

2P025

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構造

(東北大 院理*, Nanyang Technological University**)

須原健一郎*、藤井朱鳥*、三上直彦*、Kuo Jer-Lai**

[序]

凝集相において、水とメタノールは任意の比でよく混ざることが知られている。しかしながら、気相中における水-メタノール混合クラスターの質量分析や、中性子回折、蛍光 X 線などによるメタノール水溶液の研究から、混合の様子は分子レベルでは不完全であることが示唆されている。これまで我々のグループは大サイズクラスターの赤外分光を通じて、水分子とメタノール分子はその異なる配位数に起因して全く異なる水素結合ネットワークを形成することを報告した[1]。そこで今回、プロトン付加水-メタノール混合クラスターに着目し、異なるネットワーク形態を好む分子同士のネットワーク構造形成における互換性を調べた。これまでに小さなサイズの混合クラスター $\text{H}^+(\text{MeOH})_m(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n+m=4$) に関しては、Chang らによって MeOH_2^+ と H_3O^+ のイオンコアの共存が確認されている[2]。そこで本研究では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大サイズクラスターに着目し、その水素結合構造を赤外分光で明らかにした。また、様々な混合クラスターについて量子化学計算を行い、その安定構造や相対的なエネルギーから水-メタノール間の微視的な互換性を調べた。

[実験]

プロトン付加水-メタノール混合クラスター、 $\text{H}^+(\text{MeOH})_m(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=6-26$, $m=0-4$)、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うクラスターの解離が起こる。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。また、水-メタノール混合クラスターの基本型として中性 $(\text{MeOH})_m(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n+m=8$) について DFT 計算(B3LYP/6-31+G*)を行い、様々な異性体構造のポテンシャルエネルギーと零点エネルギーを求めた。同様に $\text{H}^+(\text{MeOH})_1(\text{H}_2\text{O})_{20}$ についても構造最適化計算を行った。

[結果と考察]

$m=2$ の場合の赤外スペクトルを図 1 に示す。 $3715\ \text{cm}^{-1}$ に見られるバンドは二配位の水分子、 $3695\ \text{cm}^{-1}$ のバンドは三配位の水分子の自由 OH 伸縮振動によるものと帰属される。ここで、2 配位のは水素原子を 1 個ずつ供与、受容しているため AD(accepter-donor)、3 配位のは水素原子 2 個を受容、1 個を供与しているため AAD と表す。メタノール 2 分子が混在している系では $n = 19$ 、総分子数 ($=n+m$) 21 で AD 分子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 AAD ピークが支配的になることは籠状水素結合構造の形成を意味する。少数個のメタノール分子を混合させた水クラスターについて、AD と AAD のバンドの強度比の値を図 2 に示した。magic number である総分子数 ($=n+m$) 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。このことから、4 分子までのメタノールの混入にもかかわらず同じ水素結合ネットワーク構造が形成することが分かる。また、中性 $(\text{H}_2\text{O})_8$ の 14 個の配向異性体それぞれで全ての AAD 配位の水分子をメタノール分子で置換することでえられる 14 個の $(\text{MeOH})_4(\text{H}_2\text{O})_4$ のエネルギーを DFT 計算で求めた。相対エ

エネルギーの配向依存性は水クラスターと混合クラスターではほぼ同一であった[図 3]。これは、このサイズでの水分子とメタノール分子がネットワーク形成に関して互換性を持つことを表している。さらに、 $H^+(MeOH)_1(H_2O)_{20}$ の構造について DFT 計算を行ったところ、プロトンはメタノール分子ではなく水分子側に局在化しており、籠状構造の中心よりも表面にプロトン付加した水分子が存在したほうが安定であることが分かった[図 4]。

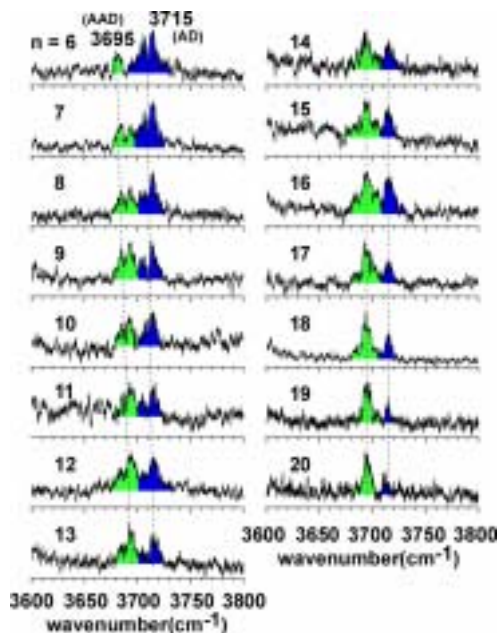


図 1 $[H^+(MeOH)_2(H_2O)_n]$ (n=6-20) の赤外スペクトル

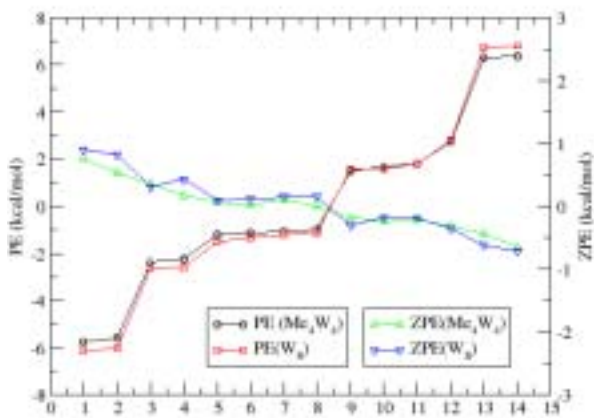


図 3 $(H_2O)_8$ の安定配向異性体とそれに対応する $(MeOH)_4(H_2O)_4$ の相対ポテンシャルエネルギー (PE) と零点振動エネルギー (ZPE) X 軸の番号 (1-14) は、最も低い PE の異性体構造を 1 として、低エネルギー順に異性体の番号を表している

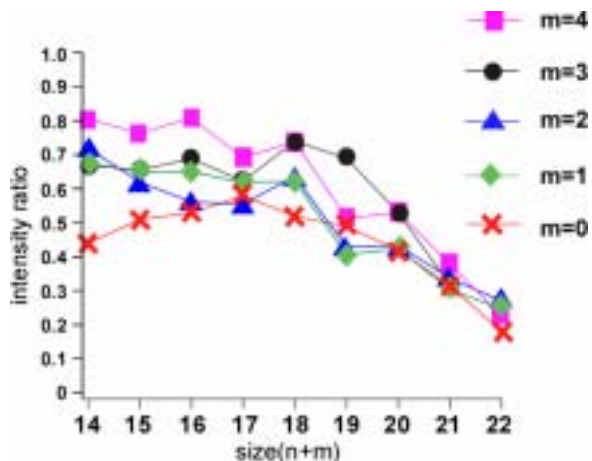


図 2 $H^+(MeOH)_m(H_2O)_n$ における AD 環境と AAD 環境のバンド強度の比

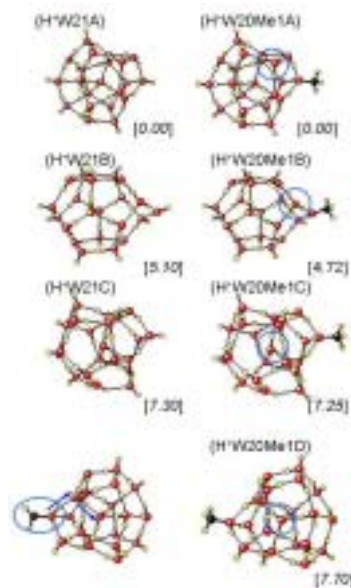


図 4 $H^+(H_2O)_{21}$ (左列), $H^+(MeOH)(H_2O)_{20}$ (右列) の安定構造異性体、青丸は余剰プロトンを、[] 中は相対的ポテンシャルエネルギーを表す

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

Fujii, A.; Enomoto, S.; Miyazaki, M.; Mikami, N. J. Phys. Chem. A, 109, 138, 2005.

[2] Wu, C. -C.; Chaudhuri, C.; Jiang, J. C.; Lee, Y. T.; Chang, H. -C. J. Phys. Chem. A, 108, 2859, 2004.