

## 3A16

ペンタン-水クラスターの赤外分光：ペンタン正イオンにおけるプロトン供与性の増大

(東北大院・理) ○遠藤寛也、松田欣之、藤井朱鳥

Infrared spectroscopy of the pentane-water cluster cations : Enhancement of the proton donor ability of the pentane cation

(Tohoku University) ○Tomoya Endo, Yoshiyuki Matsuda, Asuka Fuji

**【序】**最近我々はペンタン ( $C_5H_{12}$ ) 正イオンにおいて、正電荷の非局在化により、CH結合のプロトン供与性が増大することを見出した[1]。このプロトン供与性の増大はCH結合の結合性 $\sigma$ 電子の非局在化によって、 $\sigma$ 軌道の電子密度が低下し、CHの結合力の低下と水素原子の部分電荷の増大が引き起こされることに起因する。この結果、プロトン供与性が増大したCH結合の伸縮振動バンドは、赤外スペクトルにおいて低波数シフトと強度の増大を示す。

本研究では、ペンタン正イオンにおけるCHのプロトン供与性を調べることを目的として、ペンタン正イオンの水和クラスター( $[C_5H_{12}(H_2O)_n]^+$ ,  $(n=1-3)$ )の赤外解離分光を行った。水クラスターは、サイズの増加とともにプロトン親和力が増すため、プロトン移動のクラスターサイズ依存性を調べることで、プロトン供与性の尺度を得ることができる。またクラスター正イオンに対して構造最適化、基準振動数計算、およびGRRM法[2]によるイオン化後の反応経路探索を行った。それらの結果からペンタン正イオンのCHと水分子との間の相互作用およびCHのプロトン供与性について議論する。

**【実験】**ペンタン正イオンの水和クラスターの赤外解離分光には、タンデム型四重極質量分析器を用いた。超音速ジェットの真空槽中への噴射により生成した中性のペンタン水和クラスターに対し、118 nmの真空紫外光を照射して光イオン化させる。そこで生成したペンタン水和クラスター正イオンを初段の四重極質量分析器に通し、目的サイズのクラスター正イオンのみを選別する。その後、目的のクラスター正イオンに対し、赤外解離分光を行う。赤外遷移によって誘起された振動前期解離によるフラグメントイオンを二段目の四重極質量分析器で選別して検出する。そのイオン信号を観測しながら赤外波長を掃引することで目的のサイズのクラスター正イオンの赤外スペクトルが得られる。

**【結果】**図1に、(a)  $[C_5H_{12}(H_2O)_1]^+$ の赤外スペクトルと図に示す最安定構造の(b)基準振動計算結果を示す。最安定構造の基準振動計算結果は観測された赤外スペクトルをよく再現している。最安定構造はペンタンのプロトンをペンチルラジカル( $C_5H_{11}$ )と水分子が共有した構造である。この共有されたプロトンの振動は  $1200\text{ cm}^{-1}$  に計算されており、観測された赤外スペクトルの領域にはそのバンドは現れない。

図2に、(a)  $[C_5H_{12}(H_2O)_2]^+$ の赤外スペクトルと(b)その最安定構造による基準振動計算結果を示す。実測の赤外スペクトルには、 $2800\text{ cm}^{-1}$ より低波数側に広がるブロードなバンドが観測され

た。最安定構造はペンタン正イオンからプロトンが水二量体側へと移動し、ペンチルラジカルとプロトン付加水クラスターが結合した構造である。観測されたブロードなバンドは最安定構造におけるペンタン正イオンの CH から水分子へと移動したプロトンの振動に帰属される。

図 3 に、(a)  $[C_5H_{12}-(H_2O)_3]^+$  の赤外スペクトルと、(b) 最安定構造による基準振動計算結果を示す。最安定構造はペンタン正イオンから水部分へプロトンが移動した構造である。実測のスペクトルにおいて  $2800\text{ cm}^{-1}$  以下の低波数領域に強度の大きなブロードなバンドが観測された。このブロードなバンドはペンタン正イオンから水分子へと移動したプロトンの伸縮振動バンドに帰属される。

このように、 $[C_5H_{12}-(H_2O)_1]^+$  では、水分子とペンチルラジカルがプロトンを共有し、水分子が 2 個以上のクラスターでは、ペンタンのプロトンが水分子に移動したプロトン移動型の構造を形成することがわかった。この結果はペンタン正イオンの CH が高いプロトン供与性を持っていることを示している。講演では実験で得られた赤外分光の結果に加え、反応経路探索およびプロトン移動反応座標についてのポテンシャルエネルギー曲線についての理論計算の結果とあわせて考察し、ペンタン正イオンの CH のプロトン供与性の増大について議論する。

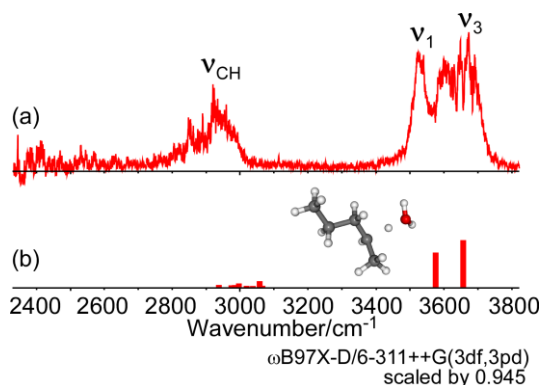


図 1  $[C_5H_{12}(H_2O)_1]^+$  の (a) 赤外スペクトルと (b) 最安定構造についての基準振動計算

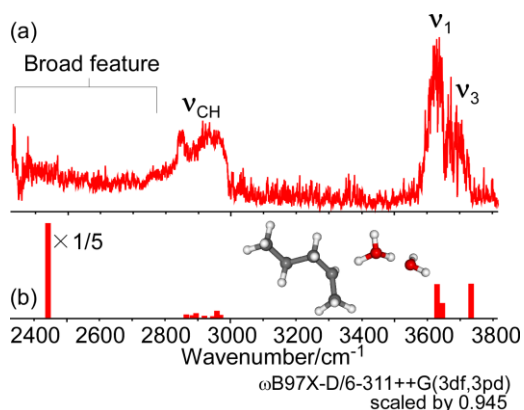


図 2  $[C_5H_{12}(H_2O)_2]^+$  の (a) 赤外スペクトルと (b) 最安定構造についての基準振動計算

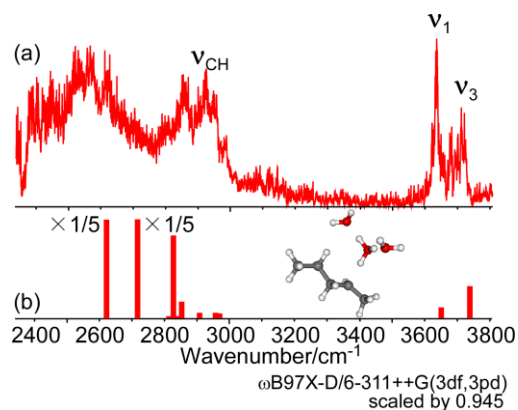


図 3  $[C_5H_{12}(H_2O)_3]^+$  の (a) 赤外スペクトルと (b) 最安定構造についての基準振動計算

[1] Min Xie et al., 第 9 回分子科学討論会、2A05

[2] Ohno and Maeda, Chem. Phys. Lett. 384, 277 (2004).