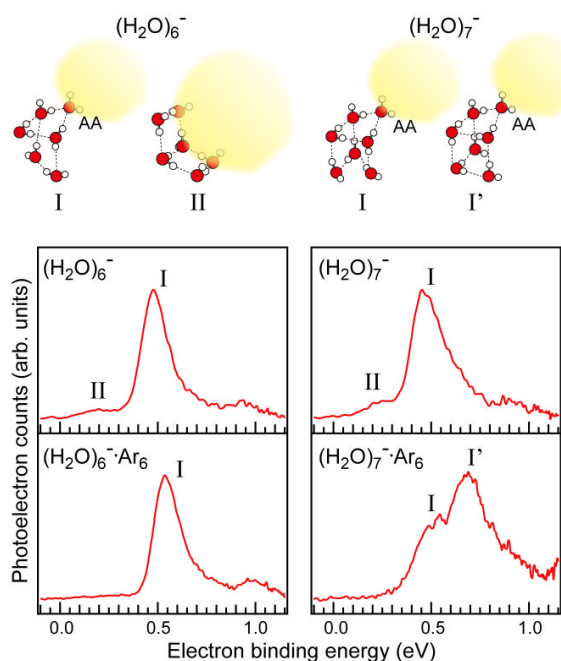


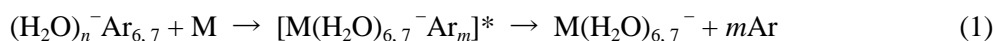
分子-水素結合ネットワークで構成される新規負イオン錯体の形成と構造

(東大院総合) ○中西隆造, 永田 敬

【序】小サイズの水クラスター負イオン $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ ($n < 11$)は双極子束縛型負イオンとして余剰電子をクラスター表面に束縛しており、クラスター中でダブルアクセプター(AA)サイトにある1つの水分子が電子-水素結合($\text{OH}\cdots\{e^-\}$)をつくる構造(I, I')とシングルドナーサイトにある水分子が $\text{OH}\cdots\{e^-\}$ 結合を形成する非AA型の構造(II)をもつ異性体の存在が知られている[1]. これらは電子束縛エネルギーの違いから光電子スペクトルによって識別でき、その生成比はサイズやAr溶媒和数に依存して顕著に変化する(図1). 近年、水和電子の反応のマイクロモデルとして、これらのクラスターに他の分子を付着あるいは取込ませた際の構造や電子状態の変化に関する研究が進められている[1, 2]. 本研究では、 $\text{OH}\cdots\text{O}$ や π 水素結合($\text{OH}\cdots\pi$)を介して水素結合のアクセプターとなる分子に着目し、それらが $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ とどのような錯体を形成するかを光電子分光法を用いて調べた.

図1. $(\text{H}_2\text{O})_{6,7}^-$ の構造[1]と光電子スペクトル.

【実験】測定にはTOF質量分析計と光電子イメージング分光装置を用いた. 2°C での蒸気圧の H_2O を含むArガス(≈ 4 atm)を超音速ジェットとして真空中に噴出し、電子衝撃イオン化法によって $(\text{H}_2\text{O})_n^- \text{Ar}_m$ を生成した. この条件下では、 $n = 6, 7$ のクラスターを選択的に生成することができる. 図1に示した $(\text{H}_2\text{O})_{6,7}^- \text{Ar}_6$ は反応イオンの代表例であり、 $(\text{H}_2\text{O})_6^- \text{Ar}_6$ は異性体Iのみから、 $(\text{H}_2\text{O})_7^- \text{Ar}_6$ はIとI'から成っていることが分かる. 試料分子M(= CO_2 , ベンゼン(Bz), トルエン(Tol))をイオン源へ導入し、エントレインメント法を用いた低速衝突反応



によって生成物 $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{6,7}^-$ を得た. この反応ではAr原子の蒸発に伴うエネルギー緩和によって水分子の蒸発が抑制され、 $(\text{H}_2\text{O})_n^- \text{Ar}_m$ から $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n^-$ が水分子数を保ったまま生成される. 生成したイオン種を質量選別した後、1064 nm レーザー光を照射して脱離した光電子を画像分光法によって観測した.

【結果と考察】生成した $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{6,7}^-$ の光電子スペクトルを図2に示す. スペクトルには、 $(\text{H}_2\text{O})_{6,7}^-$ の異性体IあるいはIIの光電子バンド位置の近傍にバンドが観測された. また、光電子画像から得られた光電子放出の角度分布は $(\text{H}_2\text{O})_{6,7}^-$ と同様の異方性を示した. これらのことから生成イオンは $(\text{H}_2\text{O})_{6,7}^-$ と同様に双極子束縛型負イオンであると結論した. また、 CO_2 , Bz, Tolは水素結合のアクセプターとなることから、生成イオンはMが水のネットワーク側に付着した $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{6,7}\{e^-\}$ 型の構造である予想される. 以下、それぞれの水素結合ネットワークについて議論する.

$\text{M}(\text{H}_2\text{O})_7^-$: $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_7^-$ の光電子バンドは何れも $(\text{H}_2\text{O})_7^-$ の異性体Iのバンド位置と近接していること(図2右図)から、 $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_7^-$ は異性体Iに相当する水素結合ネットワークをもっていると結論した. 反応イオン $(\text{H}_2\text{O})_7^- \text{Ar}_6$ が異性体IとI'から成っていたことを考えると、生成反応(1)の際にI' \rightarrow Iの構造転移が起こっていると推測される. ビーム中に存在する $(\text{H}_2\text{O})_7^-$ はほぼ異性体Iから成っていること(図1)を考慮すると、付着した分子との相互作用に依らず、

(H₂O)₇⁻固有の安定性が M(H₂O)₇⁻の構造に反映されていると考えられる。

M(H₂O)₆⁻: CO₂(H₂O)₆⁻は(H₂O)₆⁻の異性体**I**の光電子バンドに近接するバンドを与えており、**I**と同様の水素結合ネットワークをもっていることが分かった。反応イオン(H₂O)₆⁻Ar₆が異性体**I**のみから成っていることから、CO₂(H₂O)₆⁻は**I**の水素結合ネットワークを保持したまま生成したと考えられる。ビーム中の(H₂O)₆⁻もほぼ異性体**I**のみから成っており(図1)、CO₂(H₂O)₆⁻ではM(H₂O)₇⁻と同様に、水クラスター負イオン固有の安定性がネットワーク構造を支配していると考えられる。

Bz(H₂O)₆⁻, Tol(H₂O)₆⁻の光電子スペクトルには(H₂O)₆⁻の異性体**I**と**II**に対応する2つの光電子バンドが観測された。よって、これらのイオンでは異性体**I**および**II**に相当する水素結合ネットワークをもつ2つの構造異性体が生成していると結論した。特にBz(H₂O)₆⁻の光電子スペクトルでは、異性体**II**に対応する成分が**I**の成分よりも強く観測されている。このことは、(H₂O)₆⁻Ar_mからBz(H₂O)₆⁻への生成過程において**I**→**II**の、すなわちAA型から非AA型への水素結合ネットワーク転移が効率良く起こったことを示している。ビーム中の(H₂O)₆⁻には異性体**II**がほとんど存在しないこと(図1)を考え併せると、このような構造転移が観測されたことは、Bz(H₂O)₆⁻の構造が(H₂O)₆⁻の安定性だけではなく、付着したBz分子の影響を強く受けていることを示している。これは(H₂O)_{6,7}⁻の安定性で構造が決まっているCO₂(H₂O)₆⁻やM(H₂O)₇⁻の場合とは対照的である。

中性Bz(H₂O)₆の量子化学計算においては、(H₂O)₆部分が**II**に相当するネットワーク構造をもつ異性体が安定構造の1つとして報告されている[3]。一方、**I**のようにAAサイトを含むネットワークは負イオン状態に特有の構造であり、中性Bz(H₂O)₆や(H₂O)₆では現れない。したがって、Bz(H₂O)₆⁻では、π水素結合を含めたBz(H₂O)₆全体の水素結合ネットワークの安定性が負イオンの構造に影響を与えている可能性がある。衝突反応の結果と比較するために、中性のBz/H₂O混合クラスターを電子衝撃イオン化によって負イオン化したところ、(H₂O)_n⁻の魔法数を反映したサイズ分布をもつBz(H₂O)_n⁻(n=6, 7, 11)の生成が観測された。同様の手法でBz_m(H₂O)₆⁻の特異的な生成が過去に報告されている[4]。光電子スペクトルの測定から、この手法で生成したBz(H₂O)₆⁻においても**II**に対応する異性体の生成が確認され、中性での安定構造が負イオンの構造に反映されたとした推論と矛盾しない結果となった。今回取り上げたM(H₂O)_n⁻は、OH⋯O, OH⋯π, OH⋯{e⁻}というタイプの異なる3種類の水素結合によって集合化しているクラスターであり、その構造が(H₂O)_n⁻側あるいはM(H₂O)_n側のどちらの安定性に支配されるのかが、水分子の数や分子Mの種類によって鋭敏に変化することが観測された。詳細な構造の決定や種類の異なる水素結合を含む系の理論計算による取扱いなどが今後の課題である。

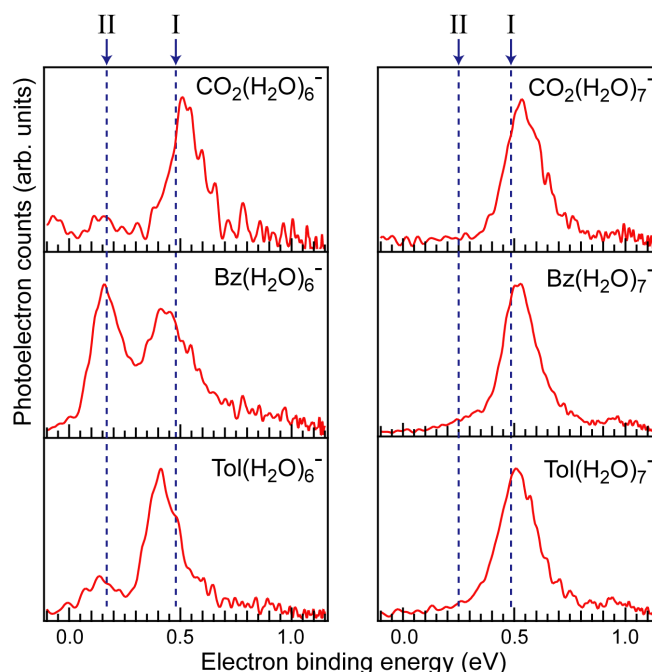


図2. M(H₂O)_{6,7}⁻の光電子スペクトル。点線は(H₂O)_{6,7}⁻の異性体**I**と**II**の光電子バンド位置を示している。

- [1] L.R. McCunn, J.M. Headrick, and M.A. Johnson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** 3118 (2008).
 [2] R. Nakanishi and T. Nagata, *J. Chem. Phys.* **130** 224309 (2009).
 [3] M. Prakash, K.G. Samy, and V. Subramanian, *J. Phys. Chem. A* **113** 13845 (2009).
 [4] T. Maeyama, T. Oikawa, K. Seguchi, and N. Mikami, *J. Phys. Chem. A* **101** 8371 (1997).