

## 2B06 大サイズ $[H(MeOH)_n]^+$ クラスターの赤外分光と水素結合構造

(東北大院理) 榎本怜子・宮崎充彦<sup>1</sup>・藤井朱鳥・江幡孝之<sup>2</sup>・三上直彦

(<sup>1</sup>現 京都大院理・<sup>2</sup>現 広島大院理)

【序】最近我々のグループは、プロトン付加水クラスターカチオン ( $[H(H_2O)_n]^+$ ) の赤外分光を行い、そのクラスター構造について調べた [1]。その結果、 $n=7-8$  以下のサイズでは鎖状構造、 $n=7-8$  以上のサイズでは網状構造、更に  $n=21$  以上のサイズでは三次元的な籠状構造をとることを明らかにした。メタノールは水に次ぐ基本的な水素結合性溶媒であるが、その水素結合構造についての情報は水に比べて非常に少ない。バルク相では、水が立体的な構造をとるのに対しメタノールは鎖状の構造をとることが知られている。また小サイズのプロトン付加メタノールクラスターについては待永らが赤外分光により構造決定を行っている [2]。そこで本研究では、より大きなサイズの  $[H(MeOH)_n]^+$  クラスターに関して赤外分光を行いクラスターの構造について調べた。

【実験】クラスターカチオンの生成・分光には重連型質量分析器を用いた [3]。超音速ジェット中の衝突領域でメタノールを放電し、クラスターイオンを生成した。その後目的の質量を初段の四重極質量分析器で選別し、イオンガイド中でイオン行路と同軸反対方向から赤外光を入射し共鳴解離を起こす。生じたフラグメントイオンを二段目の質量分析器により選別して検出し、赤外スペクトルを観測した。

【結果】図 1 は  $[H(MeOH)_n]^+$  ( $n=4-15$ ) の  $[H(MeOH)_{n-1}]^+$  (または  $[H(MeOH)_{n-2}]^+$ ) フラグメント検出による  $3\mu\text{m}$  領域の赤外スペクトルである。 $n=4-6$  までは  $3670\text{cm}^{-1}$  付近にメタノールの自由 OH 伸縮振動が見られるが、 $n=7$  では消失する。さらに  $3300\text{cm}^{-1}$  付近に幅の広いバンドが現れ、 $n=11$  では OH 振動は全てこの  $3300\text{cm}^{-1}$  の単一バンドに収れんする。このサイズ増大により収れんしたスペクトルは、環構造を持つ中性メタノールクラスターのスペクトルと類似している。

水分子は OH 基を二つ持つので、分子数の増大に伴い三配位した ADD (single acceptor – double donor) サイトと AAD (double acceptor – single donor) サイトとを組み合わせると網状構造をとることができる (図 2a)。それに対しメタノールは OH 基を一つしか持たないため二配位の AD (acceptor – donor) サイトを組み合わせると環構造が広がることしかできない (図 2b)。しかし  $[H(MeOH)_n]^+$  の場合、 $H(MeOH)^+$  コアのみは DD (double donor) サイトとして機能するので、二環構造をとることができる (図 2c)。このような二環構造が  $n=7$  付近で完成し、自由 OH 伸縮振動が消失したものと考えられる。 $3300\text{cm}^{-1}$  付近の幅の広いバンドは AD サイトの水素結合 OH によるものと帰属される。二環構造ではイオンコアと分岐点 (AAD サイト) にある二つのメタノール分子以外は全て二配位 (AD) となるので、サイズ増大とともにスペクトルが  $3300\text{cm}^{-1}$  の単一バンドに収束していくことは、上記の様に  $H(MeOH)^+$  コアを基点とする二環構造を支持している。

[1] M.Miyazaki, A.Fujii, T.Ebata and N.Mikami, *Science*, 304, 1134-1137, 2004.

[2] 待永広宣, 大橋和彦, 井口佳哉, 西信之, 関谷博, 分子構造総合討論会 2003, 1Cp086

[3] M.Miyazaki, A.Fujii, T.Ebata and N.Mikami, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5, 1137-1148, 2003

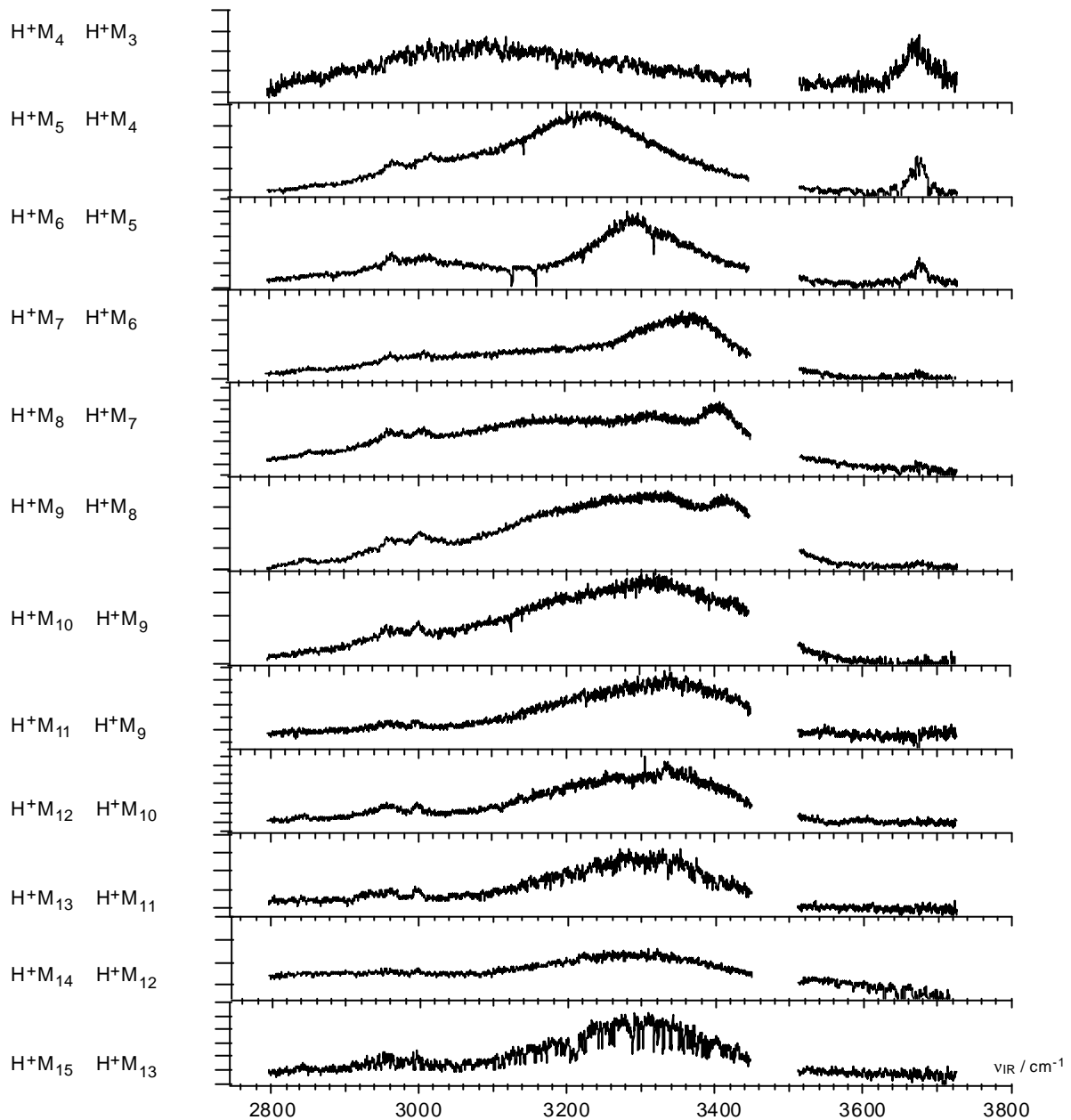


図 1 プロトン付加メタノールクラスターカチオン $[H(MeOH)_{n-1}]^+$  ( $n = 4 \sim 15$ ) の赤外スペク

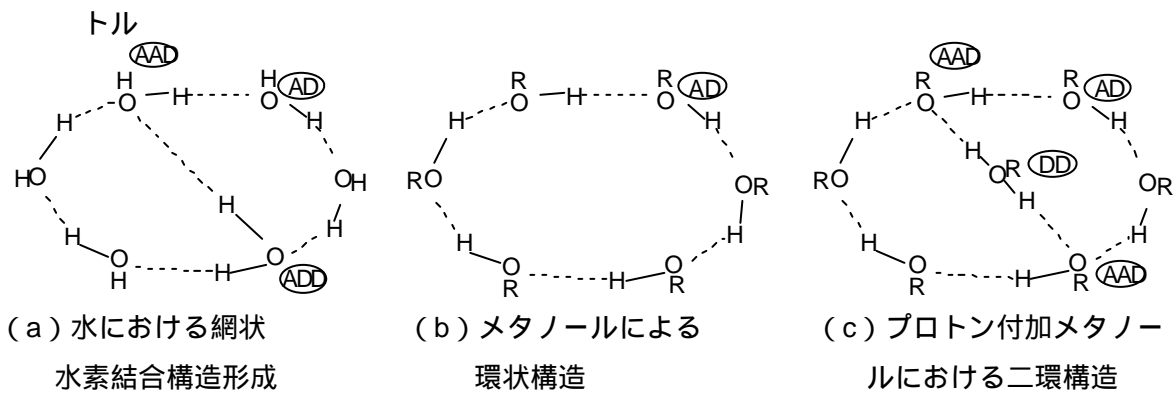


図 2 水素結合のネットワーク構造モデル