

$[(\text{CO}_2)_n(\text{CH}_3\text{OH})_m]^-$ の異性体分布と溶媒和構造
(東大院総合・広大院理*) ○村岡 梓, 井口佳哉*, 永田 敬

【序】二酸化炭素クラスター負イオン $(\text{CO}_2)_n^-$ および水, アルコールを含む $[(\text{CO}_2)_n(\text{ROH})_m]^-$ には, ラジカル負イオン CO_2^- をイオン芯とする構造(Type I)と分子負イオン C_2O_4^- をイオン芯とする構造(Type II)が存在する. 光電子スペクトルの測定では, これら電子構造異性体(electronomer)の生成比は, サイズや組成に顕著に依存することが観測されている[1]. 特に, MeOHを含むクラスター系 $[(\text{CO}_2)_n(\text{MeOH})_m]^-$ では, $(n, m) = (2, 1)$ のみで Type I, II 異性体が共存し, 溶媒分子が一つ増加した $(3, 1)$ および $(2, 2)$ では Type I 異性体のみが生成する. また, 異性体が共存する $(2, 1)$ において, $\text{CO}_2^- \cdot (\text{CO}_2)(\text{MeOH})$ と $\text{C}_2\text{O}_4^- \cdot \text{MeOH}$ の間にはエネルギー障壁があり, ビーム中で両者は平衡にはない[1]. 本研究では, $(n, m) = (2, 1), (3, 1), (2, 2)$ について赤外光解離スペクトルを測定し, *ab initio* 計算を用いて構造推定と振動解析を行った. それらの結果から, $[(\text{CO}_2)_n(\text{CH}_3\text{OH})_m]^-$ の溶媒和構造を調べ, 電子構造異性体の分布を決定している要因を明らかにすることを目的とした. [1] T. Tsukuda *et al. J. Chem. Phys.* **110**, 7846 (1999).

【計算・実験】 GAUSSIAN98 を用いて, $(n, m) = (2, 1), (3, 1)$ については MP2/6-311++G(d, p), $(2, 2)$ については MP2/6-31+G(d)レベルで構造最適化と振動解析を行った. 実験では, 3100 – 3700 cm^{-1} 領域で $[(\text{CO}_2)_n(\text{CH}_3\text{OH})_m]^-$ の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 と CH_3OH 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) で電子衝撃法によってクラスター負イオンを生成した. 生成した $[(\text{CO}_2)_n(\text{CH}_3\text{OH})_m]^-$ を四重極質量分析計で質量選別し, イオンベンダーで 90 度偏向した後イオンガイド内で赤外光を照射した. 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を用いて検出した. 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た. 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し, 赤外光解離スペクトルを得た.

【結果と考察】 (i) $[(\text{CO}_2)_2(\text{CH}_3\text{OH})]^-$ *ab initio* 計算では, 安定構造として CO_2^- をイオン芯とする 8 個の Type I 構造と, C_2O_4^- をイオン芯とする 2 個の Type II 構造が得られた. Type I, II それぞれの最も安定な構造と振動計算の結果を図 1A に示す. 異性体 **2** は $(2, 1)$ 全体の最安定構造である. 異性体 **1, 2** には各々 3200, 3500 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たが, 実測では $(2, 1)$ の赤外光解離スペクトルは観測されなかった. 計算による結合解離エネルギーは, Type I 構造の解離過程 $[(\text{CO}_2)_2(\text{CH}_3\text{OH})]^- \rightarrow (\text{CO}_2)^- \cdot \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2$ に対して 0.3 eV 程度 ($\approx 2400 \text{ cm}^{-1}$) であり, 解離フラグメントが観測されなかったことを説明できない. 水素結合した OH 伸縮振動モードから $(\text{CO}_2)^- \cdots \text{CO}_2$ クラスター結合への IVR 効率が極めて低い, あるいは振動誘起の自動電子脱離が効率よく進行するなど, $(2, 1)$ に特異的な緩和過程が起こっていると考えられる. 今回の測定からは $(2, 1)$ の媒和構造に関する情報が得られなかったが, *ab initio* 計算からは Type I, Type II の最安定構造に 0.1 eV 程度のエネルギー差があることが示された. 光電子分光から明らかのように, $(2, 1)$ では Type I, Type II 構造が共存しており, 両者の間にはエネルギー障壁があること[1]を考慮すると, $(2, 1)$ における Type I, II の異性体分布は安定化エネルギーの差だけではなく, 生成経路に支配されているものと推測される.

(ii) $[(\text{CO}_2)_3(\text{MeOH})]^-$ $(3, 1)$ の赤外光解離スペクトルには 3247 cm^{-1} に幅広く強い振動バンドが観測された(図 1B). *ab initio* 計算では 16 個の Type I 構造と, 4 個の Type II 構造が得られた. Type I 構造の多くは, 異性体 **3** と同様に, MeOH が CO_2^- イオン芯に水素結合し, 残りの 2 個の CO_2 もイオン芯に直接に溶媒和した骨格をもつ. 振動解析では, その何れもが 3300 cm^{-1} 付近に水素結合した OH 伸縮振動に由来する振動バンドを与えた. したがって, 3247 cm^{-1} バンドは異性体 **3** ないしはそれに類似した Type I 構造異性体に帰属できる. また, Type I 構造

には CO_2 溶媒分子のひとつが MeOH の O 原子に溶媒和した骨格をもつ異性体も存在し、その OH 伸縮振動は異性体 **3** と比較して $30 - 100 \text{ cm}^{-1}$ ほど低波数にシフトする。 3247 cm^{-1} に現れる弱い振動バンドをそれらの異性体に帰属することができる。 光電子スペクトル[1]では、(3, 1)に Type II 異性体が共存することを確認できないが、図 1B に示すように、赤外光解離スペクトルに現れる $3437, 3506 \text{ cm}^{-1}$ の弱いバンドは異性体 **4** のような Type II 構造の OH 伸縮振動に帰属でき、(3, 1)でも僅かながら Type II 構造が形成されていると考えられる。 *ab initio* 計算の面から着目すべき点は、(3, 1)では Type I 構造が最安定構造となることである。 これは、(3, 1)において、より電荷が局在した CO_2^- イオン芯へ 1 個の MeOH と 2 個の CO_2 が溶媒和することによって得られる安定化エネルギーが、 C_2O_4^- 生成による電荷の非局在化によって獲得できる安定化エネルギーを上回った結果と考えられる。 純粋な $(\text{CO}_2)_n^-$ では Type I 構造が現れるサイズは $n=7$ であることから、 $[(\text{CO}_2)_n(\text{MeOH})_m]^-$ では特に MeOH との水素結合の形成が Type I 構造の安定化に大きく寄与していると結論できる。

(iii) $[(\text{CO}_2)_2(\text{MeOH})_2]^-$ (2, 2)の赤外光解離スペクトルには 3228 cm^{-1} に殆ど構造を持たない振動バンドが観測された(図 1C)。 この波数領域に他のバンドが観測されないことは、 $[(\text{CO}_2)_2(\text{MeOH})_2]^-$ 内で二つの MeOH がほぼ等しい環境にあることを示唆しており、図 1C に示す異性体 **5** のように CO_2^- イオン芯の二つの O 原子にそれぞれ MeOH が水素結合した構造が形成されていると考えられる。 MP2/6-31+G(d)レベルの *ab initio* 計算では 30 個の Type I 構造と 6 個の Type II 構造が得られ、振動計算では、異性体 **5** およびそれに類似の構造をもつ Type I 異性体の OH 伸縮振動バンドは 3400 cm^{-1} 付近に出現すると予想された(図 1C)。 この値は実測値(3228 cm^{-1})と必ずしも一致しないが、今回の系に関して、MP2/6-31+G(d)の振動計算が MP2/6-31++G(d, p)と比較して系統的に $\sim 70 \text{ cm}^{-1}$ 高波数側に計算値を与えることから、 3228 cm^{-1} バンドを異性体 **5** およびそれに類似の構造をもつ Type I 異性体と帰属した。 一方、異性体 **6** に代表される Type II 構造の振動バンドは、系統的な計算値の“ずれ”を考慮しても 3500 cm^{-1} 付近に出現すると予測され(図 1C)、実測のスペクトルには殆ど出現していない。 この結果は光電子スペクトルの測定結果と矛盾しない。 しかし、異性体 **5** は Type I 異性体の中で最安定構造ではないことを考慮すると、(3, 1)のとり得る構造は必ずしも安定化エネルギーだけでは決まらず、(2, 1)の場合と同様に異性体分布には生成過程が関与していると考えられる。

以上の結果から、 $[(\text{CO}_2)_n(\text{CH}_3\text{OH})_m]^-$ の溶媒和構造と異性体分布に関して次のような知見が得られた。(1) 今回対象とした $[(\text{CO}_2)_n(\text{CH}_3\text{OH})_m]^-$ の何れのサイズにおいても、Type I, II 異性体の安定構造が存在する。 特に Type I には多くの異性体構造が可能である。(2) Type I, II 異性体ともに、 MeOH は直接イオン芯と水素結合を形成する。(3) 実測される Type I, II 異性体の分布は安定化エネルギーのみには依存せず、生成過程などが分布を決定する要因と考えられる。 この際に採り得る溶媒和構造の多い Type I の生成が有利となる可能性がある。

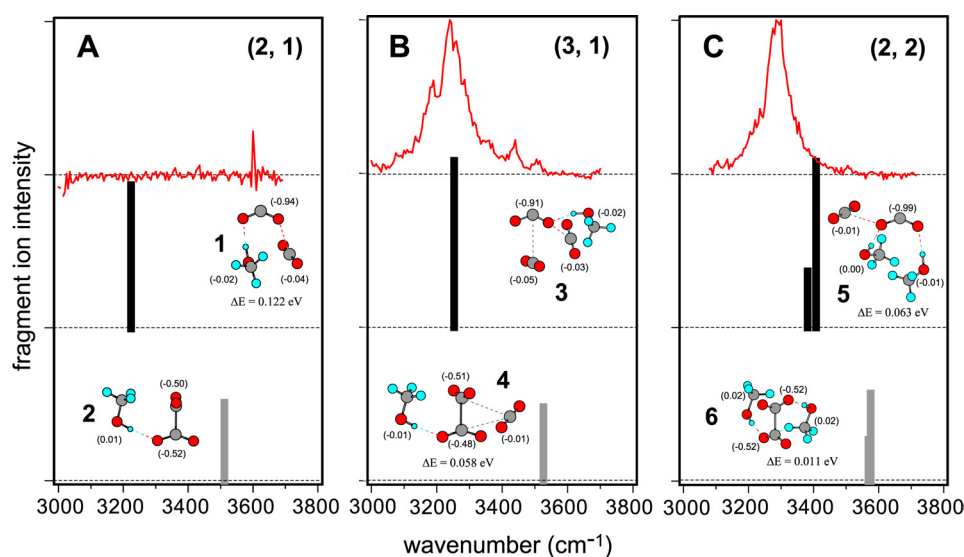


図 1. $[(\text{CO}_2)_n(\text{MeOH})_m]^-$ の赤外光解離スペクトルと計算スペクトル。