

1P009

$(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ の赤外分光による中性水ネットワークの構造解析

東北大院・理¹, Nanyang Technological University², Institute of Atomic and Molecular Sciences³

○宍戸 龍之介¹, 藤井 朱鳥¹, Bing, Dan², Kuo, Jer-Lai³

【序】水クラスターの構造については、これまで様々な赤外分光法により多くの研究がなされてきた⁽¹⁾。しかしながら、中性クラスターではクラスターサイズの選別に実験上大きな制限がある。これに対して、phenol や benzene 等と水との(プロトン付加)2成分クラスターイオンでは、電荷が水以外の成分に局在し、かつ成分ごとに構造の独立性が高ければ、水側の構造は中性の水ネットワークに対応すると期待できる。この場合、余剰電荷が存在するので質量分析手法の応用によりサイズ選択は容易である。しかし、2成分系ではしばしばサイズ増大と共にプロトンが水側に移動してしまい、実際には中性の水ネットワークの発展を観測することは困難であった。

そこで今回、我々はトリメチルアミン $((\text{CH}_3)_3\text{N}$, TMA)と水とのプロトン付加2成分クラスター $\text{TMA-H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ に着目し、赤外分光と密度汎関数法(DFT)計算を組み合わせその構造解析を行った。TMAは水素結合系において1配位のプロトン受容体となり、必ず水素結合鎖の末端に位置する。従ってTMAは水の水素結合ネットワークの内部に組み込まれることはない。さらに、TMAとメタノール(MeOH)とのプロトン付加2成分クラスター $\text{TMA-H}^+(\text{MeOH})_n$ において、余剰プロトンはクラスターサイズに依存することなく常にTMA側に局在することが確認されている⁽²⁾。水のプロトン親和力はメタノールよりも低いので、 $\text{TMA-H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ においても同様に余剰プロトンがTMA側に局在することが予想され、水部分は中性クラスターとして振る舞うと期待できる。加えて、超音速ジェット噴流に対する放電で生成したプロトン付加クラスターは、通常、振動が完全には冷却されずにいるので、これまでのジェット冷却された中性クラスターとは異なり、ホットな状態(およそ 200 K)の水のネットワークが観測できる可能性がある。

【理論計算と実験】クラスターの安定構造計算とその赤外スペクトルシミュレーションをB3LYP/6-31+G(d)レベルで行った。赤外分光実験では、アルゴンガスをキャリアとした超音速ジェット噴流に対する放電(電圧: 500 V)でプロトン付加2成分クラスターを生成させ、タンデム型四重極質量分析器の初段目で質量選別した。目的サイズのクラスターを取り出し、続く八重極イオンガイド中で赤外光(2400–3800 cm^{-1})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。これにより生成したフラグメントイオンを二段目の質量分析器で検出し、そのフラグメントイオンの強度をモニターしながら赤外光を波長掃引することにより赤外スペクトルを測定した。

【結果と考察】図1に $\text{TMA-H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 1-9$)のOH伸縮振動領域の赤外スペクトルとその自由OH伸縮振動領域の拡大図を示す。今回観測されたスペクトルは既知のプロトン付加水クラスター $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ の赤外スペクトル⁽³⁾⁽⁴⁾とは大きく異なるものであった。このことから、本研究で用いたトリメチルアミン-水クラスター $\text{TMA-H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ についても余剰プロトンが

TMA 側に局在していることが示唆される。

$n = 1$ における 3200 cm^{-1} のピークは量子化学計算の結果より、TMA の NH 伸縮振動と CH 伸縮振動とのカップリングによるものと考えられ、 $n = 2$ 以降では低波数側へシフトしていく。

$n = 2-6$ のサイズにおいて水素結合 OH 伸縮振動バンドは $3400-3500 \text{ cm}^{-1}$ に強い強度を示す。対応するサイズの $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ のスペクトルと比較すると、バンド位置が大きく高波数側にシフトしており、これはプロトンが TMA 側に局在しているため、水側の水素結合強度が弱いことを表している。

また、図 1 (b) に示す $3600-3700 \text{ cm}^{-1}$ 付近の自由 OH 伸縮振動バンドには、サイズ増大と共に顕著なスペクトルの変化が現れた。 $n = 1-5$ では 3650 cm^{-1} 付近に H_2O の ν_1 振動によるピークが観測されたが、 $n \geq 6$ で消失する。これは 1 配位水分子の減少を表し、構造的には鎖状の水ネットワークが $n = 6$ 以降で閉じた環による水ネットワークへと変化することを示している。 $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ では $n = 10$ 以降でようやく閉じた環となるが、 $\text{TMA-H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ではこれよりもはるかに早く閉環する。このことも水部分が中性であることを裏付けている。

さらに、 $n = 6$ 以降では 3200 cm^{-1} の水素結合 OH バンドのピークが徐々に強度を増し、同時に $\sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ 付近まで水素結合バンドが幅を拡げる。これは 3 配位水分子の増加によるものと帰属される。閉環後の 3 配位分子の増大は 3 次元構造の発展によるものと考えられるので、ホットな状態 ($\sim 200 \text{ K}$) においても、これまで観測例のある極低温の場合と同じく、中性の水ネットワークは $n = 6-8$ 以降で 3 次元構造を好むことを示唆している。

講演では、赤外スペクトルを量子化学計算の結果と併せて考察することにより、水ネットワークの構造解析について更に詳細に議論する。

【参考文献】

- (1) 例えば Udo Buck, Friedrich Huisken, *Chem. Rev.* 100, 3863 (2000).
- (2) 濱島徹, 藤井朱鳥, Bing Dan, Kuo Jer-Lai, 2011 年分子科学討論会 2P014
- (3) G.E. Douberly *et al.*, *J. Phys. Chem. A* 114, 4570 (2010)
- (4) Jyh-Chiang Jiang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 122, 1398 (2000)

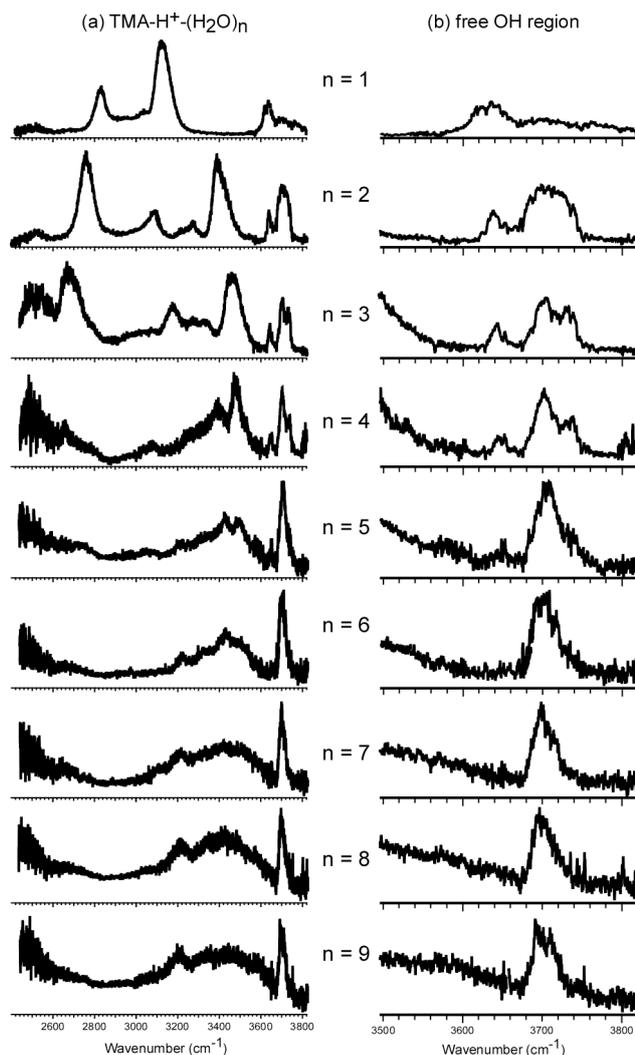


図 1. (a) $\text{TMA-H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 1-9$) の OH 伸縮振動領域における赤外スペクトル。

(b) 自由 OH 伸縮振動領域の拡大図。