから大きく異なる形態の水素結合ネットワークを形成することが明らかとなった。これに続いてプロトン付加メタノール・水混合クラスター $\text{H}^+\text{M}_m\text{W}_n$ の構造決定を行うことは、水とメタノールの微視的な互換性と相違性を解明する上で非常に重要であると考えられる。また、プロトン付加混合クラスターにおいては、クラスター構造と相関してプロトン付加サイトの交代が起きる例があり、可能な二つのイオンコア (H_3O^+ と MeOH_2^+) 間の競合にも興味を持たれる。そこで今回は $\text{H}^+\text{M}_1\text{W}_n$ ($n=1-8$) に注目し、可能な異性体構造を密度汎関数法計算 (B3LYP/6-31+G(d)) で広範囲に精査することで、水素結合ネットワーク構造の発展様式及びそのプロトン付加サイトとの相関を系統的に調べた。また、クラスターの Gibbs 自由エネルギーの温度依存性から現実的な実験温度における異性体分布の競合について知見を得た。さらに安定構造に基づく赤外スペクトルシミュレーションと実測スペクトルとの比較を行った。

【混合クラスターの形態パターン】非常に数多くの安定異性体構造が計算では見つかるので、それぞれを水素結合ネットワークの「形態」パターンに分類した。図には各形態のうち $n=1-8$ における最も安定な異性体を示した。以下に各形態の特徴を簡単に述べる；

直線型(L_n)：直線型では MeOH_2^+ イオンコアを中心に持つ構造が最安定になる。

樹形型(T_n)：樹形型では中心に H_3O^+ イオンコアを持ち、そこから伸びる3本の水素結合鎖がなるべく等長であることがエネルギー的に有利となる。メタノールは水分子より大きなプロトン親和力を反映して、イオンコアのなるべく近くに位置する。

円環型(C_n/C_{t_n})：円環型は $n=3$ (4員環) から $n=5$ (6員環)までが安定構造として存在し、3配位サイトが存在しないため MeOH_2^+ イオンコアが有利である。円環型から水素結合鎖が生じたものを分岐付き円環型と呼ぶ。この形態では分岐点が3配位となり、そこに H_3O^+ イオンコアが位置すれば完全に溶媒和されるようになるため、両方のイオンコアが存在する。

多環型(bC_n/tC_n)：分岐付き円環型が分岐より生じた水素結合鎖で橋渡しされると、二環型となり、更に橋掛けが進むと三環型となる。多環型構造では二種のイオンコアが

特に傾向を示すことなく共存する。MeOH₂⁺イオンコアは必ず二配位の位置をとる。

籠型(cage_n)：籠型構造はn=7から形成可能であるが、特に閉じた籠は3配位サイトのみから構成されるため、イオンコアは必ずH₃O⁺となる。

以上の様に、イオンコアにより異なる配位数を反映して、水素結合ネットワークの形態パターンとプロトン付加サイトの選択には明らかな相関が見られた。

【最安定構造】水素結合数は1次元的な直線型、樹形型から2次元的な円環型、多環型を経て3次元的な籠型へと進むにつれ増えるので、同じサイズ内で比較すると電子エネルギーはおおよそこの順で安定となる。しかし構造の剛性を反映して、この順にゼロ点振動エネルギー（ZPE）も増し、安定化エネルギーを相殺する。そのため、ゼロ点準位におけるエネルギーは各形態が非常に拮抗する傾向にある。

【温度依存性】クラスターの温度上昇に伴い、フレキシブルである直線型、樹状型がエントロピー的に有利となり、剛性の高い多環型や籠型は不利になる。イオンクラスターの実験で一般的な温度である~190Kでは、直線型や樹状型構造がよりエネルギー的に安定な多環型や籠型構造に充分拮抗することが分かった。

【赤外スペクトル】各形態の最安定構造について赤外スペクトルを計算し、自由及び

水素結合OH伸縮振動領域について赤外解離分光法で得た実測スペクトルと比較した。

Gibbs エネルギーの温度依存性から推測される各形態の共存により、実測スペクトルはよく説明できることが分かった。

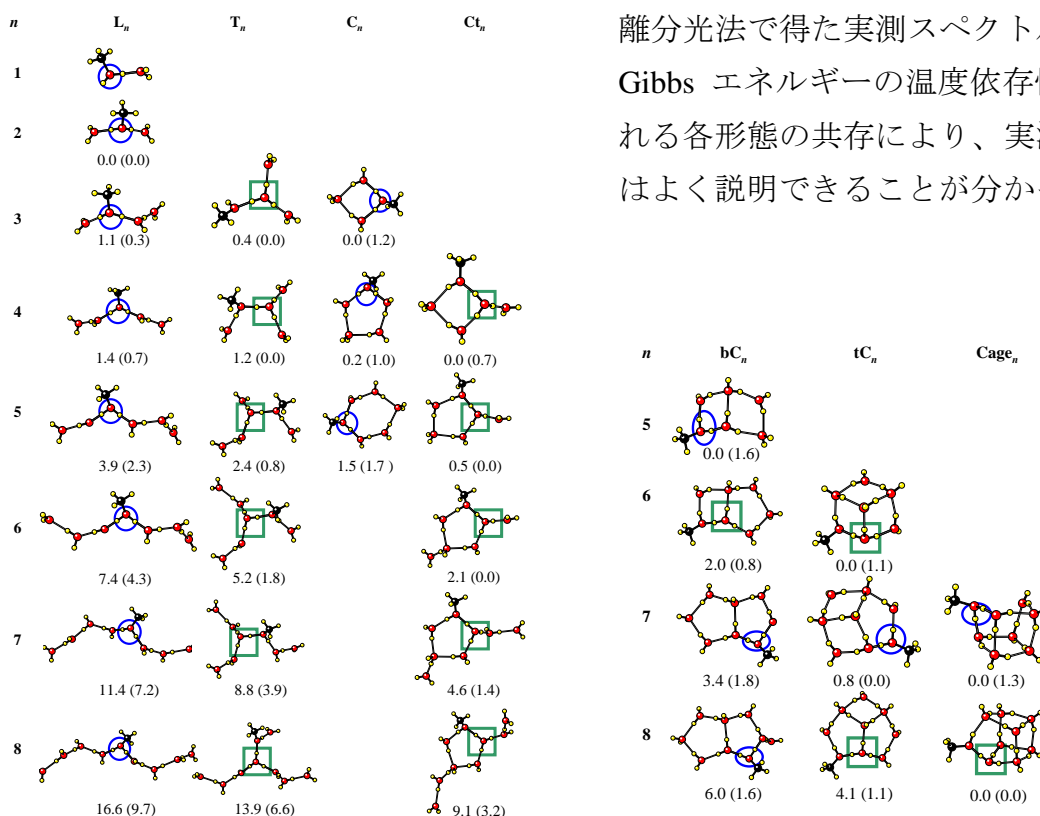


図 H⁺M₁W_n (n=1-8)の各形態における最安定構造

各構造下の数字は相対電子エネルギー（単位 kcal/mol。括弧内は ZPE 補正後の値）。