

# はじめに

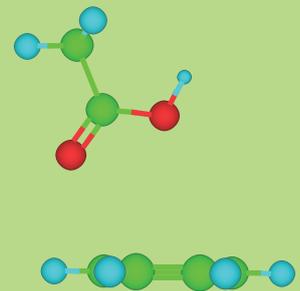
## ■ 酢酸を含むクラスター

カルボニル基が分子間結合に大きく寄与

## ■ ベンゼン・酢酸ダイマーイオン

Kosugi, Inokuchi, and Nishi, *J. Chem. Phys.* **114**, 4805 (2001)

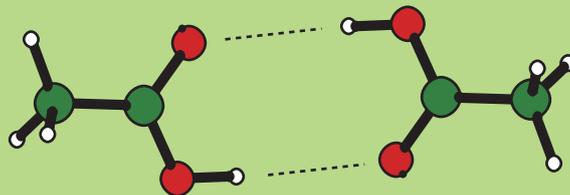
カルボニル基の非結合性電子軌道が  
ベンゼンイオンサイトへと非局在化  
大きな安定化エネルギーを生じる



## ■ 気相酢酸ダイマー

Derissen, *J. Mol. Struct.* **7**, 67(1971)

カルボニル基と水酸基により、非常に安定な  
環状ダイマーを形成

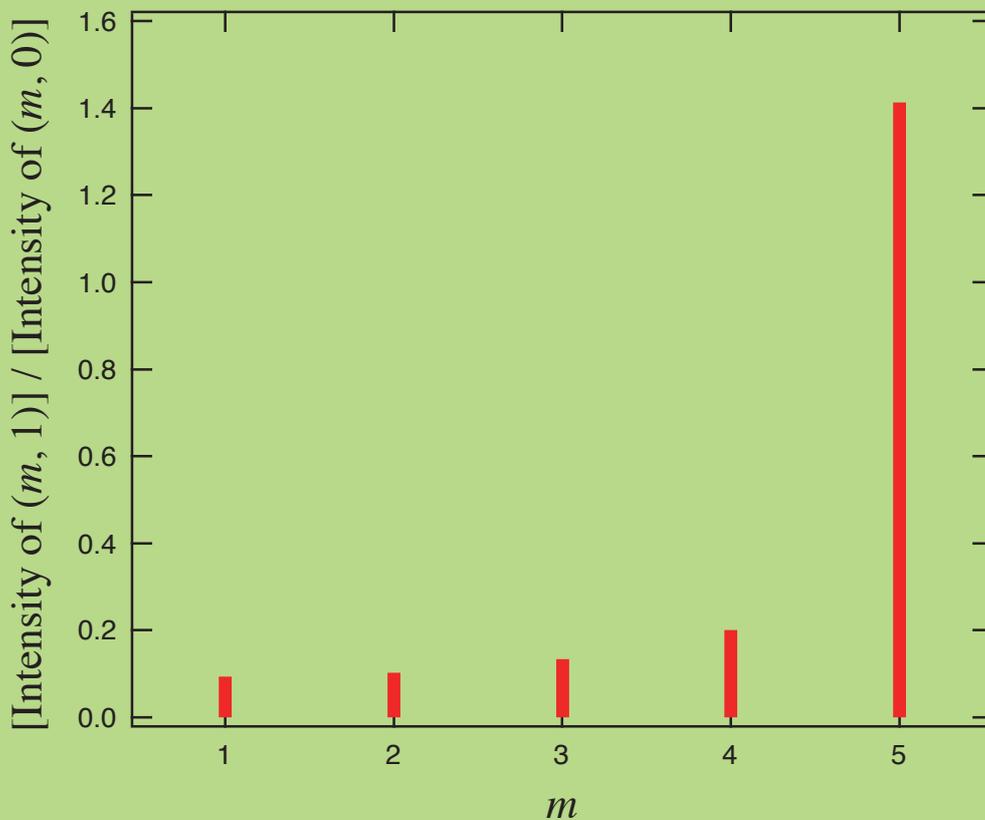
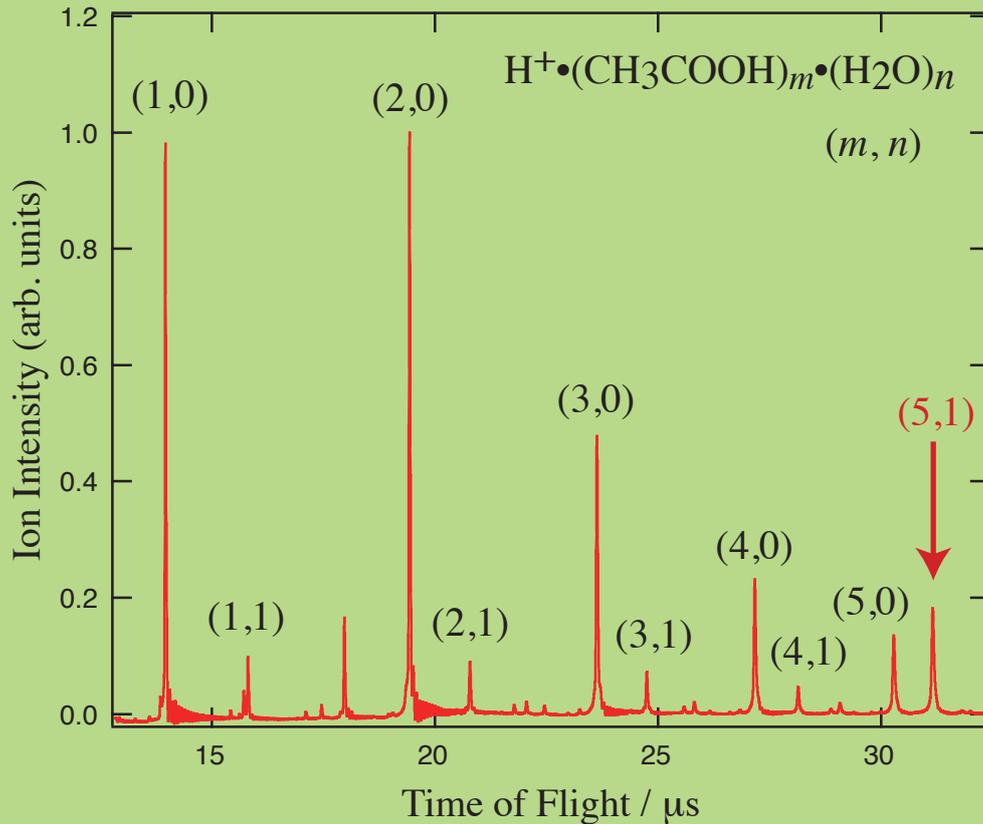


プロトン付加した酢酸クラスターおよび  
酢酸・水クラスターではどうか？

振動スペクトルの観測によりその構造が  
明らかとなるはず

# マススペクトル

Acetic acid/He 電子衝撃イオン化

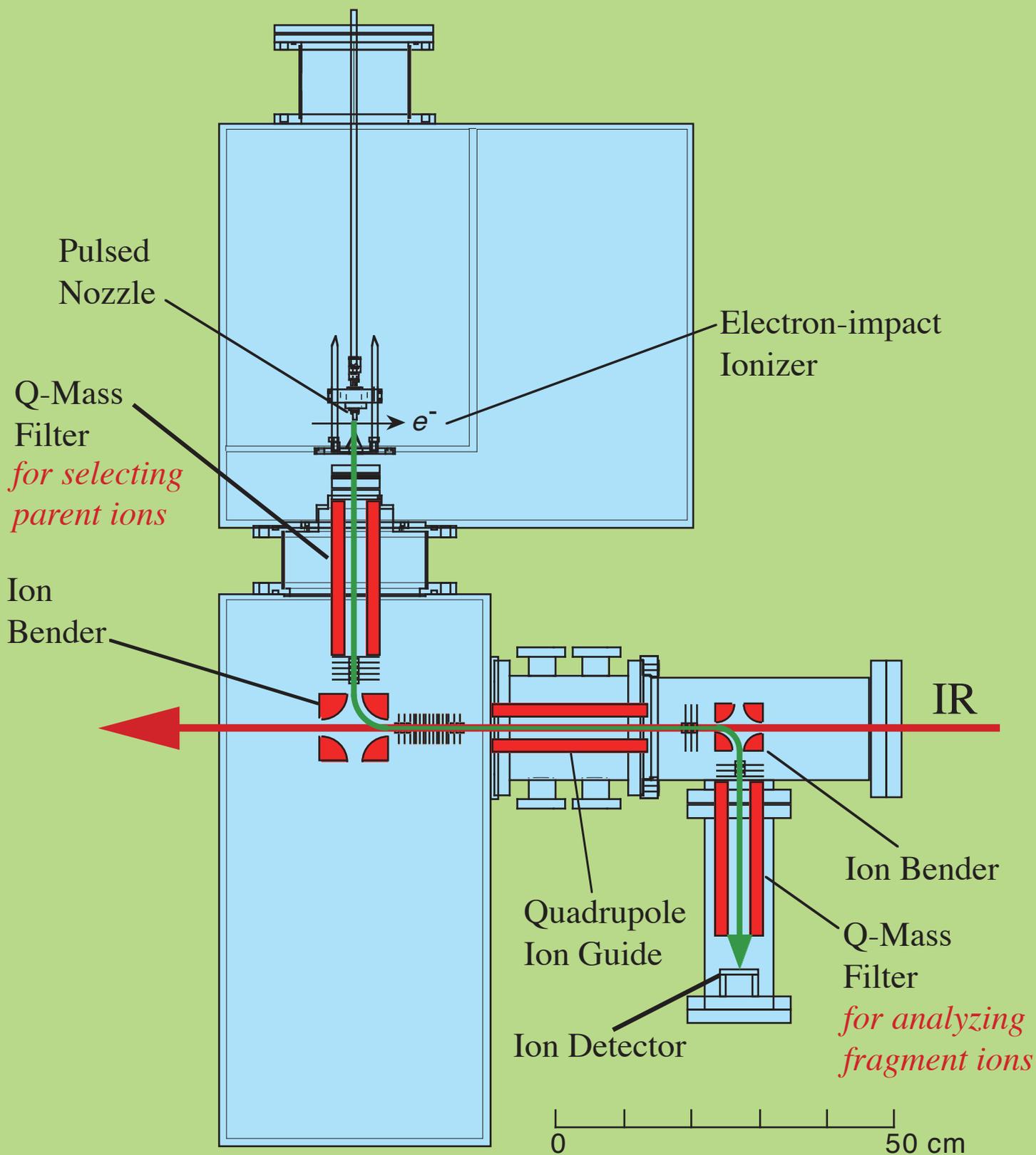


マジックナンバーとなっている

他のクラスターと異なる非常に安定な構造を持つ可能性  
振動スペクトル観測により明らかとなるはず

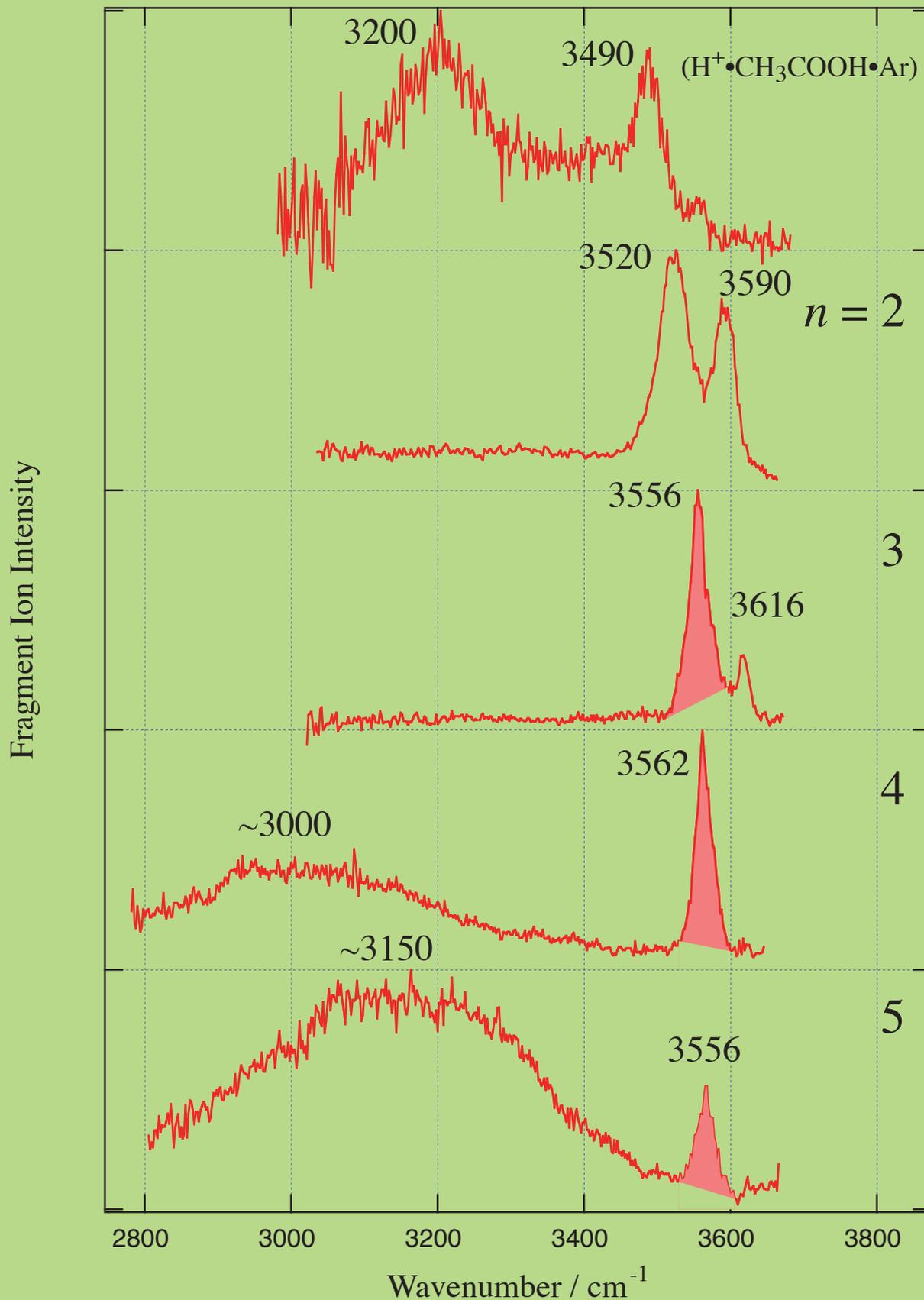
# 実験装置図

We used a tandem mass spectrometer with a quadrupole ion guide.



Photodissociation spectra of the parent ions are obtained by plotting the yields of the fragment ions against the wavenumbers of the IR laser.

# $H^+ \cdot (CH_3COOH)_n$ 光解離スペクトル



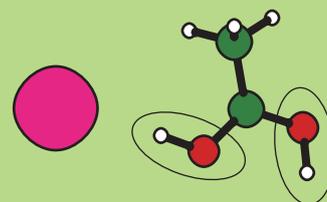
# $H^+ \cdot (CH_3COOH)_n$ スペクトル帰属と構造



メッセンジャー法により $H^+ \cdot CH_3COOH$ のスペクトル観測を試みる  
Ar原子は(OH伸縮振動に関して) Spectatorになっていない

$3490\text{ cm}^{-1}$  free OH

$3200\text{ cm}^{-1}$  hydrogen-bonded OH



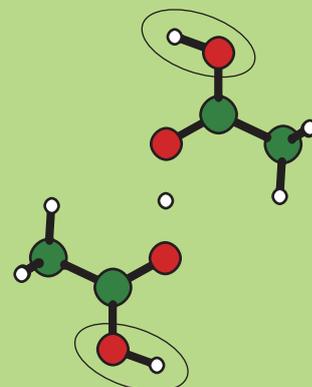
B3LYP/6-31G(d,p)

$n = 2$

$3590\text{ cm}^{-1}$  Symmetric OH stretching

$3520\text{ cm}^{-1}$  Asymmetric OH stretching

2つのカルボニル基がプロトンを介して  
結合した形



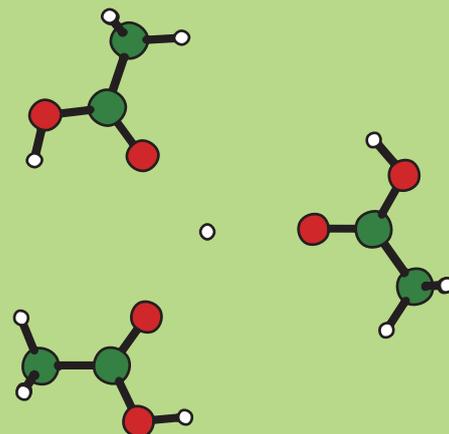
B3LYP/6-31G(d,p)

$n = 3$

$3556\text{ cm}^{-1}$  free OH

hydrogen-bonded OHは観測されず

3つのカルボニル基がプロトンに配位  
OH基はフリーのまま



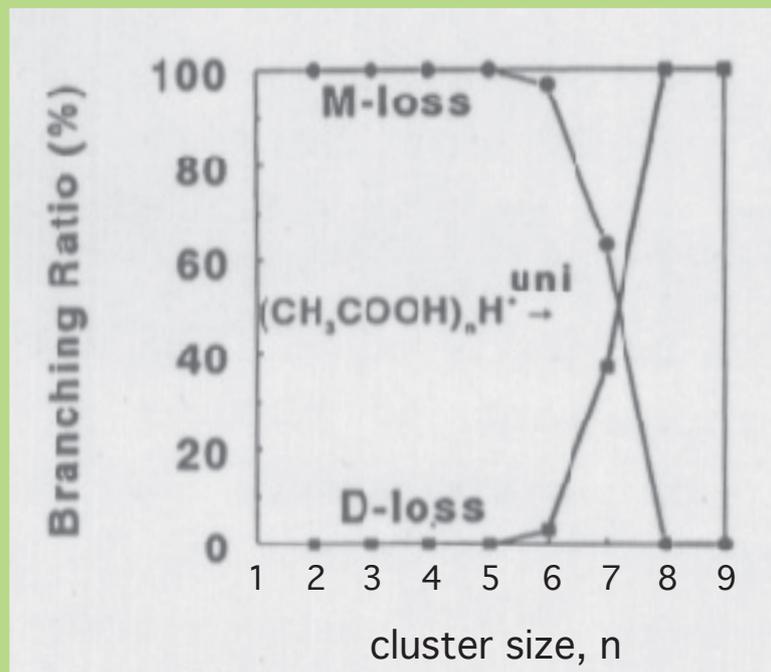
$n = 4, 5$

free OH stretching を $3560\text{ cm}^{-1}$ 付近に観測

$2800\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ にhydrogen-bonded OHを観測

第一配位圏の酢酸のOH基に配位した構造か

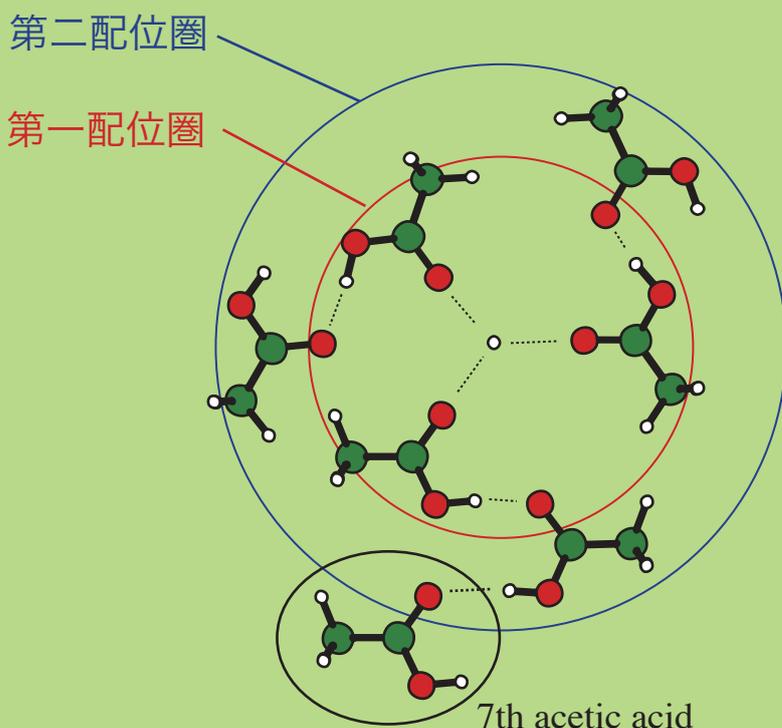
# $H^+ \cdot (CH_3COOH)_n$ 蒸発過程について



Lifshitz and Feng (1995)

Branching ratios (%) of unimolecular evaporations for monomer (M) loss and dimer (D) loss from proton-bound acetic acid clusters as a function of cluster size

$n = 7$ よりダイマーの蒸発する確率が急激に上昇



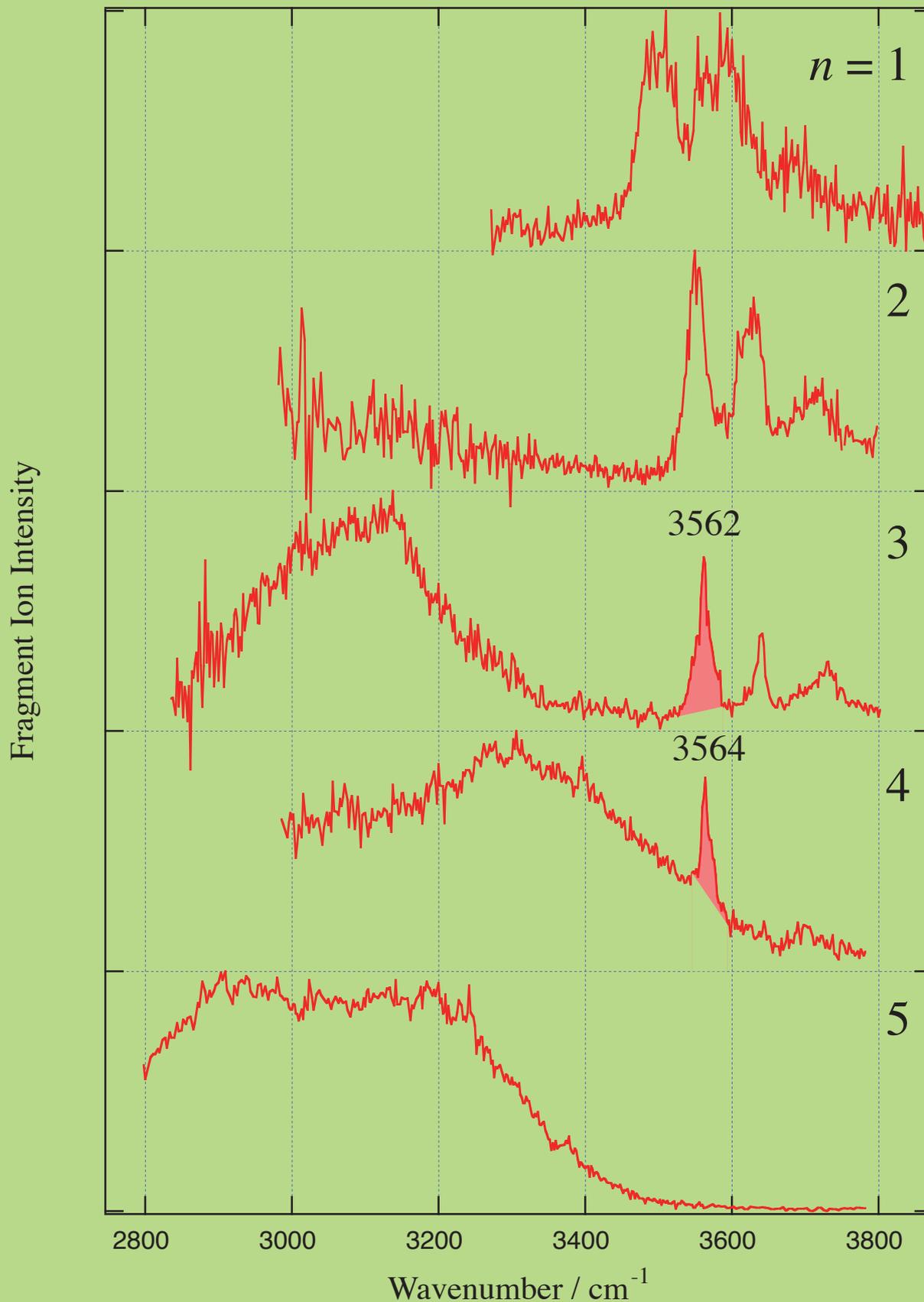
6量体以下のクラスターでdimer lossが発生するためには  
第二配位圏までの分子間結合を二つ  
(または第一配位圏の結合を一つ)  
切断しなくてはならない

7量体以上のクラスターでは  
第二配位圏までの分子間結合を一つだけ  
切断すれば十分

上記の実験結果と矛盾しない

振動スペクトルの結果から予想される  
7量体の構造

# $H^+ \cdot (CH_3COOH)_n \cdot H_2O$ 光解離スペクトル

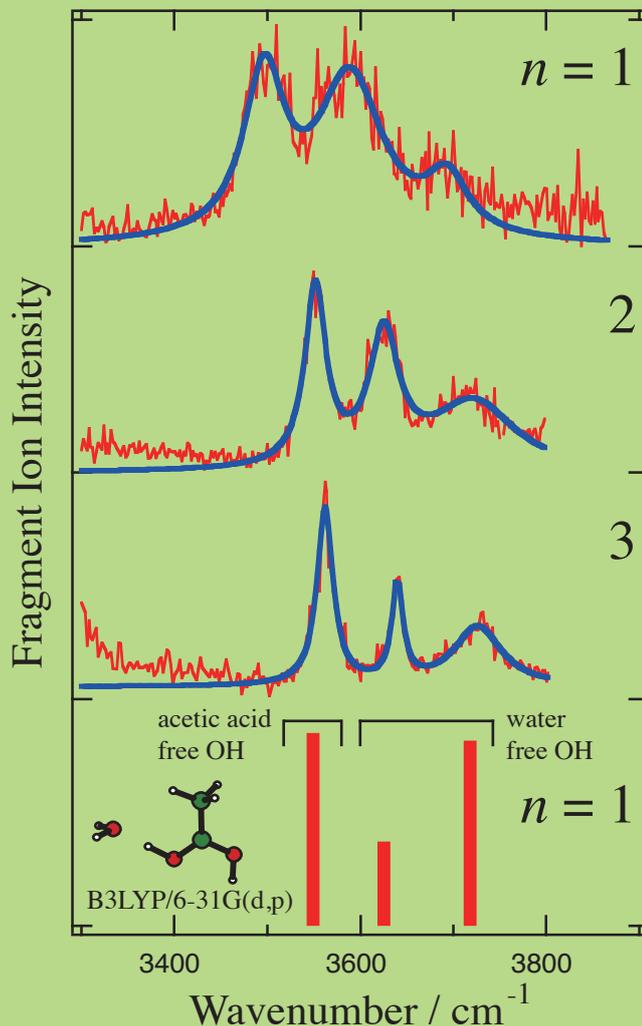
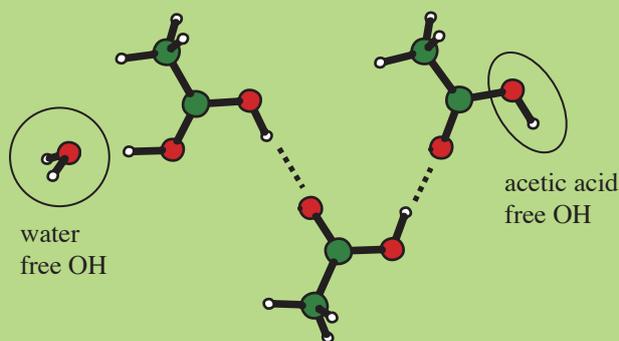


# $H^+ \cdot (CH_3COOH)_n \cdot H_2O$ スペクトル帰属と構造

$n = 1-3$

3400–3800  $cm^{-1}$  のバンド形状が類似

$n=1$  の構造から酢酸が鎖状にのび、一方の末端は水のOH、もう一方は酢酸のOHとなった構造



$n = 4$

酢酸のfree OHを観測  
水のfree OHは観測されず

酢酸の鎖が水のOHの方まで  
回り込んできている構造か

$n = 5$

酢酸のfree OH も観測されない!  
酢酸のすべてのOH基が分子間結合に関与している

$H_3O^+$  を5つの酢酸分子が互いに水素結合しながら  
取り囲んだ、 **環状構造** をとっている

# 酢酸・水二成分系クラスターの イオンコアについて

## ■ Proton affinity

CH <sub>3</sub> COOH	187 kcal/mol	(実験値)
H <sub>2</sub> O	165 kcal/mol	

酢酸の方が22 kcal/molも大

## ■ $n = 1-3$

水のfree OHが観測されている  
プロトンは酢酸側に付加

イオンコアは **CH<sub>3</sub>COOH<sub>2</sub><sup>+</sup>**

Proton affinityからの予想と一致

## ■ $n = 4$

実験からはプロトンの位置は不明

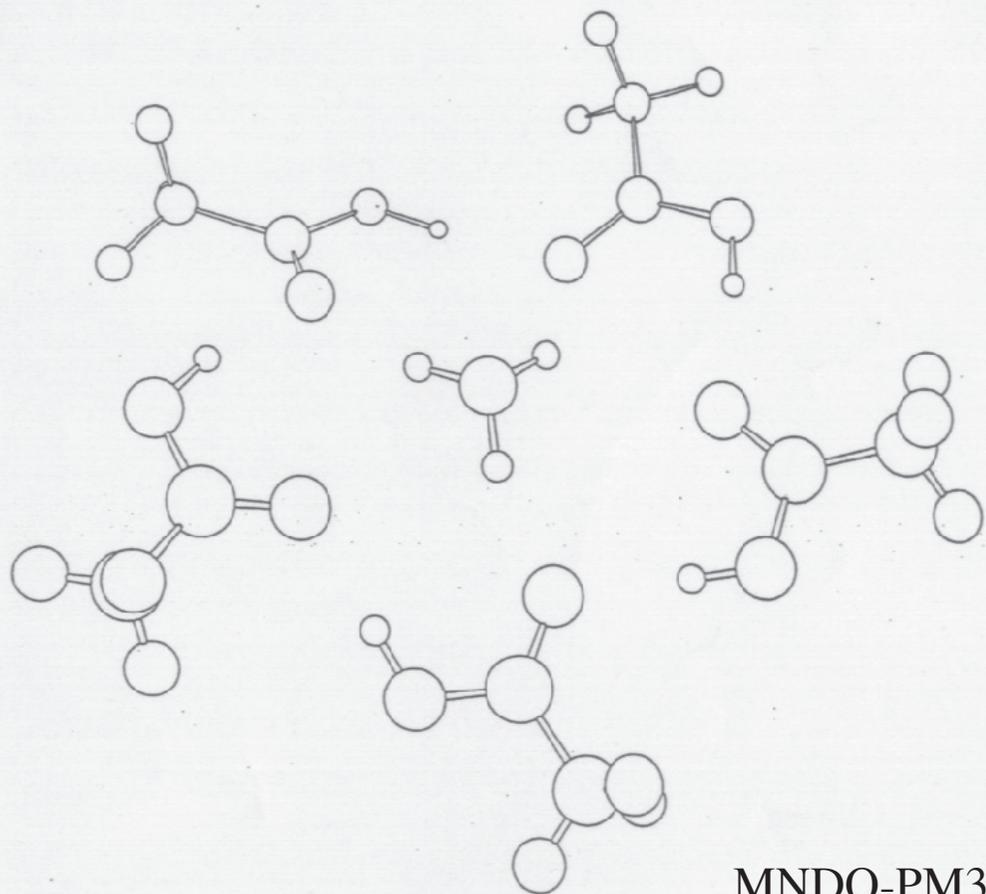
## ■ $n = 5$

実験、理論より酢酸の環状構造を示唆

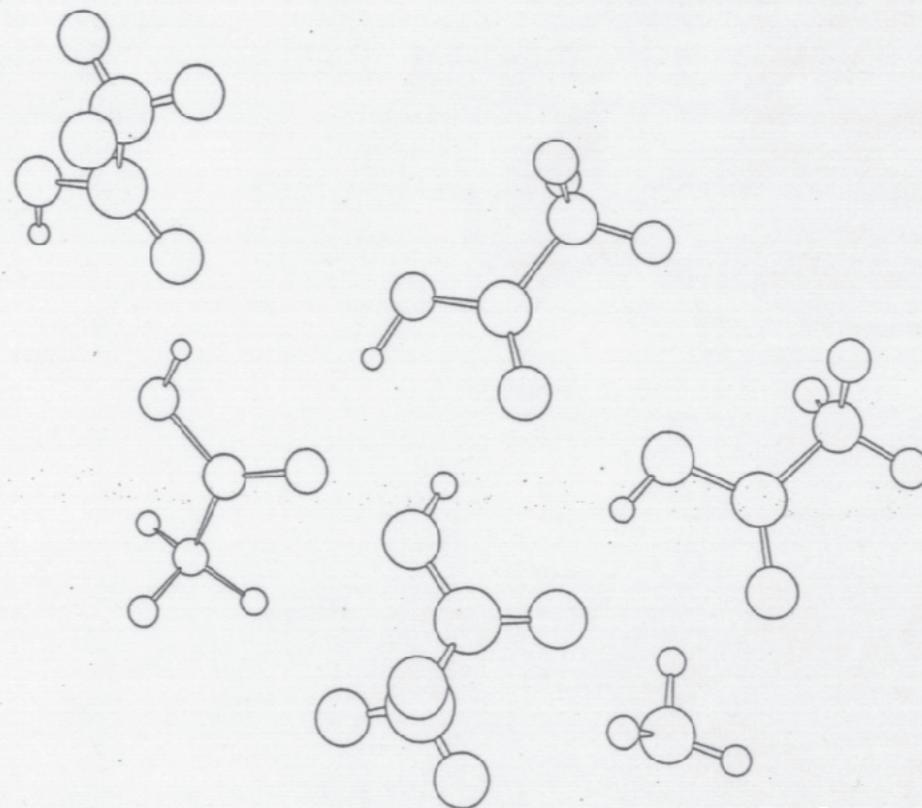
イオンコアは **H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>**

二成分クラスターでは本来不安定な形である**H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>**イオンコアを  
酢酸5分子が環状に取り囲むことにより安定化させている

# $\text{H}^+ \cdot (\text{CH}_3\text{COOH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の幾何構造



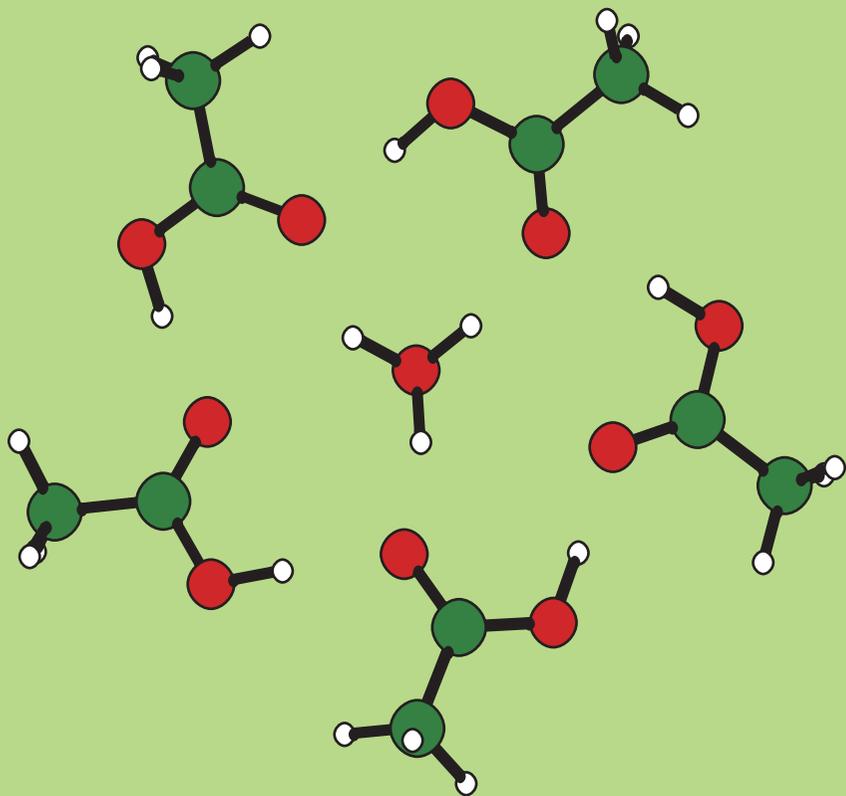
環状構造



鎖状構造

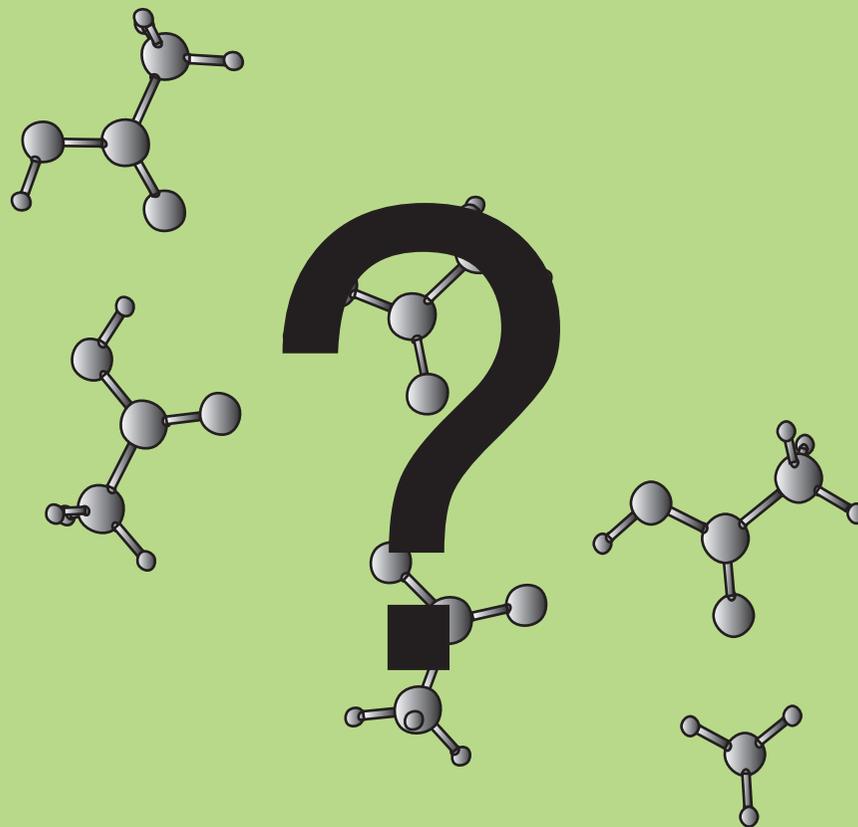
M. Tsuchiya et al., J. Mass Spectrom. Soc. Jpn. **46**, 483 (1998)

環状、鎖状構造が存在し、環状構造が最安定となっている



B3LYP/6-31G(d,p)

環状構造



鎖状構造

ab initioで計算を行うと、環状構造は安定構造として存在するが、 $\text{H}_3\text{O}^+$ に酢酸鎖が結合したような鎖状構造は出現しない。

鎖状構造の場合、プロトンは酢酸側に配位する

# まとめ

■ プロトン付加した酢酸および酢酸・水クラスターの赤外光解離スペクトルを観測

■  $\text{H}^+ \cdot (\text{CH}_3\text{COOH})_n$

$n = 3$

カルボニル基がプロトンに配位  
OH基はフリーのまま  
 $n = 3$ で第一配位圏が閉じる

$n = 4, 5$

第一配位圏の酢酸にさらに配位

■  $\text{H}^+ \cdot (\text{CH}_3\text{COOH})_n \cdot \text{H}_2\text{O}$

$n = 1-4$

鎖状構造 末端に水分子

$n = 5$

$\text{H}_3\text{O}^+$ を5つの酢酸分子が取り囲み、かつ  
酢酸同士が水素結合した

環状構造

をもつ

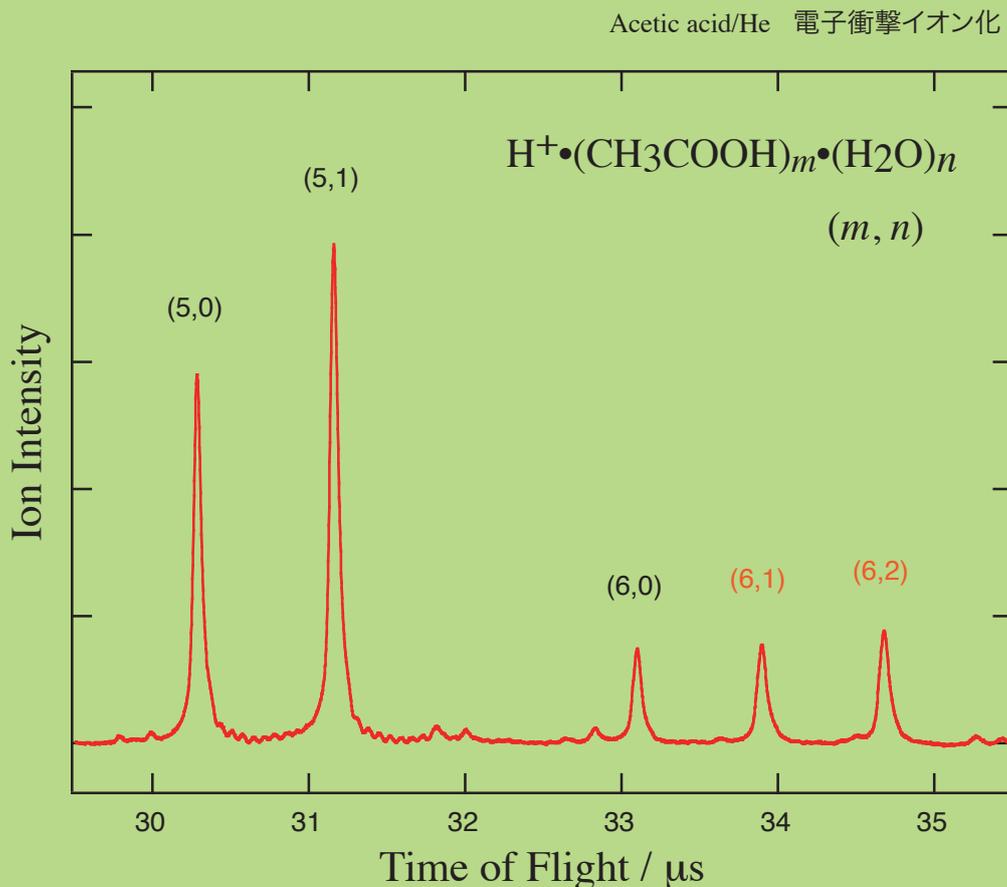
# これから

- 6量体になると水が2個入ったクラスターイオンが強くなる

酢酸が6分子になると、その環状構造によって $\text{H}_5\text{O}_2^+$ を安定に抱え込む事ができる様になるのかもしれない

より大きなサイズまで検証することで

酢酸水溶液におけるプロトンの安定性を議論できる可能性もある



- クラスタ生成に対する置換基効果がどう出るか  
R-COOHがクラスターイオンを形成した場合、今回示した構造だとR-依存は出にくいと予想されるが本当にそうか

Rの種類によっては $\text{H}^+\cdot(\text{R-COOH})_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ のマジックナンバーが出現しないという研究例もある

篠原、長嶋、鷲田、西、分子構造総合討論会(阪大)、4A09 (1986)

R = H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{CF}_3$ 等で順次研究を進行中