

【序】 芳香族カチオンは非常に反応性の高い中間体であるため、その極性溶媒との相互作用は有機反応の素過程や酸性条件下での芳香族の酸化過程などの面から興味を持たれているが、その反応中間体の構造など不明な点が多い。そこで当研究室では最も基本的なベンゼン-水クラスターカチオンの系について赤外分光を用いて研究を行ってきた[1]。その結果、1:3 クラスターまではベンゼンカチオンに対し水分子が溶媒和した構造を取るが、1:4 以上のサイズではベンゼンカチオンから水側へのプロトン移動反応が生じていることが示唆された。さらに今回、凝集相とのつながりを考えるうえで重要であると考えられる大サイズのクラスターにまで研究を進めるために、1:1~1:23 クラスターまでの $3\mu\text{m}$ 帯の赤外スペクトルを測定し、それらのクラスター構造についての考察を行った。また、ベンゼンカチオンを発色団とする電子スペクトルを測定することで、プロトン移動反応の確認とその反応生成物の同定も行った。

【実験】 実験は重連型質量分析器[1]と OPO レーザーからの可視光、及び YAG レーザーの基本波と色素レーザーとの差周波発生で得た赤外光を用いて行った。ベンゼンを共鳴イオン化し、水と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後、目的の質量を選別しイオンガイドに導く。そこへイオンガイドと同軸に可視光または赤外光を入射し共鳴解離を起こし、生じたフラグメントイオンを質量選別、検出しそれぞれのスペクトルを得た。

【結果】 **赤外スペクトル**：図 1 に 1:23 クラスターまでの赤外スペクトルを示す。 3700 cm^{-1} 周辺に水素結合をしていない末端の OH 伸縮振動、 3300 cm^{-1} 周辺に水素結合を形成したブロードな OH 伸縮振動が現れている。1:9 からは 3650 cm^{-1} 付近の水の ν_1 バンドが消失しており、これは末端の水が電荷中心から離れ、その環境が中性単分子の水に近くなったためであると考えられる。同時に 3300 cm^{-1} 付近にブロードな吸収が現れ始める。また 1:14 以上では ν_3 と自由(dangling) OH が分離するようになり、 ν_3 は 1:22 辺りで消失するように見える。これは、全ての水分子が水素供与体となっているためであり、水クラスターの構造が終端を持たない立体的な構造になっていることを示していると考えられる。いずれの吸収帯もサイズの変化にしたがって滑らかに変化してゆくことから、各サイズである程度特徴的な構造を取っていることがわかる。

可視スペクトル：1:1~1:3 クラスターまでは、ベンゼンカチオンの可視吸収スペクトルとよく一致するブロードなスペクトルが 24000 cm^{-1} 付近に得られたが、1:4 クラスターではこの吸収帯が消失してしまうことが分かった。すなわち 1:4 以上のサイズでは、クラスター内のベンゼンカチオン側に大きな電子状態の変化が起こることを示しており、プロトン移動反応が生じていることを可視スペクトルからも確認できる。また、プロトン移動反応の生成物として考えられるもののうち、可視から近紫外部にわたって吸収帯が存在しないことはフェニルラジカルの特徴とよく一致することから、反応生成物はベンゼンカチオンからプロトンを引き抜いたフェニルラジカルであることも分かった。

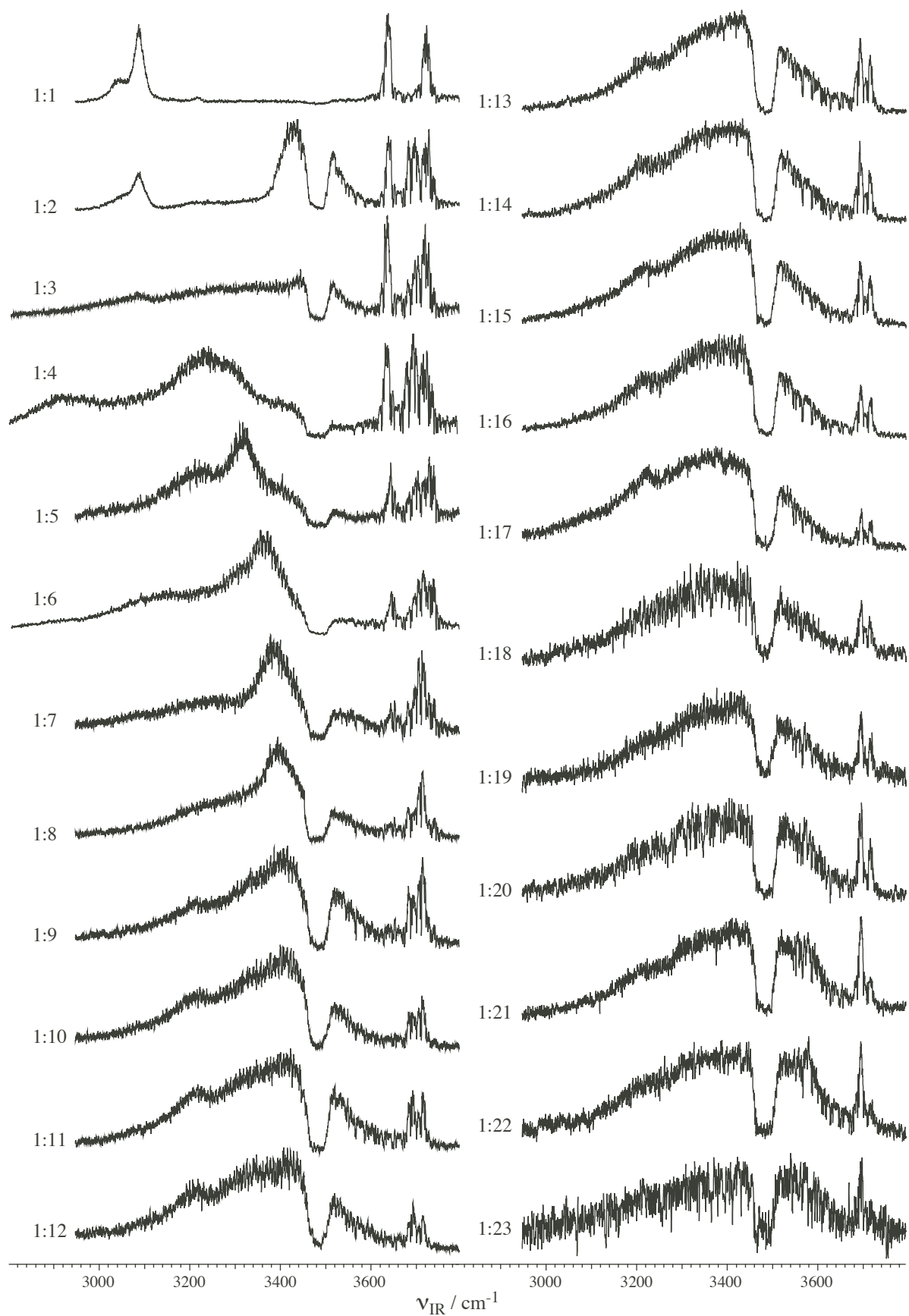


図1. $[\text{C}_6\text{H}_6-(\text{H}_2\text{O})_n]^+$, $n=1\sim 23$ の赤外スペクトル

* (3460~3500 cm^{-1} のくぼみは入射赤外光強度の低下による)