

## 酢酸の水素結合クラスターの真空紫外光イオン化検出赤外解離分光

(東北大院理) ○太田圭亮, 松田欣之, 藤井朱鳥, 三上直彦

【序】 近年我々は、真空紫外光イオン化検出に基づく赤外解離分光法を開発した[1]。この方法では、真空紫外1光子イオン化を利用するため、発色団を持たない分子に対するクラスターの赤外分光が可能となる。また真空紫外光を赤外光より時間的に先に入射することにより、真空紫外光イオン化で生成したクラスター正イオンの赤外解離分光も可能となる。これまでプロトン付加していないアンモニアやメタノールのクラスター正イオンの赤外スペクトルの観測に成功し、クラスター内でイオン化された分子から他の分子にプロトンが移動した構造を形成する傾向があることが見出されている[2,3]。

酢酸は単純な構造を持つ有機酸の一つであり、分子内のカルボキシ基がプロトン受容体としても供与体としてもふるまうことができる。そのためクラスター正イオン生成においてどのような構造が形成されるのか興味を持たれる。本研究では真空紫外光イオン化検出赤外解離分光法を、中性の酢酸-水(1:1)クラスター( $\text{AcOH-H}_2\text{O}$ )、酢酸-メタノール(1:1)クラスター( $\text{AcOH-MeOH}$ )、酢酸二量体( $(\text{AcOH})_2$ )、およびそれらのクラスター正イオンに適用し、赤外スペクトルを観測した。得られた赤外スペクトルと量子化学計算に基づく基準振動計算の結果の比較により、各クラスターの構造について考察する。

【実験】 図1に(a)中性クラスターと(b)クラスター正イオンの真空紫外光イオン化検出赤外分光法の励起スキームを示す。これらの分光法では、超音速ジェット中に生成したクラスターを真空紫外1光子によりイオン化し、そのイオン信号強度を質量選別してモニターする。(a)の分光法では赤外光を真空紫外光より $\sim 20$  ns 先に入射し、中性クラスターの振動励起による解離を誘起する。この振動前期解離によるクラスター分布数の減少を、モニターするイオン信号強度の減少として観測する。(b)の分光法では、赤外光を真空紫外光より $\sim 10$  ns 遅延させて入射することにより、クラスター正イオンの赤外解離分光が可能となる。真空紫外光には、Xe-Ar(1:10)混合気体を媒体としてNd:YAGレーザーのTHG(355 nm)出力を三倍波発生させて得られる118 nmの光を用いた。クラスターのイオン信号は飛行時間型質量分析器で測定した。

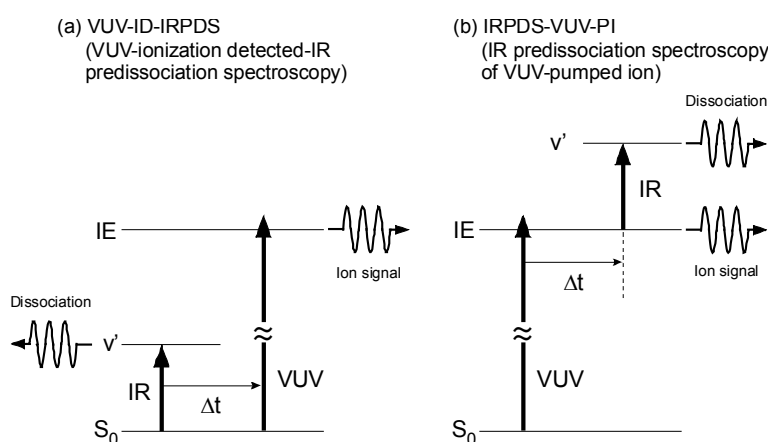


図1 (a)VUV-ID-IRPDS と(b)IRPDS-VUV-PIの励起スキーム[1]

この振動前期解離によるクラスター分布数の減少を、モニターするイオン信号強度の減少として観測する。(b)の分光法では、赤外光を真空紫外光より $\sim 10$  ns 遅延させて入射することにより、クラスター正イオンの赤外解離分光が可能となる。真空紫外光には、Xe-Ar(1:10)混合気体を媒体としてNd:YAGレーザーのTHG(355 nm)出力を三倍波発生させて得られる118 nmの光を用いた。クラスターのイオン信号は飛行時間型質量分析器で測定した。

【結果】 本要旨ではクラスター正イオンの結果についてのみ述べ、中性クラスターに関しては本講演で紹介する。図2 (a)に観測した $(\text{AcOH-H}_2\text{O})^+$ の赤外スペクトルを、(b)-(d)にB3LYP/6-31++G\*\*レベルのDFT計算で得られた $(\text{AcOH-H}_2\text{O})^+$ の最適化構造についての基準振動計算の結果をそれぞれ示す。structures 1, 3は酢酸イオンと水分子が水素結合した構造

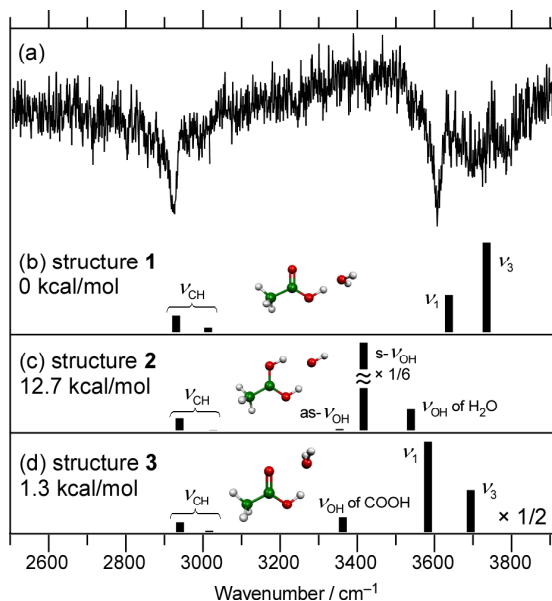


図 2 (a)  $(\text{AcOH-H}_2\text{O})^+$  の赤外スペクトル  
(b)–(d) B3LYP/6-31++G\*\*レベルの DFT 計算に基づく基準振動計算によるスペクトル

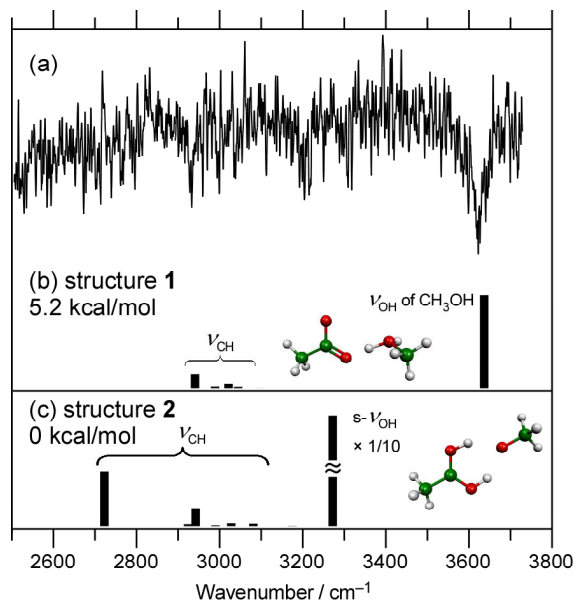


図 3 (a)  $(\text{AcOH-MeOH})^+$  の赤外スペクトル  
(b)–(c) B3LYP/6-31++G\*\*レベルの DFT 計算に基づく基準振動計算によるスペクトル

であり、水素結合の配向が互いに異なる。structure 2 は水分子から酢酸イオンへ水素が移動した構造である。実測の赤外スペクトルには、 $2924\text{ cm}^{-1}$ 、 $3608\text{ cm}^{-1}$  を中心とする二つのバンドと、 $3700\text{ cm}^{-1}$  付近を中心とするブロードなバンドが観測された。このスペクトル構造を基準振動計算の結果と比較すると、structure 1 の振動シミュレーションの結果が実測のスペクトルを最もよく再現している。このことから、 $(\text{AcOH-H}_2\text{O})^+$  は structure 1 の構造を形成していると考えられる。

図 3 (a)に $(\text{AcOH-MeOH})^+$ の赤外スペクトルを、(b)および(c)に B3LYP/6-31++G\*\*レベルの DFT 計算で得られた $(\text{AcOH-MeOH})^+$ の最適化構造についての基準振動計算の結果をそれぞれ示す。structure 1 は酢酸イオンからメタノール分子へプロトンが移動した構造、structure 2 はメタノール分子から酢酸イオンへ水素が移動した構造である。実測の赤外スペクトルには、 $3621\text{ cm}^{-1}$ に一つのバンドが観測された。振動シミュレーションとの比較から、 $(\text{AcOH-MeOH})^+$ は structure 1 のようなプロトン移動型構造が主要な寄与をしていると考えられる。

このように、 $(\text{AcOH-MeOH})^+$ は酢酸イオンのプロトンがメタノール分子側に移動した構造を形成する一方、 $(\text{AcOH-H}_2\text{O})^+$ ではプロトン移動が起こっていないということがわかった。この相違は、主に酢酸分子とクラスターを形成する溶媒分子のプロトン親和力の大きさに依存すると考えられる。

講演では、量子化学計算で得られたクラスター正イオンのプロトン移動座標のポテンシャル曲線とプロトン親和力から、プロトン移動とプロトン親和力の関係について考察する。また、 $(\text{AcOH})_2^+$ についての結果も併せて発表する予定である。

- [1] Y. Matsuda, M. Mori, M. Hachiya, A. Fujii, N. Mikami, Chem. Phys. Lett. **422**, 378 (2006).
- [2] Y. Matsuda, M. Mori, M. Hachiya, A. Fujii, N. Mikami, J. Chem. Phys. **125**, 164320 (2006).
- [3] 山田綾子, 松田欣之, 蜂谷正樹, 三上直彦, 藤井朱鳥, 第二回分子科学討論会, 1P023 (2008).