

1A07 プロトン付加メタノール - 水混合クラスターの赤外分光 ～水素結合 OH 伸縮振動領域における反協同効果～

(東北大院理¹、Nanyang Technological University²、Institute of Atomic and Molecular Science³)

○濱島 徹¹、藤井朱鳥¹、Bing ,Dan²、Kuo,Jer-Lai³

【序】気相クラスターは、分子間に働く相互作用を外圏からの影響を排除して観測できる系であり、特に水素結合をもつクラスターは盛んに研究されている。水素結合に特徴的な効果として、非加成性の誘起力及び電荷移動力に主に起因する協同効果がある。これは水素結合が互いに強めあう効果であり、これまで水クラスター等において多くの報告がされている。一方、一つの強い水素結合の存在が他の水素結合を弱めることを「反協同効果」と呼ぶが、その解析例は少ない。この反協同効果は特に、余剰電荷を持つ系において水素結合の受容体（アクセプター）をよりプロトン親和力が高いものに置換した場合に起こると考えられる。そこで我々はプロトン付加メタノール - 水混合クラスター $H^+(CH_3OH)_m(H_2O)_n$ （以下 $H^+M_mW_n$ と表記する）に注目し、水分子をよりプロトン親和力の高いメタノールに置換していった際に生じる水素結合 OH 伸縮振動バンドの変化から、反協同効果についての詳細な情報を得ることを試みた。 $H^+M_mW_n$ は 2 成分系のプロトン溶媒和のモデルとして、その水素結合ネットワークについて長年興味を持たれている。しかしながらこれまでの研究は、どちらか一方の成分が他方より過剰にある条件下 ($m \gg n$, もしくは $m \ll n$) の赤外分光や質量分析が興味を中心であった。そのためクラスターの構成分子数、つまりクラスターサイズを一定に保ったまま、メタノールと水の混合比を系統的に変化させた場合の赤外スペクトルを観測した例は $m+n=4$ という系に限られている⁽¹⁾。しかしこのサイズではイオンコアを直接溶媒和する第一溶媒和圈に関しては十分に考慮できるものの、さらに外側の第二溶媒和圈以降を考慮するにはサイズが小さすぎる。そこで本研究ではクラスターサイズを第二溶媒和圈の形成において最小サイズである $m+n=5$ または 6 に限定し、M と W の混合比を系統的に変化させて赤外スペクトルを測定した。これにより反協同効果が観測されることを示し、その詳細な解析を行った。

【実験】超音速ジェット法と放電により $H^+M_mW_n$ を生成し、タンデム型四重極質量分析器へと導いた。初段の分析器により目的のサイズ・混合比のクラスターを取り出し、続く八重極イオンガイド中において赤外光を照射した。赤外光の波長がクラスターの振動準位に共鳴すると、振動前期解離によりクラスターが解離する。これにより生成されたフラグメントイオンを二段目の分析器により検出した。フラグメントイオン強度をモニターしながら赤外光を波長掃引することで、 $3\mu\text{m}$ 領域の赤外スペクトルを得た。

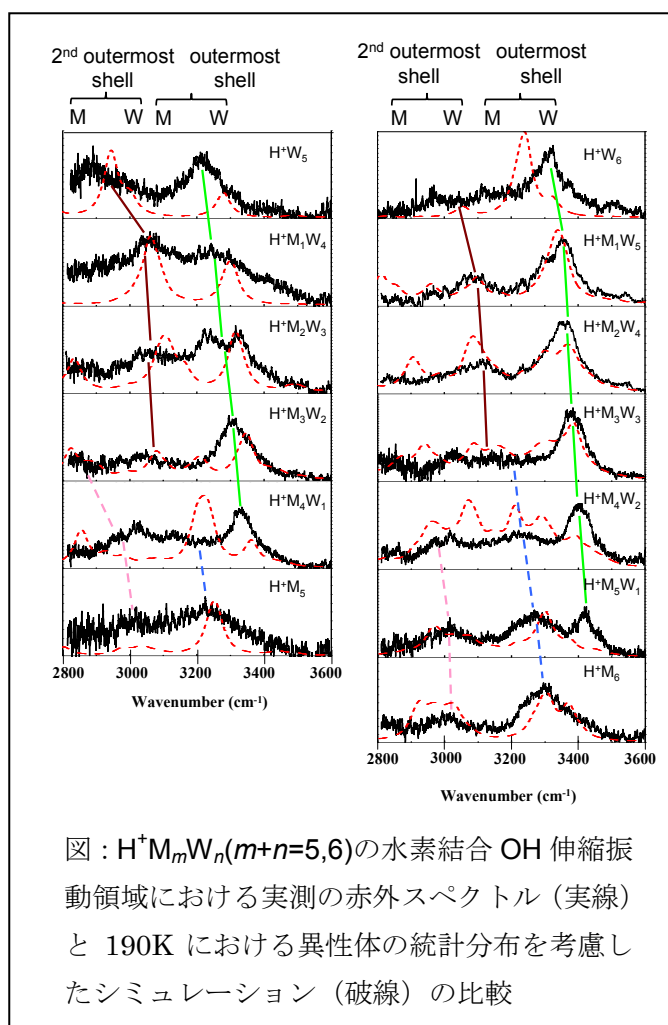
【理論計算】まずプロトン付加水クラスター H^+W_n ($n=5,6$) について OSS2 ポテンシャルから basin-hopping 法により安定構造を探索した。これにより得られた構造において自由 OH をメチル基 (-CH₃) に順次置換することで、混合クラスターの初期構造を得た。続いてこの初期構造を B3LYP/6-31+G(d) レベルで構造最適化して、 $H^+M_mW_n$ の安定構造を得た。さらに有限温度におけるクラスターの統計分布を加味して赤外スペクトルをシミュレーションし、実測の赤外スペクトルと比較することで観測されたクラスターの水素結合構造と各構造の存在割合について解析した。

【結果と考察】実測の赤外スペクトル（図中実線のスペクトル）では水素結合 OH 伸縮振動領域において、メタノールの混合比増加に伴い高波数側へとシフトしていく 4 つのバンド群が観測さ

れた。この4つのバンド群のうち2つはメタノールの混合比増加によりピーク強度が増大し、残り2つのバンド群は次第に強度が減少する。強度がメタノールの混合比増大とともに増すものは、メタノールがアクセプターとなっている水素結合 OH 伸縮振動バンド、反対に強度が減衰するのは水分子がアクセプターになっている場合のそれであると帰属した。OH 伸縮振動バンドは水素結合強度が強いものほど低波数側に現れることが知られている。したがって今回観測されたバンド群の高波数シフトは、水クラスターを順次よりプロトン親和力の大きなメタノールに置換していくことで、置換部位以外の全ての水素結合強度が次第に低下することを示しており、まさしく反協同効果の表れだといえる。

この反協同効果の要因を解析するために、まず $m+n=5,6$ での可能な異性体構造と実測の「温度」と考えられる 190K 付近における各異性体の相対分布を求めた。我々はこれまでに $m+n=5$ または 6 というサイズにおいて、190K 付近では H_3O^+ がイオンコアとなる樹形型、もしくは $CH_3OH_2^+$ がイオンコアとなる直線型の2種類が分布の大半を占めることを報告した⁽²⁾。これらの構造はフレキシブルであることから、この温度領域においては円環型や多環型構造よりもエントロピー的に有利となり、分布数が増大すると考えられる。そこで直線型、樹形型水素結合構造を持つクラスターでイオンコアから周囲の分子への電荷移動の度合いを計算したところ、どちらの型においてもメタノールの混合比増大とともにイオンコアから溶媒分子へと電荷が分散していることが明らかになった。これはメタノールの方が水に比べより電荷を引き付けやすいことに起因する。したがってメタノールの比率増大につれ電荷がクラスター全体に分散し誘起効果が減少するため、全ての水素結合 OH 伸縮振動の高波数シフトが生じたと考えられる。

右図は実測の赤外スペクトルに加えて 190K におけるクラスターの統計分布を考慮した赤外スペクトルのシミュレーションの結果を示しており、両者はそのバンド位置やバンド群の高波数シフトなど定性的な一致をみせている。



図： $H^+M_mW_n(m+n=5,6)$ の水素結合 OH 伸縮振動領域における実測の赤外スペクトル（実線）と 190K における異性体の統計分布を考慮したシミュレーション（破線）の比較

《参考文献》

(1) C.-C. Wu, C. Chaudhuri, J. C. Jiang, Y. T. Lee, and H.-C. Chang, *J. Phys. Chem. A* **108**, 2859 (2004)

(2) (a) D. Bing, T. Hamashima, Q. C. Nguyen, A. Fujii, J. L. Kuo, *J. Phys. Chem. A* **114**, 3096 (2010) (b) 濱島ら、第三回分子科学討論会 1P004