

プロトン付加メタノールクラスターイオン中の余剰プロトン溶媒和構造

(東理大・理^{*}, 東理大・総研機構^{**})○多田匡徳^{*}, 登野健介^{**}, 今井貴之^{**}, 築山光一^{**}

【序】

プロトン化された水素結合クラスターイオンは、溶液中におけるプロトン移動に関する知見を得るためのモデル化合物として盛んに研究が行われている。我々は、赤外自由電子レーザー (IR-FEL) を用いて、水素結合クラスターイオンの振動スペクトルの測定を 2300 cm^{-1} 以下の波数領域にて行ってきた[1-3]。これまでの測定により、アンモニアやメタノールのクラスターイオンでは、余剰プロトンに由来する振動バンドが 2300 cm^{-1} 以下の範囲において観測された。今回の発表では、 $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_n$ ($n = 5-8$)の赤外光解離スペクトルおよび密度汎関数法[B3LYP/6-311++G(d,p)]による解析結果を報告し、余剰プロトンの溶媒和構造について議論する。

【実験】

測定装置は、2段連結の飛行時間型質量分析器、クラスター源、IR-FEL からなる。メタノールを約 10% 含んだアルゴンガス (圧力 $1.3 \times 10^5\text{ Pa}$) をパルスバルブから真空中へ噴射し、電子衝撃イオン化法により $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_n$ を生成した。質量選別の後に IR-FEL ($900-2300\text{ cm}^{-1}$, $3-13\text{ mJ/pulse}$) を照射し、後段の質量分析器にて質量スペクトルを測定した。光解離生成物イオン [$\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_{n-1}$] の収量および光子フラックスから光解離断面積 (相対値) を求め、波長に対してプロットすることで赤外光解離作用スペクトルを得た。

【結果と考察】

1. $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_5$ 図 1a は、 $950-2300\text{ cm}^{-1}$ の範囲における $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_5$ の光解離スペクトルである。この波数範囲に 2 個のピーク (図中の A, B) が観測された。図 1b に、密度汎関数法 (DFT) を用いて得られた赤外吸収スペクトルを示す。この計算の際に仮定した幾何構造モデル (図 1b-d) は、以前の理論的研究により安定異性体として提案されたものである[4]。実験と理論計算の結果を比較したところ、図 2b に示した環状構造 (最安定構造) のスペクトルが最もよく実験結果を再現した。これに対し、その他の異性体については計算と実験結果が大きく食い違っていた。例えば、図 1c, d の構造では、 1950 cm^{-1} 以上の領域に強い吸収が予測されるが、実験ではこのような吸収は観測されていない。以上の結果から、我々の実験条件では環状異性体 (図 1b) が支配的に生成したと結論した。この異性体における余剰プロトンの溶媒和構造に注目す

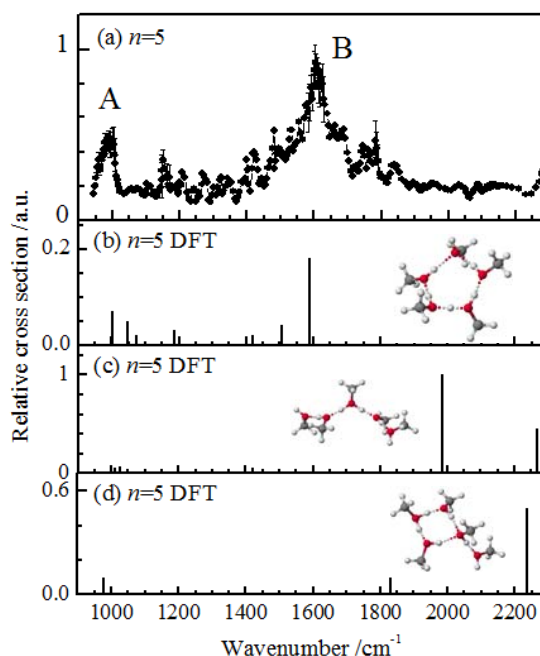


図 1 (a) $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_5$ の光解離作用スペクトル。(b-d) DFT 計算によって得られた、安定異性体の赤外吸収スペクトル。

ると、両側の酸素原子から H^+ までの距離がほぼ等しく、プロトン共有型の構造が形成されている。

理論計算の結果をもとにピークの帰属を行ったところ、ピーク A ($\sim 990\text{ cm}^{-1}$) はメタノール分子内振動に由来するもので、CO 伸縮、OH 変角、 CH_3 横揺れ振動等の複数の振動バンドが重畳された構造であることが分かった。ピーク B ($\sim 1600\text{ cm}^{-1}$) は、余剰プロトンと 2 個の OH 基からなる $HO\cdots H^+\cdots OH$ 部分の集団振動に帰属された。すなわち、2 個の OH 基の変角振動と、余剰プロトンの $O\cdots H^+\cdots O$ 軸に平行な振動が組み合わさったモードである。なお、準安定異性体 (図 1c,d) で 1950 cm^{-1} 以上の領域に予測された強い吸収も余剰プロトンの振動に由来するものである。これらの異性体では余剰プロトンが 1 個の酸素原子上に局在しており、比較的強い H^+O 結合が形成されている (プロトン局在型溶媒和構造)。結果として、余剰プロトンの振動数が高波数側にシフトしたと考えることができる。

2. $H^+(CH_3OH)_6$ 図 2a に $n = 6$ の実験結果を示す。上述の $n = 5$ の場合と同様に、約 1000 cm^{-1} にピーク A と、 1600 cm^{-1} 付近に幅広い構造 B が観測された。これらに加えて、 $n = 6$ の場合は 1130 cm^{-1} 付近にピーク C があらわれた。図 2 に示した安定異性体についての計算結果の中で、図 2b,c の 2 個の異性体が実験結果を比較的よく再現した。これら 2 個の異性体では、いずれも余剰プロトン共有型の溶媒和構造が形成されている。これに対し、プロトン局在型の溶媒和構造を持つ異性体 (図 2d,e) では、実験結果を再現することができなかった。以上の結果から、 $n = 6$ の場合でもプロトン共有型の構造が支配的に形成されることが示唆された。ピーク A および B は、 $n = 5$ と同様、それぞれメタノールの分子内振動と $HO\cdots H^+\cdots OH$ 部分の集団振動に帰属することができる。また、ピーク C も $HO\cdots H^+\cdots OH$ 部分の振動に由来することが分かった。サイズ $n = 7, 8$ についても $n = 6$ と同様の結果が得られた。

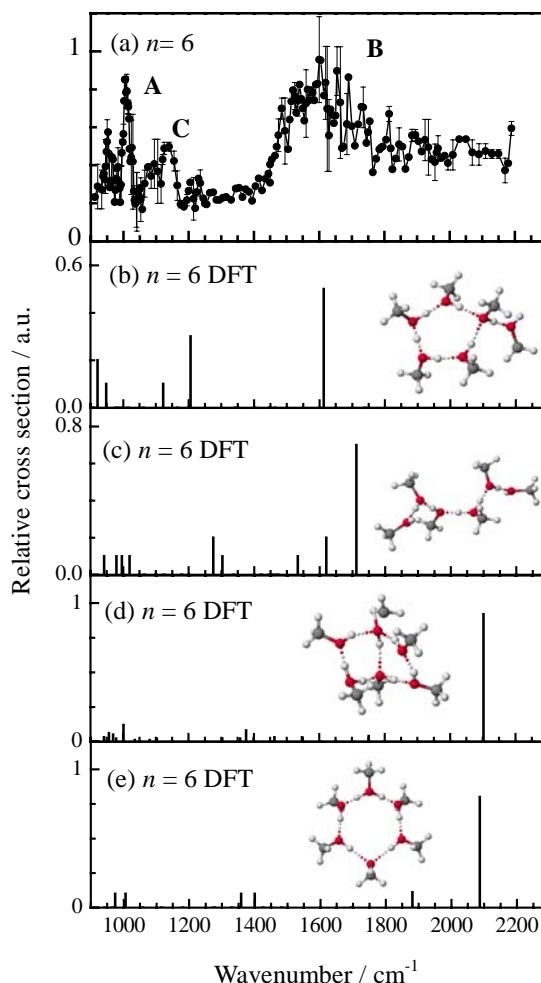


図 2 (a) $H^+(CH_3OH)_6$ の光解離作用スペクトル。(b-e) DFT 計算によって得られた、安定異性体の赤外吸収スペクトル。

[1] K. Tono, K. Bito, H. Kondoh, T. Ohta, K. Tsukiyama, J. Chem. Phys. **125**, 224305 (2006).

[2] K. Tono, K. Fukazawa, M. Tada, N. Fukushima, K. Tsukiyama, Chem. Phys. Lett. **442**, 206 (2007).

[3] K. Tono, J.-L. Kuo, M. Tada, K. Fukazawa, N. Fukushima, C. Kasai, K. Tsukiyama, J. Chem. Phys. in press.

[4] J.-L. Kuo, A. Fujii, N. Mikami, J. Phys. Chem. A **111**, 9438 (2007).