

プロトン付加メタノールクラスターの赤外光解離分光
- 余剰プロトンの結合様式 -

(九大院理¹・分子研²) 待永広宣¹、大橋和彦¹、井口佳哉²、西信之²、関谷博¹

【序論】 異常に大きなプロトン移動度が水中で観測されているが、これはイオンコアの相互変換 (H_3O^+ H_5O_2^+) によって、プロトンが移動するためであると考えられている。溶媒中のプロトン移動度の問題に対する微視的なアプローチとして、孤立気相中における $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ [1] や $(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{H}^+$ [2] の構造が赤外光解離分光法によって調べられている。しかし、小さなサイズの $(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{H}^+$ ($n = 1 - 3$) に関してはスペクトルが得られていない。本研究では、結合エネルギーが大きく 1 光子解離が不可能な $(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{H}^+$ ($n = 1 - 3$) について、敢えてホットなイオンを準備する方法、および Ar 原子を利用したメッセンジャー法によって赤外スペクトルを測定した。OH 伸縮振動数や赤外吸収強度は、水素結合の形成や周囲の溶媒和環境の変化に応じて鋭敏に変化することが知られている。そこで、密度汎関数理論 (DFT) による構造最適化と振動数解析を行い、メタノールクラスターにおける余剰プロトンの結合様式、および Ar 原子が OH 伸縮振動数に与える影響について検討した。

【実験と計算】 電子衝撃イオン化によって孤立気相中に生成したプロトン付加メタノールクラスターを質量選別し目的の親イオンを得る。イオンガイドに導入した親イオンに赤外光を照射し、光解離によって生成する特定の娘イオンを再び質量選別し検出する。娘イオンの収量を赤外光の波数の関数として測定することにより光解離スペクトルが得られる。また、クラスターの安定構造と赤外スペクトルを密度汎関数理論 (B3LYP/cc-pVDZ) に基づいて計算した。

【結果と考察】

$n=1$: $\text{CH}_3\text{OH}_2^+ - \text{Ar}$ 赤外光解離分光法により測定した $\text{CH}_3\text{OH}_2^+ - \text{Ar}$ のスペクトルを図 1(a) に示す。3350 および 3550 cm^{-1} に 2 本のバンドが観測されている。DFT 計算によると、図 1(b) に示したような Ar 原子が一方の OH 基に結合した構造が最安定であり、低波数側のバンドが Ar と結合した OH、高波数側がフリーの OH の伸縮振動に帰属される。前者のバンドは、図 1(c) に示した CH_3OH_2^+ の両バンドの平均波数から 232 cm^{-1} 低波数シフトしている。 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+ - \text{Ar}$ における NH 伸縮振動のシフトが約 30 cm^{-1} であることと比較すると、 CH_3OH_2^+ の OH 伸縮振動が Ar 付加によって

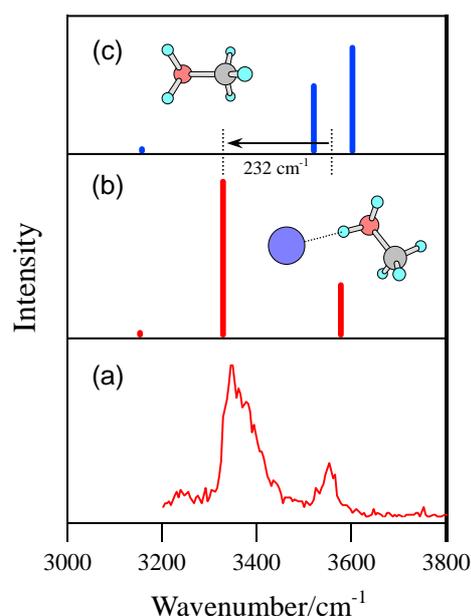


図 1. $n = 1$ の赤外スペクトル ; $\text{CH}_3\text{OH}_2^+ - \text{Ar}$ (a), (b), CH_3OH_2^+ (c)

受ける影響は極めて大きいといえる。

$n = 2, 3 : \text{H}^+ (\text{CH}_3\text{OH})_{2,3}$ DFT 計算によると、 $\text{H}^+ (\text{CH}_3\text{OH})_{2,3}$ は図 2 のようにメタノール分子がプロトンを介して水素結合鎖を形成した構造をとっている。 $n = 2$ では、余剰プロトンは 2 つのメタノール分子間でほぼ等価に共有されているが、 $n = 3$ では中央のメタノール分子上に局在し、 CH_3OH_2^+ イオンコアを形成している。両端のメタノール分子はその OH 伸縮振動数 (3660 cm^{-1}) が、イオンコアから離れた位置に末端分子をもつ $\text{H}^+ (\text{CH}_3\text{OH})_{4,5}$ の値と近いことから両端の分子がプロトンから受ける摂動は小さいと考えられる。

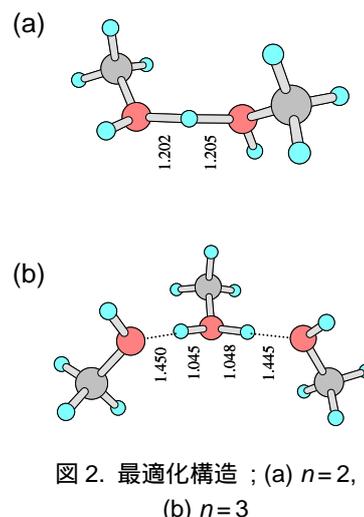


図 2. 最適化構造 ; (a) $n = 2$, (b) $n = 3$

$n = 2$ についての実験による光解離スペクトルと計算による理論振動スペクトルを図 3 (a) に示す。

$n = 2, 3 : \text{H}^+ (\text{CH}_3\text{OH})_{2,3} - \text{Ar}$ DFT 計算によると Ar 原子が付加したクラスターにおいてもプロトンを介したメタノール分子の水素結合鎖が形成され、末端の OH 基に Ar 原子が結合した構造が最安定である。 $n = 2$ についての実験による光解離スペクトルと計算による理論振動スペクトルを図 3 (b) に示す。Ar 付加による OH 伸縮振動の低波数シフトの大きさは、 $n = 2$ で 82 cm^{-1} 、 $n = 3$ で 24 cm^{-1} とサイズの増加に伴って急激に減少していく。DFT 計算の結果は光解離スペクトルをよく再現している。表 1 に示したように、低波数シフト ($\Delta\nu$) の値と Ar - H 間距離 ($R_{\text{H}-\text{Ar}}$) および Ar 原子と結合している水素原子上の正電荷の値との間にはよい相関がみられることがわかった。

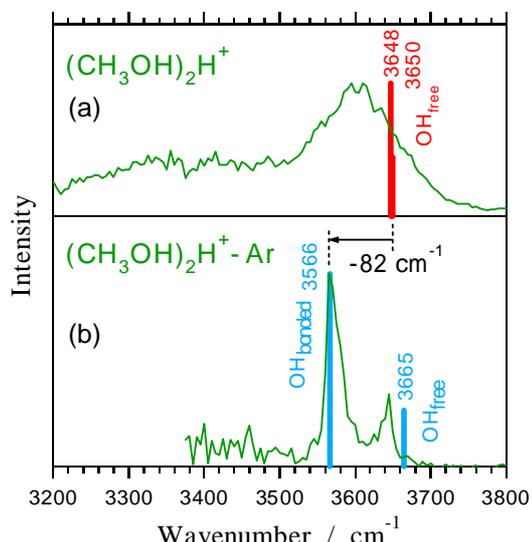


図 3. 赤外スペクトル ; (a) $\text{H}^+ (\text{CH}_3\text{OH})_2$, (b) $\text{H}^+ (\text{CH}_3\text{OH})_2 - \text{Ar}$

[参考文献]

- [1] J. C. Jiang *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1398
 [2] H. C. Chang *et al.* *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 2941

(B3LYP/cc-pVDZ)				
		$\Delta\nu / \text{cm}^{-1}$	$R_{\text{H}-\text{Ar}} / \text{\AA}$	Mulliken charge on H (bonded)
水	$n = 1$	-477	1.930	0.274
	$n = 1$	-232	2.167	0.215
メタノール	$n = 2$	-82	2.377	0.192
	$n = 3$	-24	2.544	0.175
メチルアミン	$n = 1$	-27, -30	2.467	0.160

表 1. Ar クラスターの計算によるシフト値と結合距離および電荷分布