3B12　$[(CO_2)_n\bullet H_2O]^-$の水和形態　－水和による異性化の促進－

(東大院総合[1]・Yale大[2]) ○村岡 梓[1]，井口佳哉[1]，N. I. Hammer[2]，M. A. Johnson[2]，永田 敬[1]

【序】二酸化炭素 - 水二成分クラスター負イオンについては，これまで主として光電子分光法によって電子構造異性体の研究がなされてきた．図 1 に$[(CO_2)_n\bullet H_2O]^-$ ($n = 2-6$) の光電子スペクトルを示す[1]．$n = 2, 3$ では$C_2O_4^-$イオンコアをもつ電子構造異性体に帰属されるバンド II が優勢であるのに対し，$n = 5, 6$ ではCO_2^-イオンコアをもつ電子構造異性体に由来するバンド I が支配的である．また $n = 4$ では両者の電子構造異性体が共存している事がわかる．一方，二酸化炭素クラスター負イオン$(CO_2)_m^-$の場合には，$m = 6$ で二つの電子構造異性体が共存している．電子構造異性体が共存するサイズを比較すると，$[(CO_2)_n\bullet H_2O]^-$の方が 1 分子少ない(5 分子)．これは水分子が二酸化炭素より強い溶媒和力を持つことに由来すると考えられるが，具体的にどのような水和構造が CO_2^-イオンコアの安定性を促進しているのか，光電子分光法によりその知見を得ることは困難である．そこで本研究では，$[(CO_2)_n\bullet H_2O]^-$ ($n = 2-6$)の赤外光解離スペクトルの測定と *ab initio* 分子軌道計算を行い，$[(CO_2)_n\bullet H_2O]^-$混合系における水和と異性化の関係を明らかにすることを目的とした．

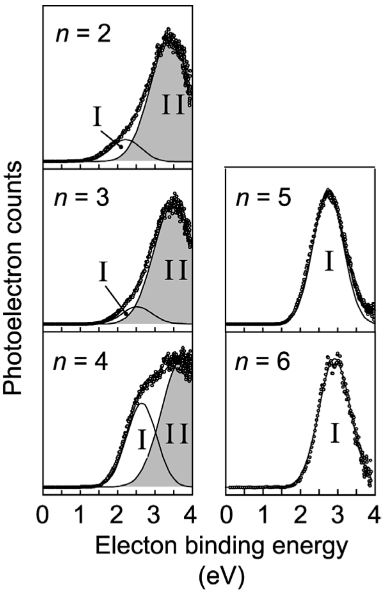

図 1. $[(CO_2)_n\bullet H_2O]^-$ ($n = 2-6$)の光電子スペクトル（文献[1]）．

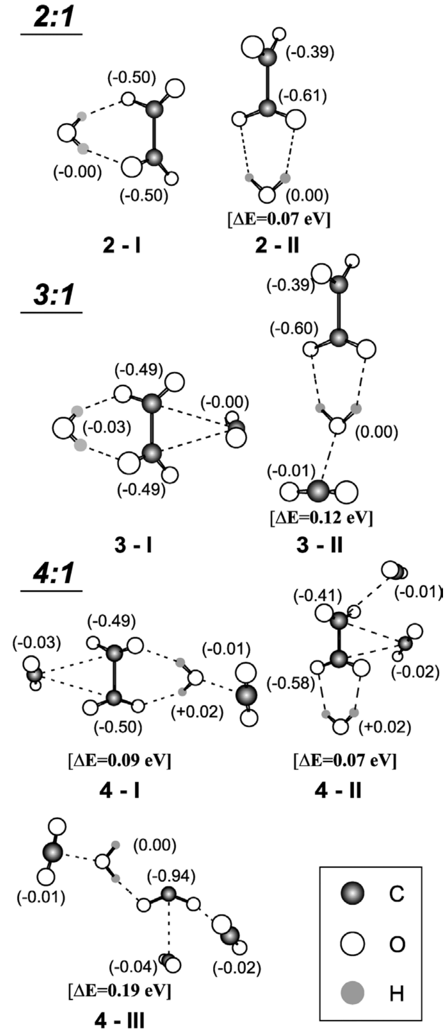

図 2. $[(CO_2)_n\bullet H_2O]^-$ ($n = 2–4$)の構造異性体

【計算】GAUSSIAN98 を用いて$[(CO_2)_n\bullet H_2O]^-$ ($n = 1-4$) の構造最適化を行った．UHF/6-31+G(d) レベルで構造を最適化した後，得られた安定構造を初期構造として MP2/6-311++G(d,p) レベルで安定構造を求めた．安定化エネルギーの計算には CCSD(T)/6-311++G(d,p) レベルの一点計算を用いた(CCSD(T)/6-311++G(d,p)//MP2/6-311++G(d,p))．振動解析におけるスケール因子は 0.9397 とした．また，$n = 4$ の場合のみ基底関数として 6-31+G(d)を用いスケール因子 0.9696 を使用した．

【実験】$[(CO_2)_n\bullet H_2O]^-$ ($n = 2-6$)の赤外光解離スペクトルを 2800–3800 cm^{-1} の領域で測定した．測定には Yale 大のタンデム型の光解離 TOF 質量分析計を用いた．$[(CO_2)_n\bullet H_2O]^-$は電子衝撃イオン化超音速ジェット法によって生成し，パルス赤外光源には Nd:YAG Laser 励起の光パラメトリック発振を用いた．

【結果と考察】構造最適化の結果，$n = 1, 2, 3, 4$ のそれぞれについて，安定構造として 3，8，15 および 17 種類の異性体構造が得られた．その一部を図 2 に示す．図中のΔE は最安定構造とのエネルギー差を，括弧内の数字は Mulliken の電荷分布を示している．計算した全てのサイズについて，CO_2^-イオンコアと $C_2O_4^-$イオンコアを持つ電子構造異性体が得られたが，$n = 2, 3$ では最安定構造が$[C_2O_4^-\bullet H_2O\bullet(CO_2)_{n-2}]$構造を持つのに対し，$n = 4$ では

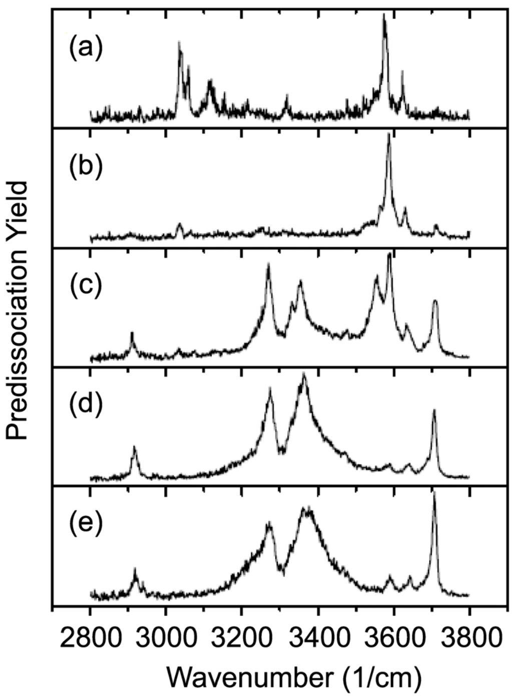

図 3. $[(CO_2)_n•H_2O]^-$ の赤外光解離スペクトル. (a) $n = 2$, (b) 3, (c) 4, (d) 5, (e) 6.

$[CO_2^-•H_2O•(CO_2)_{n-1}]$構造が最安定であるという違いが見られた．この計算結果は，$n = 4$ から CO_2^-イオンコア構造のバンドが明瞭に出現するという光電子スペクトルの結果とよい相関を示している．

図3に今回得られた赤外光解離スペクトルを示す．$n = 2, 3$ のスペクトルは，3570 cm^{-1} 付近にシャープなバンド構造を持つ，形状の似たスペクトルを与える(図 3(a)，(b))．一方，$n = 5, 6$ では 3570 cm^{-1} 付近のバンド構造が消失し，替わって 3270, 3370, 3700 cm^{-1} 付近にバンド構造が現れる（図 3(d), (e)）．$n = 4$ のスペクトルは，$n = 2, 3$ に見られるバンド構造と，$n = 5, 6$ に見られるバンド構造の両者を含んだ形状を示す（図 3(c)）．このようなスペクトル形状のサイズ依存性は, $n = 2, 3$ の構造に含まれる溶媒和構造と, $n = 5, 6$ の構造に含まれる溶媒和構造とが著しく異なっており, $n = 4$ がその構造変化の境界にあることを示唆している．この結果を図 1 に示した光電子スペクトルと比較すると，$n = 2, 3$ の 3570 cm^{-1} 付近のバンドは$[C_2O_4^-•H_2O•(CO_2)_{n-2}]$構造に含まれる溶媒和構造に帰属され，$n = 5, 6$ の 3270, 3370, 3700 cm^{-1} 付近のバンドは$[CO_2^-•H_2O•(CO_2)_{n-1}]$構造に含まれる溶媒和構造に帰属することができる．

以前我々が報告したように，$n = 2, 3$ の赤外光解離スペクトルの 3570 cm^{-1} 付近に観測されるバンド構造は, 主に$[C_2O_4^-•H_2O•(CO_2)_{n-2}]$構造を持つ異性体 **2-I**, **2-II** および **3-I**, **3-II** に帰属される[2]. これらの帰属を考慮すると，$n = 4$ で観測された 3570 cm^{-1} 付近のバンド構造は，$n = 2, 3$ の場合と同様に，異性体 **4-I**，**4-II** に帰属できる．一方，*ab initio* 計算による振動構造と実測スペクトルのバンド位置を比較することにより，3270, 3370 cm^{-1} の振動バンドを，異性体 **4-III** の水素結合した OH の伸縮振動および水分子の変角振動の倍音と帰属した．異性体 **4-III** では，水分子の片側の OH のみがイオンコアに水素結合し，その伸縮振動の振動数は環状構造（異性体 **4-I**，**4-II**）に比べ著しく低波数側へシフトしている．3700 cm^{-1} 付近のバンドは分子間結合に関与していない OH 基の伸縮振動，あるいは溶媒 CO_2 分子の結合音と帰属できる[3]．$n = 5, 6$ については，$n = 4$ の赤外スペクトルとの類似性から，異性体 **4-III** 中の CO_2^-イオンコア− 水分子という部分構造をクラスター中に含んでいると考えられる．

以上の結果から，$[(CO_2)_n•H_2O]^-$において電子構造異性体が共存するサイズが，$(CO_2)_n^-$に較べてひとつ小さいという事実に，水分子がどのように関与しているかについて，以下の様にまとめることができる．構成分子数の少ない $n = 2, 3$ では，負電荷を 2 分子に非局在させて $C_2O_4^-$を形成することによりクラスターが安定化し, 水分子の二つの OH 基が $C_2O_4^-$イオンコアと水素結合して, 多くのサイトが溶媒和されるように働いている（異性体 **2-I**，**2-II** および **3-I**，**3-II**）．一方，構成分子数の多い $n = 5, 6$ では, CO_2^-イオンコアに負電荷を局在させることで溶媒和エネルギーを稼ぎ, 水分子の 2 つの OH 基とイオンコアとが水素結合するのではなく，一方の OH 基のみをイオンコアに溶媒和させることで，CO_2^-イオンコアを安定化している．このような 1 つの OH 基のみの水素結合が CO_2^-イオンコアを安定化するという描像は， OH 基を 1 つしか持たないメタノールと CO_2 の二成分クラスター負イオン$[(CO_2)_n•CH_3OH]^-$においても CO_2^-イオンコアが安定となるサイズが$(CO_2)_n^-$に較べて 3 分子小さくなる事と矛盾しない[1].

[1] T. Tsukuda et al., *J. Chem. Phys.* **110**, 7846 (1999). [2] A. Muraoka et al., *J. Chem. Phys.* **112**, 094303 (2005). [3] J. -W. Shin et al., *J. Phys. Chem. A* **109**, 3146 (2005).