

2P040 二酸化炭素-メタノール混合系クラスターアニオンの溶媒和構造

(東大院総合¹・分子研²) ○村岡 梓¹, 井口佳哉¹, 西 信之², 永田 敬¹

【序】 二酸化炭素のクラスター負イオン $(\text{CO}_2)_n^-$ には CO_2^- をイオンコアとする $\text{CO}_2^- \cdot (\text{CO}_2)_{n-1}$ 構造と C_2O_4^- をイオンコアとする $\text{C}_2\text{O}_4^- \cdot (\text{CO}_2)_{n-2}$ 構造が存在する. これらの「電子構造異性体」の存在比はクラスターサイズに依存するが, $(\text{CO}_2)_n^-$ に H_2O や CH_3OH などの極性分子を1分子でも導入すると, その存在比が顕著に変化すること知られている[1]. 例えば, $n = 2 - 5$ の領域で, $(\text{CO}_2)_n^-$ は全て $\text{C}_2\text{O}_4^- \cdot (\text{CO}_2)_{n-2}$ 構造をとるが, $[(\text{CO}_2)_n \cdot \text{CH}_3\text{OH}]^-$ では $n = 2$ において $[\text{CO}_2^- \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{CO}_2]$ と $[\text{C}_2\text{O}_4^- \cdot \text{CH}_3\text{OH}]^-$ が共存している他は, $[\text{CO}_2^- \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot (\text{CO}_2)_{n-1}]^-$ 構造のみが観測される[1]. このことは, $[(\text{CO}_2)_n \cdot \text{H}_2\text{O}]^-$ や $[(\text{CO}_2)_n \cdot \text{CH}_3\text{OH}]^-$ においては極性分子がイオンコアに直接に溶媒和し, その結果として, イオンコアの周囲の溶媒和構造が大きく変化することを示唆している.

本研究では, $[(\text{CO}_2)_n \cdot \text{CH}_3\text{OH}]^-$ ($n = 1 - 8$)の赤外光解離スペクトルを測定し, サイズの小さなクラスターについては *ab initio* 計算による構造推定と振動解析を行った. 実測の赤外光解離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, $[(\text{CO}_2)_n \cdot \text{CH}_3\text{OH}]^-$ 混合クラスター系の溶媒和構造の解明を目的とした.

【計算】 GAUSSIAN98 を用いて $[(\text{CO}_2)_n \cdot \text{CH}_3\text{OH}]^-$ ($n = 1 - 5$)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, さらに, $n = 1 - 3$ については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を繰り返した. 各構造の安定化エネルギーは CCSD(T)/6-311++G(d,p)//MP2/6-311++G(d,p)レベルの一点計算で見積もった. 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, 振動計算のスケール因子を 0.9404 とした.

【実験】 $[(\text{CO}_2)_n \cdot \text{CH}_3\text{OH}]^-$ ($n = 1 - 8$)について 3000–3700 cm^{-1} の波数領域で赤外光解離スペクトルを測定した. よどみ圧 $1 - 2 \times 10^5$ Pa で CO_2 をパルスノズルより噴出し, 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 $(\text{CO}_2)_n^-$ に entrainment 法によってメタノールを付着させた. 生成した $[(\text{CO}_2)_n \cdot \text{CH}_3\text{OH}]^-$ をパルス加速し, 第1の四重極質量分析計で親イオンを選別した. さらにイオンベンダーで90度偏向した後にイオンガイドに導入し, 赤外光パルス照射した. 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. 赤外光は 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赤外光の波数の関数として測定することにより, $[(\text{CO}_2)_n \cdot \text{CH}_3\text{OH}]^-$ の赤外光解離スペクトルを得た.

【結果と考察】 *Ab initio* 計算の結果, $[(\text{CO}_2)_n \cdot \text{CH}_3\text{OH}]^-$ の $n = 1, 2, 3$ について, それぞれ2種類, 9種類, および20種類の安定構造が得られた. いずれのサイズについても, CO_2^- をイオンコアとする $[\text{CO}_2^- \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot (\text{CO}_2)_{n-1}]^-$ 構造と, C_2O_4^- をイオンコアとす

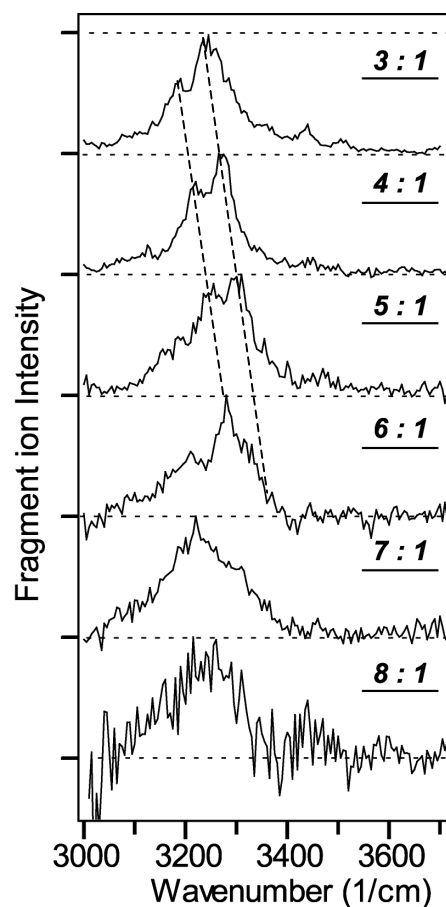
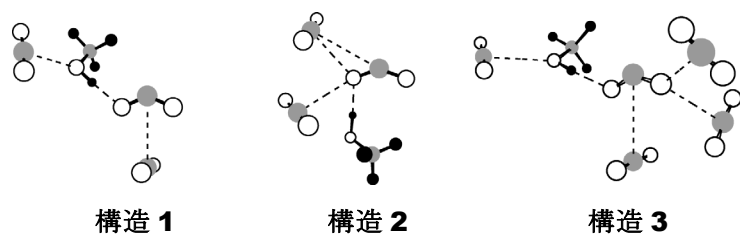


図1. $[(\text{CO}_2)_n \cdot \text{CH}_3\text{OH}]^-$ ($n = 3 - 8$)の赤外光解離スペクトル.

る $[\text{C}_2\text{O}_4^- \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot (\text{CO}_2)_{n-2}]$ 構造が存在した。また、計算で得られた各サイズの最安定構造に着目すると、光電子分光によって $[\text{CO}_2^- \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{CO}_2]$ と $[\text{C}_2\text{O}_4^- \cdot \text{CH}_3\text{OH}]$ が共存していることが判明している $n = 2$ については $[\text{C}_2\text{O}_4^- \cdot \text{CH}_3\text{OH}]$ 構造が最安定であるのに対して、 $n = 1, 3$ では $[\text{CO}_2^- \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot (\text{CO}_2)_{n-1}]$ 構造が最安定となることがわかった。

図 1 に実測の赤外光解離スペクトルを示す。 $n = 1, 2$ については赤外光解離によるフラグメントイオンが観測されなかった。これは分子間の会合エネルギーが高いためと考えられる。赤外光解離スペクトルが観測された最小サイズである $n = 3$ では、 3190 cm^{-1} および 3250 cm^{-1} にバンドが観測され、それらの低波数および高波数側に幅広いバンドを持つことがわかった(図 2(a))。また、 $n = 4-6$ のスペクトルは $n = 3$ と形状が似ているが、バンド位置はサイズ毎に $\approx 30 \text{ cm}^{-1}$ ずつ高波数側にシフトしている(図 1 の点線)。さらに、 $n = 7$ 以上ではスペクトルの全体的な形状が変化している。

これらの実測スペクトルを *ab initio* 計算の振動解析の結果と比較することにより、 $[(\text{CO}_2)_n \cdot \text{CH}_3\text{OH}]$ ビーム中に存在する構造異性体を同定した。 $n = 3$ のスペクトルとそれに対応する振動解析の結果を図 2(a), (b) に示す。比較の結果、 3190 cm^{-1} のバンドは、構造 **1** の OH 振動モードに帰属した。構造 **1** は $n = 3$ において最安定構造である構造 **2** より、 0.03 eV と僅かに高エネルギーに位置しており、 CO_2^- とメタノールが水素結合を形成し、さらに中性 CO_2 がメタノールの O 原子に配位している。このため、OH 振動が低波数側にシフトしたと考えられる。次に、 3250 cm^{-1} のバンドを構造 **2** の OH 振動モードに帰属した。同様に $n = 5$ の実測スペクトルと振動解析の結果を比較すると(図 2(c), (d))、 3250 cm^{-1} のバンドは構造 **3** に帰属することができる。構造 **3** は構造 **1** を部分構造とし、二つの CO_2 が CO_2^- コアに溶媒和した構造を持つ。これらの帰属から、サイズが大きくなるにつれて複数の CO_2 が CO_2^- コアに溶媒和し、OH 振動モードに起因するバンドが高波数側へシフトしたと考えられる。



ズと共に変化する、(4) $n = 6-7$ を境として溶媒和構造が大きく変化することが判った。また、(5) 電荷密度がより集中した CO_2^- コアとメタノール間の水素結合の形成が安定化エネルギーを支配するために、 $[(\text{CO}_2)_n \cdot \text{CH}_3\text{OH}]^-$ では $[\text{CO}_2^- \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot (\text{CO}_2)_{n-1}]$ 構造が支配的となったと考えられる。

[1] M. Saeki, T. Tsukuda and T. Nagata, *J. Chem. Phys.* **111**, 6333 (1999).

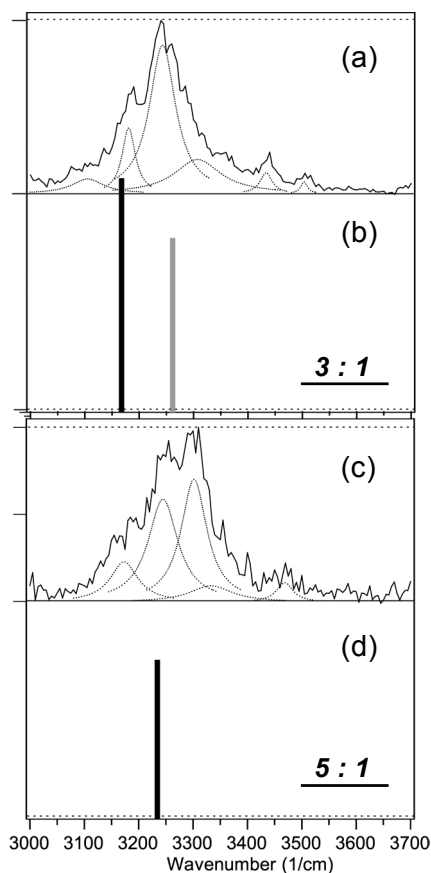


図 2. $[(\text{CO}_2)_n \cdot \text{CH}_3\text{OH}]^-$ ($n = 3, 5$) の振動解析。

(a), (c) は実測スペクトル, (b), (d) は振動計算によるスティックダイアグラム。

以上の結果から、(1) $n = 3$ では $[(\text{CO}_2)_n \cdot \text{CH}_3\text{OH}]^-$ は CO_2^- イオンコアとメタノールで構成される二種類の基本骨格を持つ、(2) $n = 4-6$ では、その基本骨格を部分構造として中性 CO_2 が溶媒和した構造をとる、(3) 二種類の基本骨格をもつ異性体の存在比はサイ