

4P005

大サイズアセチレンクラスターカチオン

$((C_2H_2)_n)^+ : n \leq 70$ の赤外分光

(東北大院・理) ○堅田 真守, 千葉 崇, 藤井 朱鳥

Infrared spectroscopy of large size acetylene cluster cations $(C_2H_2)_n^+$

(Tohoku Univ.) ○Marusu Katada, Takashi Chiba, Asuka Fujii

【序】CH/ π 相互作用はCH基と π 電子の間に働く弱い引力相互作用である [1]。CHを多く含む生体巨大分子内でこの相互作用が、集散的に働き、高次構造に大きな影響を与えるという指摘がある。しかし典型的なアルキル基によるCH/ π 相互作用においては、引力の主な原因は分散力である。そのためCH/ π 相互作用による協同効果はあまり顕著ではないと予想される。しかしアセチレンのような、CHの分極が大きく、水素原子が比較的大きな正電荷を持つ場合、CH/ π 相互作用は誘起力や静電力の寄与が大きくなることが知られており、協同効果が表れるはずである [2]。さらにクラスター内に余剰電荷(イオン)を含む場合、誘起力が強化され、より協同効果が強くなることが期待される。誘起力が強化されたCH/ π 相互作用の協同効果を明らかにする方法としてCH伸縮振動数の挙動を観測する方法が考えられる。しかしこれまでにアセチレンクラスターカチオンを対象にした研究は赤外分光法[3]やイオン移動度[4]等を用いて幅広く行われているが、アセチレンイオンの重合反応について焦点を絞ったものが多く、アセチレンクラスターカチオン自身の構造については少ない。

これまでにアセチレンのCH伸縮振動は結晶形成により単量体から約 100cm^{-1} の低波数シフトを示すことが知られている [5]。サイズ選択された中性アセチレンクラスター($n \leq 30$)のCH伸縮振動の低波数シフトが報告されているが[2]、結晶構造におけるCH伸縮振動数とは依然差がある。そこで本研究ではアセチレンクラスターカチオン $(C_2H_2)_n^+ n = 10 - 70$ に対してサイズ選別赤外解離分光法を適用し、中性状態で測定されたサイズよりも大きなサイズまでのアセチレンクラスターの赤外スペクトルの測定を行い、それらのサイズ依存性を観測し、クラスター構造を解析することを試みた。

【実験】アセチレンクラスターカチオン $(C_2H_2)_n^+$ はアセチレンガス(5%)を含むヘリウムキャリアガスの超音速ジェット法と電子イオン化の組み合わせによって生成させた。サイズ選別には重連型四重極質量分析器を用いた。一段目の四重極質量選別器で測定対象とするサイズのクラスターのみを質量選別し、続く八重極イオンガイド中でCH伸縮振動領域の赤外光($3000-3400\text{cm}^{-1}$)を照射した。赤外光の波長がクラスターの振動準位に共鳴した時、振動前期解離が起こり、クラスターが解離する。これによって生成したフラグメントイオン($n < 30$)の増大、もしくは親イオンの減少($n \leq 30$)を二段目の質量分析器で検出した。これら

のイオン強度をモニターしながら赤外光を波長掃引することにより赤外スペクトルを測定した。

【結果と考察】図1に測定した $(C_2H_2)_n^+$ の赤外スペクトルを示す。赤色の点線はバンドシフトを明瞭にするために引いた。スペクトル中に表れているバンドはアセチレンのCH伸縮振動である。これまでに(アセチレン) $_n$ クラスター中に発色団(ベンゼン、フェノール)を混合させることで $n \leq 30$ のサイズの範囲でサイズ選別赤外分光が行われている。昨年我々は中性アセチレンクラスターにおいて、小サイズではCHバンドの形状がほぼ対称であるが、サイズ増大に従って低波数側への伸長が見られ、形状が非対称になっていくことを観測した。[2]これはクラスター内部のアセチレンのCH伸縮振動がCH/ π 相互作用の協同効果によってクラスターの表面よりも強くCH伸縮振動が低波数シフトしたためであると考えられる。本研究においてもサイズ増大に伴い($n \leq 50$)、低波数側への伸長が起り、バンド形状が非対称であることが観察され、協同効果の増加が確認できた。しかしクラスターサイズ($n = 70$)ではバンドの形状がほぼ対称に変化したことが観測された。これはサイズ増大に伴い、クラスター構造に占める内部の割合が増え、バンド強度の分布が赤外スペクトル上で等しくなったためであると考えられる。今回測定した最大のサイズ($n = 70$)のピーク位置は 3242cm^{-1} で、低波数端は 3228cm^{-1} であった。これはアセチレン結晶の振動数のピーク(3230cm^{-1})にかなり接近しており、CH/ π 相互作用が相互に影響を及ぼす最大サイズと言える結晶構造と非常に似たクラスター構造を形成していることが推測される。

本講演では以前測定された中性アセチレンクラスターの赤外スペクトルと比較検討し、より詳細な解析を行う。

- [1] M.Nishio, M. Hirata, Y. Umezawa, *The CH/ π interaction*. Wiley-VCH, 1998. [2] 千葉 崇、堅田 真守、島森 拓土、藤井 朱鳥、1P023、分子科学討論会、東広島、(2014) [3] R. A. Relph, J. C. Bopp, J. R. roscioli, M. A. Johnson, *J. Chem. Phys.*, **131** 114305 (2009) [4] P. O. Momoh, S. A. Abrash, R. Mabrouki, M. S. El-Shall, *J. AM. Chem. Soc.*, **128**, 12408 (2006) [5] T. C. Preston, G. Firanescu, R. Signorell, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 7924, (2010)

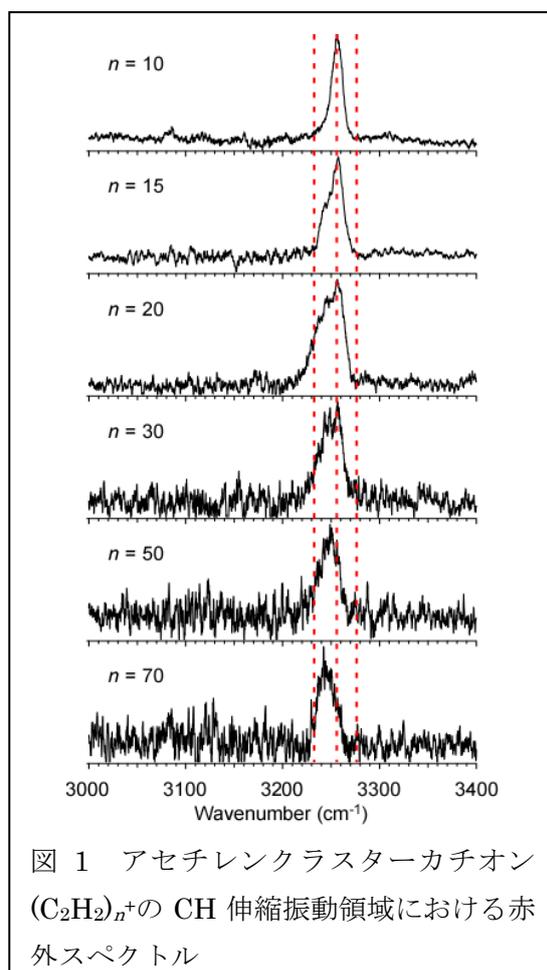


図1 アセチレンクラスターカチオン $(C_2H_2)_n^+$ のCH伸縮振動領域における赤外スペクトル