

論文の内容の要旨

論文題目 **Structures and Stabilities of Hydrated Molecular Cluster Anions**

(分子クラスターアニオンの水和構造と安定性)

氏 名 村 岡 梓

【序論】

自然界の化学的な過程の多くは凝縮相で進行する。溶液中ではラジカルイオンや反応中間体などの不安定化学種が溶媒和によって安定化され、様々な反応に関与するためである。このような“溶媒”の重要性を鑑みると、「分子レベルで溶媒和を理解する」ことは化学の重要な課題のひとつといえる。

有限個の分子が分子間相互作用で会合した集合体(分子クラスター)は、溶液の一部を真空中に切り出したモデル系と考えられることから、分子論的に溶媒和を解明するための研究対象として最適である。特に、イオンや余剰電子を含む分子クラスターイオンでは、イオン・双極子あるいはイオン・誘起双極子などの静電相互作用によってイオンの周囲に溶媒和構造が構築され、イオンが関与する特殊な機能の場が形成したり、孤立状態では短寿命のイオン種が安定化するなど、多くの特徴的な現象がみられる。このような観点から、分子クラスターイオン内での電荷の局在の様子と、電荷を保持しているイオン芯に対する中性分子の溶媒和構造を解明することは、溶媒和を分子レベルで理解することに密接に繋がっている。

本研究の背景となった二酸化炭素クラスターアニオン $(\text{CO}_2)_n^-$ の研究では、非経験的な(*ab initio*)分子軌道計算と光電子分光実験により、 $(\text{CO}_2)_n^-$ は CO_2^- あるいは C_2O_4^- イオン芯を形成して電子をトラップする：すなわち、 $\text{CO}_2^- \cdot (\text{CO}_2)_{n-1}$ あるいは $\text{C}_2\text{O}_4^- \cdot (\text{CO}_2)_{n-2}$ と表される電子構造異性体(electronic isomers)が存在する、電子構造異性体の存在比は構成分子数(サイズ)に顕著に依存する、特定のサイズでは構造が揺らいでおり、 $\text{CO}_2^- \cdot (\text{CO}_2)_{n-1} \leftrightarrow \text{C}_2\text{O}_4^- \cdot (\text{CO}_2)_{n-2}$ の平衡が成立する、などの特異な電子束縛メカニズムが明らかになっている。さらに、 $(\text{CO}_2)_n^-$ に1個ないし2個の水分子やメタノール分子が溶媒和し

た二成分混合系クラスターアニオン $[(\text{CO}_2)_n(\text{ROH})_m]^-$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$)では、電子構造異性体の存在比が $(\text{CO}_2)_n^-$ とは大きく異なっている。これらの現象は、イオン芯の周囲に形成されるミクロな溶媒和によって引き起こされると推測されるが、溶媒和の幾何構造およびそのサイズ・組成依存性に関する情報は殆どない。そこで本研究では、 $[(\text{CO}_2)_n(\text{ROH})_m]^-$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$)混合系クラスターの幾何構造を実験および量子化学計算の両面から検討し、クラスターアニオンの水和構造と安定性を分子レベルで解明することを目的とした。

【第2章】 $[(\text{CO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^-$ ($n = 1-3, m = 1, 2$)の水和構造

第2章では、小さなサイズの二酸化炭素・水クラスターアニオン $[(\text{CO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^-$ ($n = 1-3, m = 1, 2$)を対象として、質量選別赤外光解離分光法を用いてOH伸縮振動領域($3000 - 3800 \text{ cm}^{-1}$)の赤外光解離スペクトルを測定した。さらに、高精度の*ab initio*計算により $[(\text{CO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^-$ の構造最適化と振動解析を行い、実験結果との比較によって水和構造を明らかにした。

図1に赤外光解離スペクトルを示す。 $m = 1$ では 3570 cm^{-1} 付近に鋭いバンドが観測されたのに対し、 $m = 2$ では $3000 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ に幅広いバンドが観測された。構造最適化では $[(\text{CO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^-$ ($n = 1-3, m = 1-2$)について総計122種の異性体構造が予測され、全ての構造において水分子は CO_2^- 若しくは C_2O_4^- イオン芯に水素結合し、基本骨格(Motif)を形成することが判った。基本骨格はそれぞれに特徴的な振動モードを持つため、実測した赤外光解離スペクトルとの比較から、実在している構造異性体を同定することができる。図2に存在が確認された5種類の基本骨格とそのOH伸縮振動モードを示す。 $m = 1$ の場合には、基本骨格は CO_2^- や C_2O_4^- イオン芯に対し水分子が二つのOH基

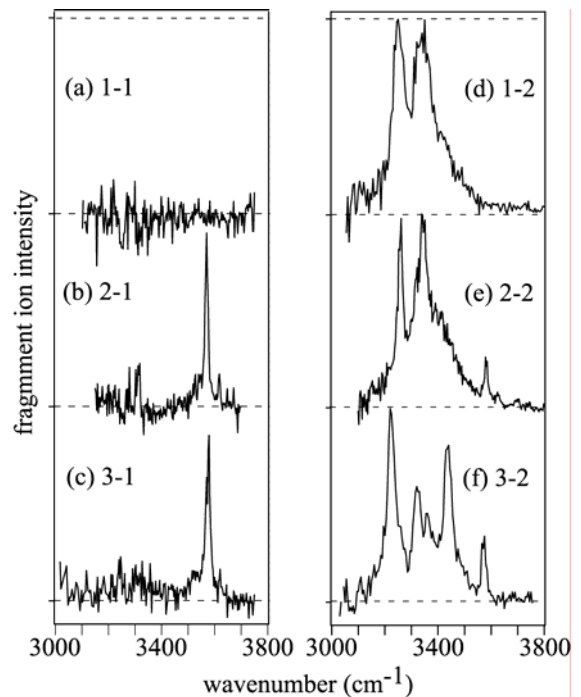


図1. $[(\text{CO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^-$ の赤外光解離スペクトル

を用いて溶媒和した環状構造が形成される。それに対して、 $(n, m) = (1, 2), (2, 2)$ では2個の水分子が CO_2^- イオン芯に独立に水素結合した基本骨格を形成し、 $(3, 2)$ では CO_2^- と2個の水分子が環状構造を形成していることが明らかになった。以上のことから、小さなサイズの $[(\text{CO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^-$ における水和構造は、サイズと組成に顕著に依存し(size- and composition-specific)、分子ひとつのレベルで変化していることが明らかとなった。

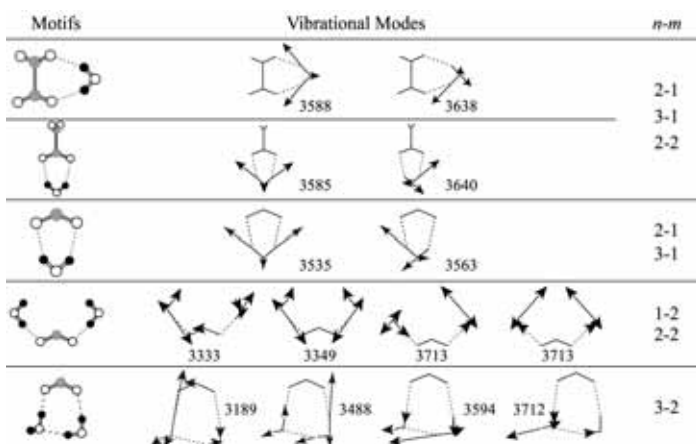


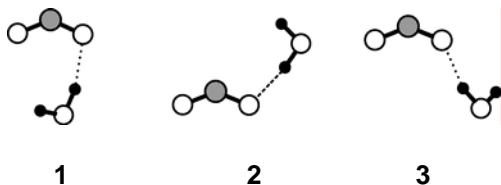
図2. $[(\text{CO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^-$ に現れる基本骨格と振動モード

【第3章】 $[(\text{CO}_2)_n\text{H}_2\text{O}]^-$ における水和構造

のサイズ変化

第3章では、1個の水分子を含む $[(\text{CO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})]^-$ の水和構造がサイズ n に伴ってどのように変化するかを調べた。特に、光電子分光実験から $n=4$ で CO_2^- をイオン芯とする $\text{CO}_2^-\cdot(\text{H}_2\text{O})(\text{CO}_2)_{n-1}$ 構造が特異的に安定化されることがわかっているため、本章では安定化メカニズムと水和構造との関係を明らかにすることを目的とした。M. A. Johnson 博士(Yale大学)との共同研究により $[(\text{CO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})]^-$ ($n=2-14$)の赤外光解離スペクトルを $2800-3800\text{ cm}^{-1}$ 領域で測定し、 $n=4$ について*ab initio* 計算により構造最適化と振動解析を行った。

図3に $[(\text{CO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})]^-$ ($n=2-6$)の赤外光解離スペクトルを示す。 $n=2-6$ では $n=6$ と類似のスペクトルが観測された。サイズの増加に伴う顕著なスペクトル変化は、 $n=4$ で 3370 cm^{-1} 付近に出現する幅広いバンドである。振動解析の結果から、このバンドは水分子が片側のOHのみでイオン芯に水素結合した、下図のような基本骨格1, 2, 3の何れかを含む構造異性体に帰属できることがわかった。一方、 $n=5$ のスペク



トルでは 3370 cm^{-1} 付近のバンドは観測されるが、 $n=2-4$ で観測される 3580 cm^{-1} 付近の鋭いピークがほとんど消失する。

前章の議論も踏まえてこれらの結果をまとめると、 $[(\text{CO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})]^-$ の水和構造に関して、 $n=2, 3$ では、主として C_2O_4^- イオン芯に水分子の二つのOH基が水素結合した環状構造を形成する、 $n=5$ では、 CO_2^- イオン芯に水分子の片側のOH基のみが水素結合した鎖状構造が基本骨格となる、 $n=4$ では、環状・鎖状の基本骨格が共存していると結論できる。これらの結果は、 $[(\text{CO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})]^-$ の安定性について、(i)サイズが小さい場合はクラスター内に分子アニオン C_2O_4^- を形成し、余剰電子を非局在させて安定化する、(ii)サイズが大きい場合には余剰電子を CO_2^- に局在させて電荷密度を高め、より大きな溶媒和エネルギーを獲得する、という安定化メカニズムのサイズ依存性を示唆している。

【第4章】 $[(\text{CO}_2)_n(\text{CH}_3\text{OH})]^-$ の溶媒和構造

第4章では、前章と同様の研究手法を用いて $[(\text{CO}_2)_n(\text{CH}_3\text{OH})]^-$ ($n=2-8$)および $[(\text{CO}_2)_n(\text{CH}_3\text{OH})_2]^-$ ($n=1-3$)の溶媒和構造を推定し、 H_2O を共溶媒分子とした第2, 3章の結果との比較・検討を行った。 H_2O 分子は2つの等価なOH基を用いて2本の水素結合(double ionic hydrogen bonding: DIHB)を形成することができる特異な溶媒分子である。これに対して、本章ではsingle ionic hydrogen bonding (SIHB)

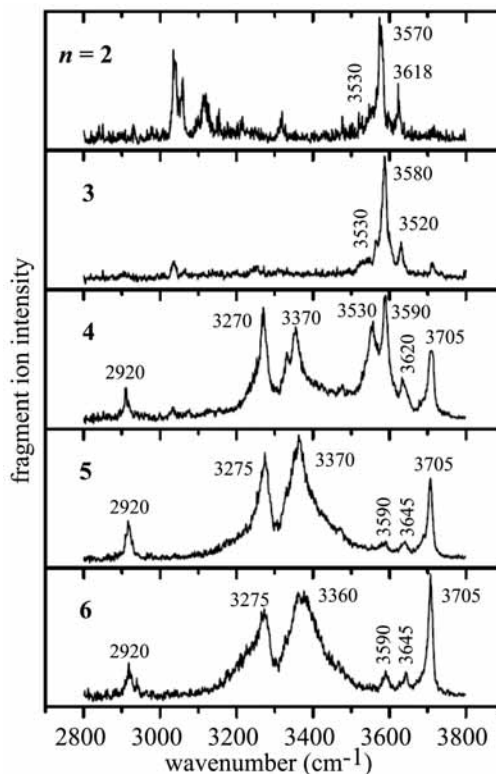


図3. $[(\text{CO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})]^-$ ($n=2-6$)の赤外光解離スペクトル

のみが可能なCH₃OH分子を導入することによって、イオン種の安定化における水素結合の役割を明らかにすることを目的とした。

図4に[(CO₂)_n(CH₃OH)]⁻の赤外光解離スペクトルを示す。3000 – 3400 cm⁻¹領域に観測されたバンドは3つの成分からなる。ab initio MO計算結果から、この3成分はイオン芯に水素結合したCH₃OHのOH伸縮振動であり、CH₃OHの酸素原子にCO₂がそれぞれ0, 1, 2個溶媒和した異性体の振動モードに帰属できる。最も高波数側の成分はサイズと共に相対強度が減少し、n = 7で完全に消滅する。これは、CO₂⁻の第一溶媒和圏がn = 6で閉じることを示している。また、SIHB構造の形成によって、より大きな安定化エネルギーを得るために、[(CO₂)_n(CH₃OH)_m]⁻内では電荷が局在したCO₂⁻イオン芯の形成が促進される。この結果は、光電子分光実験の結果を補強するのみならず、OH基をもつ少数の共溶媒分子が、特定の構造をもつイオン芯を選択的に安定化させる共溶媒(エントレーナー)効果を分子レベルで明らかにしたものである。

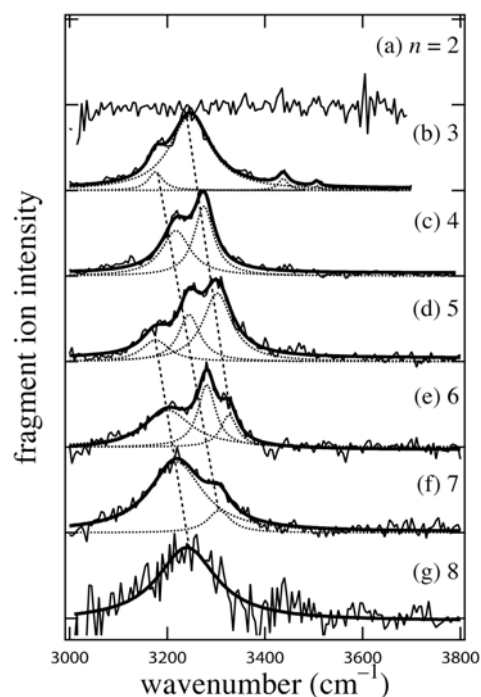


図4. [(CO₂)_n(CH₃OH)]⁻ (n = 2 – 8)の赤外光解離スペクトル

以上を纏めると、本論文では、サイズや組成を1分子単位で制御できるというクラスターイオン系の性質を利用して、アニオンの周囲に形成される溶媒和構造を実験と計算を併用して系統的に調べ、安定化のメカニズムを分子レベルで解明した。本論文の成果は、溶液中のイオン種の安定化における溶媒分子の役割に関して、通常の溶液中の研究では得ることのできない分子論的な知見を与えるものである。