

4B01

プロトン付加水-メタノール混合クラスターにおける水素結合ネットワークの赤外分光研究

(東北大 院理) ○須原健一郎、藤井朱鳥、水瀬賢太、三上直彦

【序】

以前我々のグループは、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、 $n=7-8$ 以下のサイズで鎖状構造、 $n=7-8$ 以上のサイズでは網状構造、さらに $n=21$ 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。この籠状構造はガスハイドレート形成の1基本ユニットと見なすことが出来、他分子の混入による構造変化は非常に興味を持たれる。凝集相中のガスハイドレート形成においては、メタノールがハイドレート生成を阻害することがよく知られている。しかし、その阻害メカニズムは良く知られていない。そこで今回、この水のみから成るクラスターカチオンにメタノール分子を加えていくことで、ミクロの籠状構造形成にどのような変化が生じるかを観測した。これまでに、Castleman Jr.らのマスペクトルによる研究では水をメタノールで置換していくと、メタノール分子数が9以上で籠状構造が壊れることを推測している[2]。本研究では、超音速ジェット中でプロトン付加水-メタノール混合クラスターを生成し、その水素結合構造を赤外分光により調べた。本講演では特に水ベースのクラスターに少数個のメタノール分子が混入する場合に注目する。

【実験】

プロトン付加水-メタノール混合クラスター、 $H^+(H_2O)_n(MeOH)_m$ ($n=6-26$, $m=0-4$)、について $3\ \mu\text{m}$ 領域の赤外スペクトルを観測した。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。目的サイズのクラスターを初段の四重極質量分析器で選別し、イオンガイド中に導く。そこに赤外光を入射してその波長を掃引すると、波長がクラスターの振動準位に一致した時に振動励起に伴ってクラスター解離が起こる。生じるフラグメントイオンを二段目の質量分析器によって選別して検出する。フラグメントをモニターしながら赤外光の波長を掃引することで、サイズ選択したクラスターイオンの赤外スペクトルを観測した。

【結果と考察】

水素結合 OH 伸縮振動領域 ($3600\ \text{cm}^{-1}$ 以下) は著しくブロードで、有用な情報が得られなかったので、自由 OH 伸縮振動に着目した。 $m=2$ の場合のスペクトルを図1に示す。 $3715\ \text{cm}^{-1}$ に見られるバンドは鎖状の水素結合構造を作る二配位の水分子の自由 OH 伸縮振動、 $3695\ \text{cm}^{-1}$ のバンドを水素結合鎖の交点となる三配位の水分子の自由 OH 伸縮振動によるものと帰属した。ここで、2配位のは水素原子を1個ずつ供与、受容しているので AD(accepter-donor)、3配位のは水素原子2個を受容、1個を供与しているので AAD と表す。AD、AAD 環境にある水分子の模式図を図2に示した。メタノール分子2個が混在している系では $n=19$ で AD のピークが大きく減少している。3配位の水分子のみからなるクラスターの可能な幾何構造は3次元の籠状構造であり、このサイズでの AD ピークの減少は籠状水素結合構造の形成を意味する。少量のメタノールを混合させた水クラスターについて、AD 環境と AAD 環境のバンドの強度比の値を図3に示した。総分子数 ($=n+m$) 21 での値を注目すると、いずれのクラスターもここで比の値が大きく減少し、このサイズにおける籠状構造の完成を示している。よって、水素結合ネットワークによる籠状構造の形成において、少数のメタノール分子は水と同様の働きをすることが分かった。

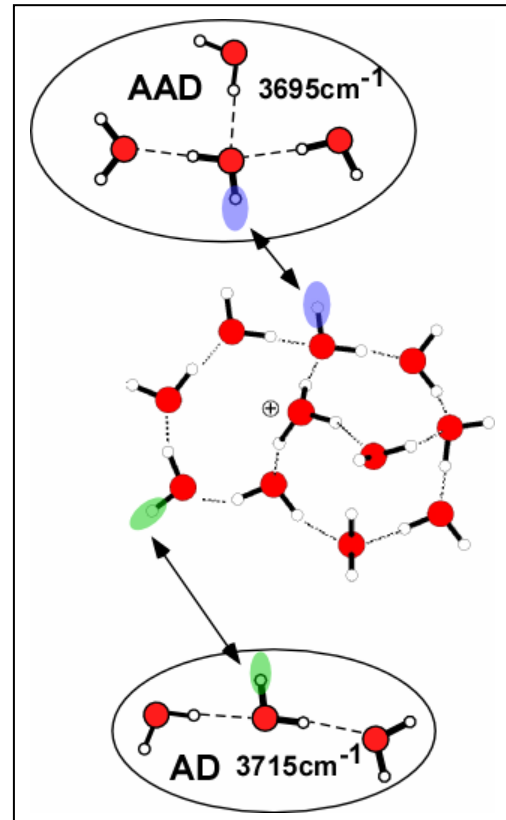
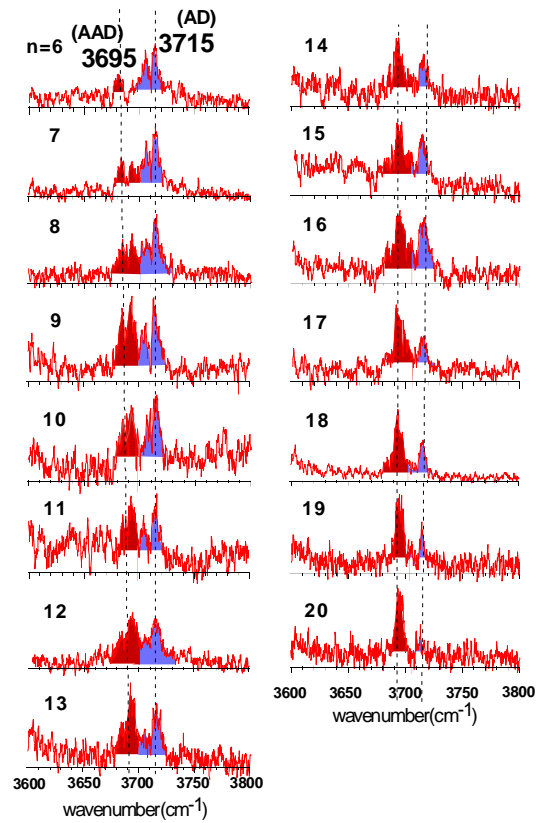


図1 $[H^+(H_2O)_n(MeOH)_2]$ ($n=6-20$)の赤外スペクトル

図2 AAD、AD 配位環境水分子の模式図

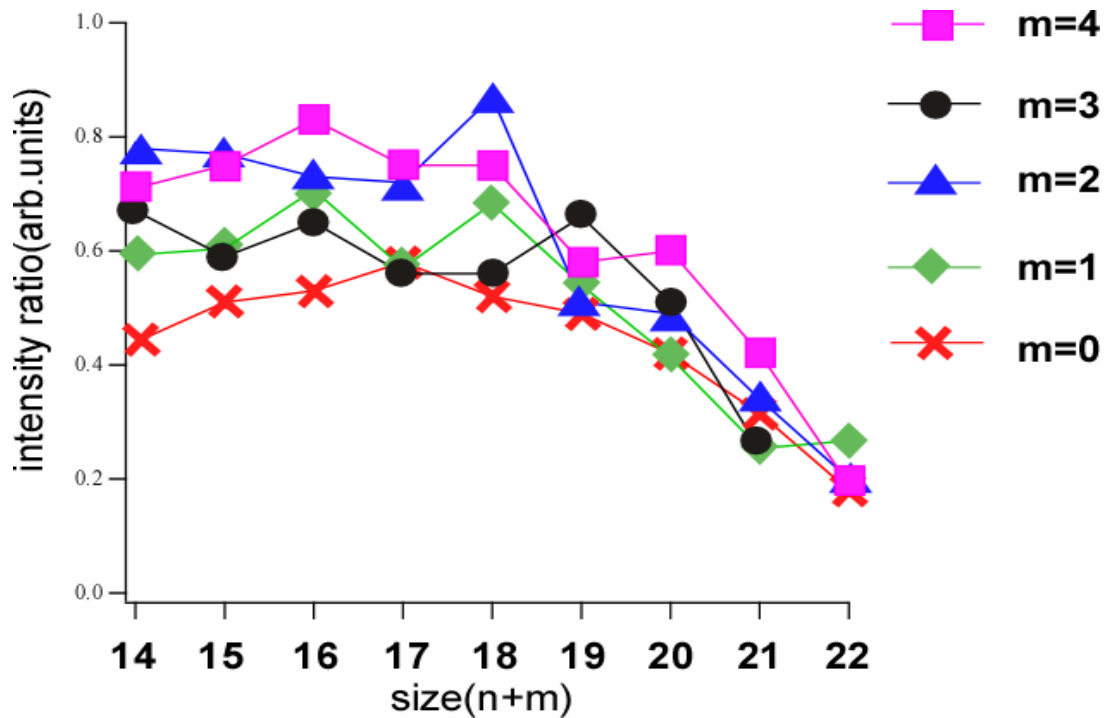


図3 $H^+(H_2O)_n(MeOH)_m$ におけるAD環境とAAD環境のバンド強度の比

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

[2] Z. Shi, S. Wei, J. V. Ford and A. W. Castleman, Jr. Chem. Phys. Lett, 200, 142-146, 1992