

[(CO₂)_n(CH₃OH)_m]⁻におけるイオン芯とメタノール分子の配位形態

(東大院総合, 広大院理*) ○村岡 梓, 井口佳哉*, 永田 敬

【序】 二酸化炭素とメタノールから成る混合クラスター負イオン[(CO₂)_n(CH₃OH)_m]⁻では, $(n, m) = (2, 1)$ においてのみ, CO₂⁻をイオン芯とする [CO₂⁻•(CO₂)_{n-1}(CH₃OH)_m] と C₂O₄⁻をイオン芯とする [C₂O₄⁻•(CO₂)_{n-2}(CH₃OH)_m] の2つの電子構造異性体が共存する[1, 2]. それ以外の組成では, 全てのクラスター負イオンが[CO₂⁻•(CO₂)_{n-1}(CH₃OH)_m]構造をとる. 本研究では, [(CO₂)_n(CH₃OH)_m]⁻ ($n = 1-4, m = 1-2$)の赤外光解離スペクトルを測定し, *ab initio* 計算による構造推定と振動解析を行った. 実測のスペクトルと構造最適化で得られた複数の異性体の安定化エネルギー・振動構造を比較し, [(CO₂)_n(CH₃OH)_m]⁻の溶媒和構造とイオン芯の安定化メカニズムを明らかにした.

【実験】 波数領域 2700–3700 cm⁻¹ で[(CO₂)_n(CH₃OH)_m]⁻ ($n = 1-4, m = 1-2$)の赤外光解離スペクトルを測定した. よどみ圧 1–2×10⁵ Pa で CO₂ と CH₃OH の混合ガスをパルスノズルより真空中に噴出し, ノズル直下 ≈ 10 mm で電子衝撃によりクラスター負イオンを生成した. 生成した[(CO₂)_n(CH₃OH)_m]⁻を四重極質量分析計でサイズ選別し, イオンペンダーで 90 度偏向した後にイオンガイドに導入し, 赤外レーザーパルス照射した. 赤外光解離によるフラグメントイオンを第2の四重極質量分析計で選別し, セラトロンで検出した. 光源には Nd:YAG レーザー励起の光パラメトリック発振を用い, フラグメントイオンの強度を励起波数の関数として測定することにより, 赤外光解離スペクトルを得た.

【計算】 GAUSSIAN98 を用いて[(CO₂)_n(CH₃OH)₁]⁻ ($n = 1-3$), [(CO₂)_n(CH₃OH)₂]⁻ ($n = 1, 2$)の安定構造を推定した. UHF/6-31+G(d) レベルで構造を最適化し, 得られた安定構造を初期構造として MP2/6-311++G(d,p)レベルで構造最適化・振動解析を繰り返した. 振動解析の結果と実測の赤外スペクトルを比較する際は, 振動数のスケール因子を 0.9404 とした. また各構造の安定化エネルギーは, CCSD(T)/6-31+G(d)/MP2/6-31+G(d)レベルの一点計算で見積もった.

【結果と考察】 (1) [(CO₂)_n(CH₃OH)₁]⁻: 今回の測定では, 3000–3700 cm⁻¹ 領域で $(n, m) = (1, 1), (2, 1)$ の光解離フラグメントは観測されなかった. *Ab initio* 計算によると, (1, 1)の水素結合エネルギーは約 0.67 eV であり, 3000–3700 cm⁻¹ (0.37–0.46 eV)の赤外光では解離できない. しかし, 後述のように, 本実験で生成した[(CO₂)_n(CH₃OH)_m]⁻は比較的大きな内部エネルギーをもつと予想されることから, 解離フラグメントが観測されなかったことは, 必ずしも energetics のみに起因するとは言えない. 寧ろ, (1, 1)から解離生成する CO₂⁻が短寿命種であることによると考えられる. (2, 1)については, 解離チャンネル CO₂⁻•CH₃OH + CO₂のしきいエネルギーの計算値が 0.3 eV 程度であり, 現時点では, 解離フラグメントが観測されなかった要因を特定できない. (3, 1)のスペクトルには, 2800–3000 cm⁻¹ および 3190, 3250 cm⁻¹ に振動バンドが観測された. (4, 1)は(3, 1)と同様のスペクトル形状を示すが, 3100–3300 cm⁻¹ の振動バンドは ≈ 30 cm⁻¹ 高波数側にシフトしている.

解離フラグメントが観測された(3, 1)について, 実測スペクトルと *ab initio* 計算による振動解析を比較する(図2). *Ab initio* 計算では 24 個の局所安定構造が得られた. これら 24 個の安定構造は, 何れも CO₂⁻あるいは C₂O₄⁻に MeOH が

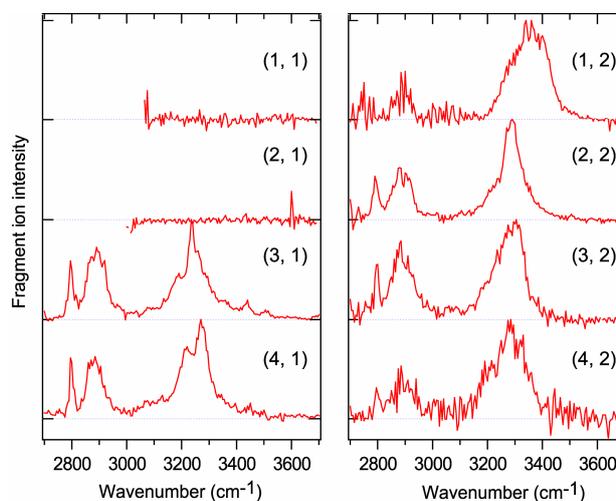


図1. [(CO₂)_n(CH₃OH)_m]⁻ ($n = 1-4, m = 1, 2$)の赤外光解離スペクトル

水素結合した骨格を持つが、最安定構造は CO_2^- イオン芯を持つ **3-1A** である。*Ab initio* 計算から、**3-1A** と同様に、全ての溶媒分子が CO_2^- に配位した基本骨格(motif)をもつ構造では、何れも 3250 cm^{-1} 付近に OH 伸縮振動に由来する振動バンドが予想され、実測スペクトルと矛盾しない。また、異性体 **3-1B** のように、MeOH に CO_2^- が配位した motif をもつ構造では、OH 伸縮振動バンドが約 80 cm^{-1} 低振動数側にシフトすることが予想され、 3190 cm^{-1} のバンドをそれと帰属した。 $3440, 3510\text{ cm}^{-1}$ に観測される小さなピークは、 C_2O_4^- をイオン芯とする **3-1C** 構造の OH 伸縮振動に帰属できる。光電子スペクトル測定では **3-1C** 構造は検出されないことから[1]、今回の測定は、異性体によって光電子脱離と赤外光解離の断面積に相違があることを示唆している。さらに、 $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ に観測されるバンド構造は、 CH_3OH の赤外スペクトル[3]との比較から、 CH_3 基が関与する振動に帰属した。(4, 1)は(3, 1)と類似のスペクトルを与えることから、**3-1A, B** の基本骨格を保持していると予想される。

(2) $[(\text{CO}_2)_n(\text{CH}_3\text{OH})_m]^-$: $(n, m) = (2, 2), (3, 2), (4, 2)$ のスペクトルは、 CH_3 基が関与する振動に帰属される $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ のバンドと、 $\approx 3200, \approx 3280\text{ cm}^{-1}$ のバンドから構成されている。後者の相対強度はサイズによって異なるが、バンド位置に有意なシフトは観測されなかった。これに対して、(1, 2)スペクトルの $3200-3500\text{ cm}^{-1}$ に現れるバンドは $\approx 80\text{ cm}^{-1}$ 高波数側にシフトしており、形状もブロードである。(1, 2)で観測された解離チャンネル $\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH}$ のしきいエネルギーは *ab initio* 計算から 0.64 eV と予想され、 $2700-3700\text{ cm}^{-1}$ ($0.33-0.46\text{ eV}$) の赤外光では解離が不可能であることから、 $\text{CO}_2 \cdot (\text{CH}_3\text{OH})_2$ は少なくとも 0.3 eV 程度の大きな内部エネルギーを持っていたと予想される。

Ab initio 計算では、(1, 2)に対して12個の安定構造が得られた。これらを大きく分類すると、異性体 **1-2A** のように CO_2^- の二つの O 原子にそれぞれ MeOH が水素結合した motif をもつ異性体群、**1-2B** のように一方の O 原子に2個の MeOH が水素結合した motif をもつ異性体群、**1-2C** のように MeOH 間で水素結合を形成した motif をもつ異性体群の3種となる。このうち、最安定構造は **1-2C** であるが、**1-2A, B, C** の安定化エネルギーは殆ど等しい。一方、実測スペクトルには 3100 cm^{-1} 付近に顕著な振動バンドが観測されなかったことから、(1, 2)は **1-2A** および **1-2B** に代表されるような、2個の MeOH が共に CO_2^- イオン芯に水素結合した構造をとると結論した。(1, 2)スペクトルが、他の $(n, 2)$ と比較して顕著にブロードなバンド形状を示す要因は不明である。

(2, 2)の *ab initio* 計算では、 CO_2^- および C_2O_4^- イオン芯をもつ32個の安定構造が得られた。最安定構造は **2-2A** である。実測スペクトルには、(1, 2)の場合と同様に、**2-2A, 2-2B** で代表されるような、2個の MeOH が共に CO_2^- イオン芯に水素結合した構造が出現しているが、**2-2C** のように MeOH に CO_2^- が配位した構造に起因する、低波数側にシフトしたバンドも観測される。後者のバンドの相対強度はクラスターに含まれる CO_2^- の数 n と共に増加する(図1)。また、**2-2D** のような MeOH 間の水素結合をもつ構造、**2-2E** のような C_2O_4^- イオン芯をもつ構造に対応するバンドは観測されなかった。

以上の事から、サイズの小さな $[(\text{CO}_2)_n(\text{CH}_3\text{OH})_m]^-$ 系では、イオン芯に全ての溶媒分子が配位して CO_2^- の安定化を促進するような配位形態が、水素結合ネットワークの形成に優先することがわかった。

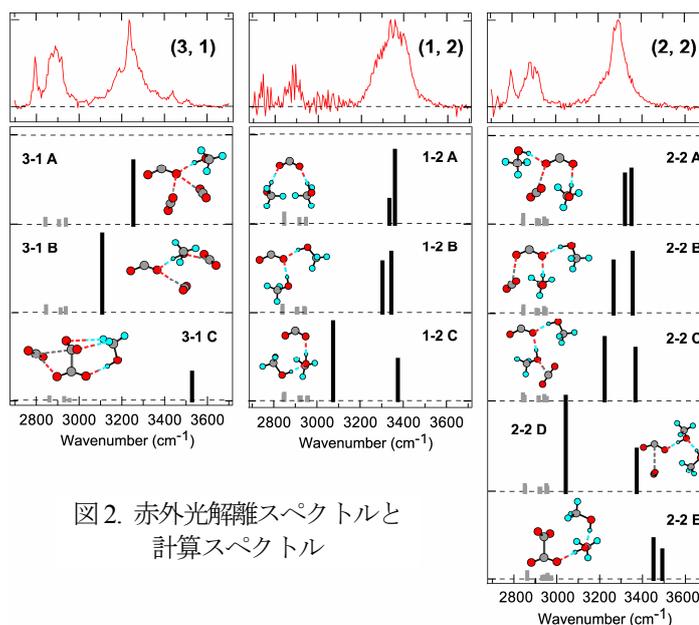


図2. 赤外光解離スペクトルと計算スペクトル

[1] M. Saeki *et al.*, *J. Chem. Phys.* **110**, 7846 (1999). [2] T. Tsukuda *et al.*, *J. Chem. Phys.* **111**, 6333 (1999). [3] A. Serrallach *et al.*, *J. Mol. Spec.* **52**, 94 (1974).