

1Pa094 $[C_6H_6 - (MeOH)_n]^+$ の赤外及び可視・紫外分光 ～クラスター構造とプロトン移動反応～

(東北大院理) 榎本怜子・宮崎充彦・藤井朱鳥・江幡孝之・三上直彦

【序】最近我々のグループは、ベンゼン 水クラスターイオンの赤外及び可視・紫外分光を行い、そのクラスター構造について調べた。その結果、主要な分子間相互作用がイオン化に伴いπ水素結合から電荷-双極子相互作用へと変化することにより非常に大きな溶媒再配向が起きることや、1:4以上のサイズでプロトン移動が起こることを明らかにした[1]。一方、類似した系であるベンゼン メタノールクラスターイオン ($[C_6H_6 - (MeOH)_n]^+$) に関しては、Zwierらによって共鳴多光子イオン化に伴う解離においてプロトン移動反応による $H^+(MeOH)_n^+$ フラグメントに加えて $n = 3$ からは分子内電子移動によるメタノールクラスターイオンフラグメント ($[(MeOH)_n]^+$) が生成することが報告されている[2]。後者はベンゼン 水クラスターイオン系では見られない現象であり、プロトン移動との競合という観点からも興味深い。そこで本研究では、 $[C_6H_6 - (MeOH)_n]^+$ の赤外及び可視・紫外分光を行いクラスターの構造やクラスター内反応について調べた。

【実験】クラスターイオンの生成・分光には重連型質量分析器を用いた[1]。超音速ジェット中の衝突領域でベンゼンを共鳴多光子イオン化し、メタノール及びキャリアガスとの衝突によりクラスターイオンを生成した。その後目的の質量を初段の四重極質量分析器で選別し、イオンガイド中でイオン行路と同軸反対方向から赤外または可視・紫外光を入射し共鳴解離を起こす。生じたフラグメントイオンを二段目の質量分析器により選別して検出し、吸収スペクトルを観測した。

【結果】図1(a)-(f) は $[C_6H_6 - (MeOH)_n]^+$ ($n = 1 \sim 6$) の $[C_6H_6 - (MeOH)_{n-1}]^+$ フラグメント検出による $3\mu\text{m}$ 領域の赤外スペクトルである。 $n = 1$ ではベンゼン環の CH 伸縮振動に顕著な赤外強度増大が見られ、メタノールの水酸基がベンゼン環の CH と電荷-双極子相互作用および CH-O 水素結合により結合した平面構造をとることが確認された。 $n = 2$ では、水素結合を形成した OH 伸縮振動による大きく低波数シフトした幅の広いバンドが非常に強く観測された。これは 2 個のメタノール分子が個々にベンゼン環に結合するのではなく、水素結合により 2 量体を形成してベンゼンカチオンと結合している構造が優勢であることを示している。 $n = 3$ では水素結合 OH バンドのプロードニングが著しいため、クラスター構造や水とのクラスターよりも小さいサイズで起ることが予期されるプロトン移動を赤外スペクトルから検証することは困難であった。そこで、可視・紫外分光による分子内プロトン移動の観測を予定している。また $n = 4, 5$ に関しては、赤外励起による $[(MeOH)_n]^+$ のチャンネルへの解離も観測されたが $H^+(MeOH)_n^+$ は観測されなかった。図1(g), (h) は $[(MeOH)_n]^+$ フラグメントの検出による赤外スペクトルである。スペクトルは $[C_6H_6 - (MeOH)_{n-1}]^+$ フラグメント検出によるもの(図1(d), (e))と本質的に一致し、振動励起による解離チャンネルに顕著なモード依存性は見られなかった。

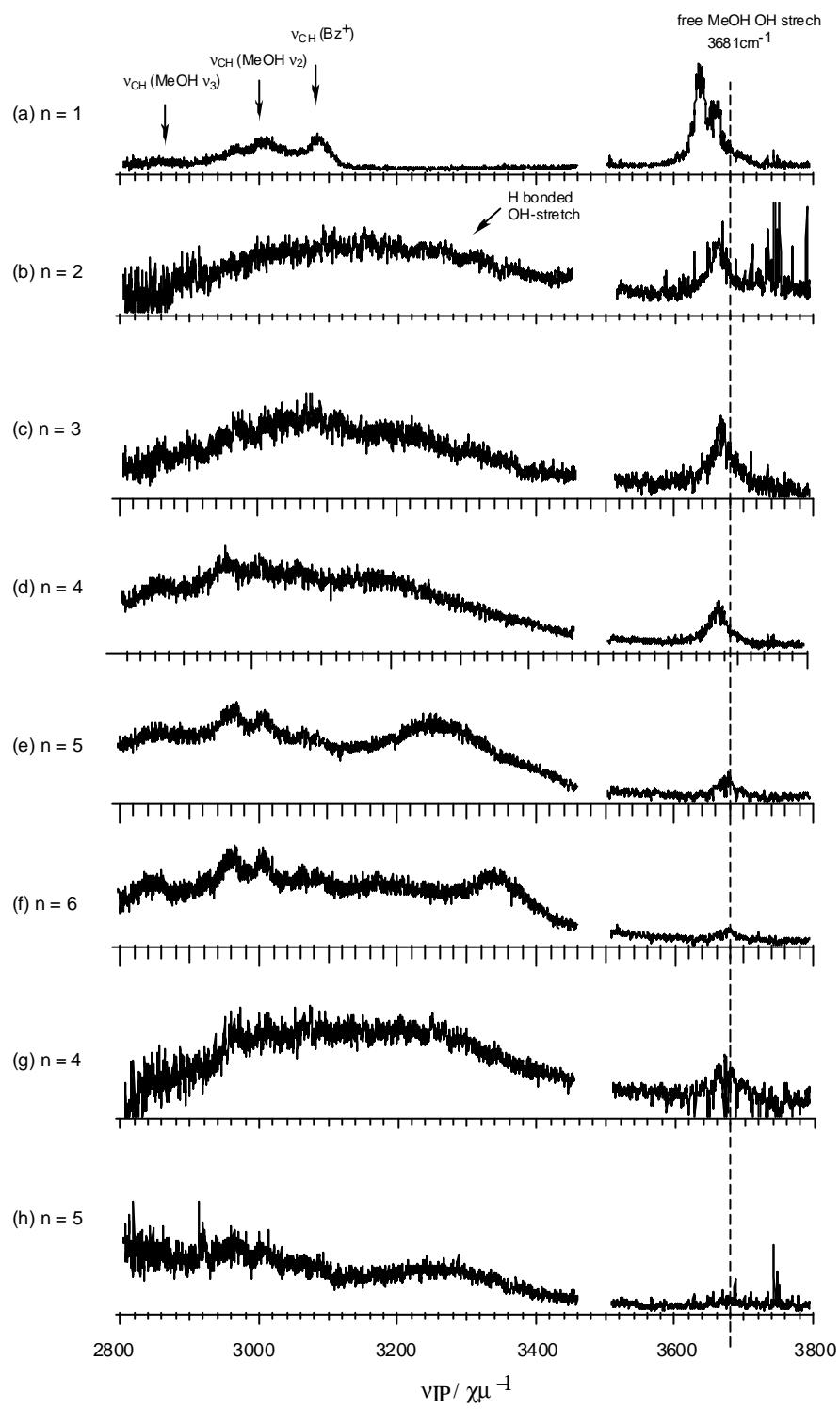


図 1 ベンゼン - メタノールクラスターイオン $[\text{C}_6\text{H}_6 - (\text{MeOH})_n]^+$ ($n = 1 - 6$) の赤外スペクトル。 (a) - (f) $[\text{C}_6\text{H}_6 - (\text{MeOH})_{n-1}]^+$ フラグメントを検出、(g)、(h) $[(\text{MeOH})_n]^+$ フラグメントを検出して測定

[1] M.Miyazaki, A.Fujii, T.Ebata and N.Mikami, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5, 1137-1148, 2003

[2] A.W. Garret and T.S.Zwier, *J. Chem. Phys.*, 96 (10), 7259, 1992