

1P031 プロトン付加メタノール-水混合クラスターの赤外分光
 -異種分子の混入による水素結合ネットワーク成長の変化-
 (東北大 院理) ○藤井朱鳥、須原健一郎、三上直彦

【序】近年、我々は大きなサイズのプロトン付加水素結合クラスターに赤外分光を適用することにより、水とメタノールの両系における水素結合ネットワークの発展形態について研究を行ってきた。その結果、水クラスターにおけるネットワークが1次元の鎖状構造から2次元の網状構造を経て、3次元の籠状構造へと発展していくのに対し、メタノールクラスターでは2つの水素結合環を組み合わせた2環式構造が最も高次の構造となり、水のそれに比べて非常に単純な構造を取ることを明らかにした。^{1,2} これは水とメタノールの配位数の差がネットワークの可能な幾何学的構造に大きな違いをもたらすためと解釈される。それでは、このような異なるネットワーク形態を好む2種の分子が混合した場合、どのようなネットワーク構造が生まれるであろうか？ そこで今回、我々はプロトン付加メタノール・水混合クラスターカチオン ($H^+(MeOH)_n(H_2O)_m$) の赤外分光を行った。水ベースのクラスターに少数個のメタノールが混入する場合 ($m \gg n$) については、別講演 4B01 にて報告を行う。本講演ではメタノールベースのクラスターに少数個の水を混入させた結果 ($n \gg m$) について報告する。

【実験】メタノール・水・ネオン混合ガスの放電により、プロトン付加混合クラスターを得た。クラスターカチオンは重連式四重極質量分析器の初段でまずサイズ選別され、八重極イオンガイドへと導かれる。イオンガイド中で波長可変赤外光が照射され、振動励起により前期解離したフラグメントクラスターカチオンを2段目の質量分析器で選別して検出した。フラグメントカチオンを観測しながら赤外光の波長を掃引することにより、サイズ選別されたクラスターカチオンの赤外スペクトルを得た。

【結果と考察】水1分子のみを含むプロトン付加メタノール・水混合クラスターカチオン ($H^+(MeOH)_n(H_2O)_1$, $n=3-13$) のOH伸縮振動域赤外スペクトルを図1に示す。3680 cm^{-1} を中心に現れるバンドは自由OH伸縮振動によるものであり、3600 cm^{-1} 以下のブロードな吸収は水素結合OH伸縮振動である。尚、3480 cm^{-1} 付近のスペク

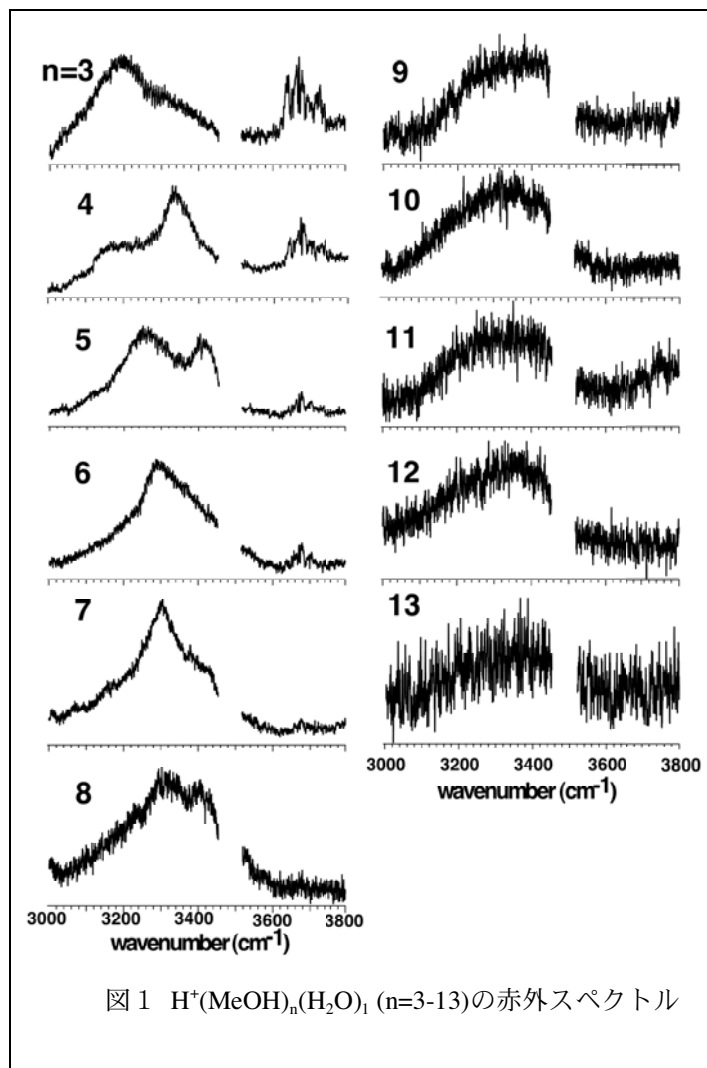


図1 $H^+(MeOH)_n(H_2O)_1$ ($n=3-13$)の赤外スペクトル

トルのギャップは測定に用いた赤外光発生のギャップによるものである。自由OH伸縮振動は $n=7$ (=全分子数 8) でほぼ消滅し、水素結合OH振動は $n=10$ で 3400cm^{-1} 付近を中心とするブロードな単一ピークに収斂する。この二つのスペクトルの特徴は、以前に報告したプロトン付加メタノールクラスター ($\text{H}^+(\text{MeOH})_n$) の特徴によく似ている。しかし、 $\text{H}^+(\text{MeOH})_n$ では $n=7$ で自由OH伸縮振動の消失が起き、この時のクラスターのサイズ (=全分子数) は、混合クラスターのそれとひとつ異なる。これはクラスター中の水分子の役割が必ずしもメタノールとは可換ではないことを意味している。

以前に報告した $\text{H}^+(\text{MeOH})_n$ の構造解析では、水素結合ネットワークの形態を理解するために、水素結合を表す模式的な記号を導入した。同様の記号を用いて混合クラスターの形態を考察する。この記号は図 2 (1) に示すように、白丸が酸素原子を表し、白丸に挟まれた矢印が水素結合を意味する。水素結合における水素供与・授与の関係は矢印の方向で表される。二水素供与 (double donor, DD) となるプロトン付加メタノールサイト (MeOH_2^+ または $\text{H}^+(\text{MeOH})_2$) を中心として広がる水素結合鎖は全分子数 5 で環状の構造を取ると考えられる (図 2 (3))。³ 環状構造を取るとき、 $\text{H}^+(\text{MeOH})_n$ では自由OH基が環中に一つだけ生じたが (double

acceptor, AA サイト)、 $\text{H}^+(\text{MeOH})_n(\text{H}_2\text{O})_1$ ではこの AA サイトに加えて、一つ混入した水分子も自由OH基を持つ。この2つのサイトから伸びる側鎖は自由OH基で終端されるので、 3680cm^{-1} 付近に現れる自由OH振動バンドの起源となる (図 2 (4))。この末端自由OH基が最終的に環に水素結合して、複環構造が形成されるが、それは自由OH振動バンドの消失としてスペクトルに現れる。 $\text{H}^+(\text{MeOH})_n$ においては、環を新たに作る側鎖は1本だけなので、全分子数 7 で二環式構造を作り (図 2 (5))、構造発展が終わるが、 $\text{H}^+(\text{MeOH})_n(\text{H}_2\text{O})_1$ では自由OH基で終端される2つの側鎖が存在するので、最終的な構造は図 2 (6) に示すような三環構造になり、閉じた環構造の完成のためには、 $\text{H}^+(\text{MeOH})_n$ に比べてひとつ大きい全分子数が要求されることが分かる。

【文献】 1. M. Miyazaki *et al.*, *Science* **304**, 1061 (2004). 2. A. Fujii *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **109**, 138 (2005). 3. H.-C. Chang *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **103**, 2941 (1999).

