

(東北大 院理) 榎本怜子、宮崎充彦<sup>1</sup>、○藤井朱鳥、江幡孝之<sup>2</sup>、三上直彦<sup>1</sup>現・京大 院理、<sup>2</sup>現・広島大 院理

【序】 溶媒和ベンゼンカチオンクラスターは、溶液中における芳香族イオンの溶媒和構造と反応を理解する上で重要なモデル系である。当研究室ではこれまでに[Benzene-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]<sup>+</sup>について赤外・可視分光を行い、以下の知見を得た[1,2]。(1) n=1 クラスターは電荷-双極子相互作用と C-H-O 水素結合により水分子がベンゼン環側面に位置する in-plane 構造をとる。(2) n=2-3 では、水分子同士が水素結合で鎖状に結ばれて sub cluster を形成し、ベンゼンカチオンへ結合する。(3) n=4 以降では分子内プロトン移動反応が起き、クラスターはプロトン付加水クラスターH<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> にフェニルラジカル(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>•)が結合したものとなる。昨年、研究対象をベンゼン・メタノールクラスターカチオン[Benzene-(MeOH)<sub>n</sub>]<sup>+</sup>へと拡大して、その予備的な結果を報告した[3]。今回、クラスターカチオンを Ar 付加により冷却し、その詳細を調べることによって、ベンゼンカチオンとの相互作用の様相が水とメタノールでは全く異なることを明らかにした。

【実験】 光イオン化したベンゼンとメタノール、Ar との衝突により[Benzene-(MeOH)<sub>n</sub>]<sup>+</sup>と[Benzene-(MeOH)<sub>n</sub>-Ar]<sup>+</sup>クラスターを生成した。重連型四重極質量分析器を用い、初段の質量分析器で特定サイズのクラスターカチオンのみを取り出し、八重極型イオンガイド中で赤外または可視光を照射して共鳴(前期)解離を起こさせた。解離フラグメントを2段目の質量分析器で質量選別して検出した。

【結果と考察】 図1に(a) [Benzene-(MeOH)<sub>1</sub>]<sup>+</sup>と (b) [Benzene-(MeOH)<sub>1</sub>-Ar]<sup>+</sup>の赤外スペクトルの比較を示す。(a)ではクラスターの内部エネルギーによりいくつかの異性体が同時にスペクトルに寄与していると考えられるが、(b)では内部エネルギーを持ったクラスターは Ar を蒸発させてしまうので、最安

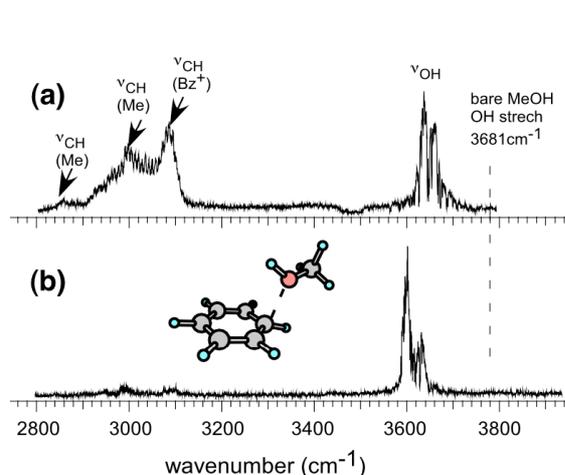


図1 (a) [Bz-(MeOH)<sub>1</sub>]<sup>+</sup>と(b)[Bz-(MeOH)<sub>1</sub>-Ar]<sup>+</sup>  
の赤外スペクトル

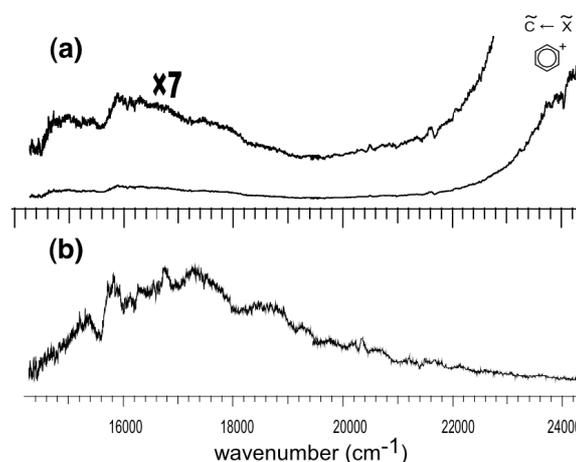


図2 (a) [Bz-(MeOH)<sub>1</sub>]<sup>+</sup>と (b) [Bz-(MeOH)<sub>1</sub>-Ar]<sup>+</sup>  
の可視スペクトル

定構造のクラスターのスペクトルが得られる。3600cm<sup>-1</sup>付近にメタノールのOH伸縮振動が、2800-3100 cm<sup>-1</sup>領域にはベンゼンカチオン及びメタノールのCH伸縮振動が現れる。(a)では、[Benzene-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]<sup>+</sup>と同様に、メタノールが芳香環C-Hと水素結合を形成するin-plane型構造によるベンゼン側CH伸縮振動の顕著な強度増強が観測されるが、(b)では全くその兆候が無い。図2は(a) [Benzene-(MeOH)<sub>1</sub>]<sup>+</sup>と(b) [Benzene-(MeOH)<sub>1</sub>-Ar]<sup>+</sup>の可視スペクトルである。(a)では24000cm<sup>-1</sup>付近にベンゼンカチオンの特徴

であるC-X遷移が観測され、更に17000cm<sup>-1</sup>付近に弱い吸収が見られる。Ar付着により最安定クラスターのみを選択すると、スペクトル(b)のように前者は消失し、後者のみが現れる。これは最安定クラスター構造では、ベンゼンカチオンの電子状態に大きな摂動が加わっていることを意味している。赤外スペクトルの結果から、メタノールが芳香環上に位置するon-top構造が最安定構造として示唆される。この構造ではメタノールの非共有電子対がπ電子の空軌道と強く相互作用することが期待され、TDDFT計算は15000cm<sup>-1</sup>付近にベンゼンカチオン

単体では現れない電子遷移を予測する。これは実験結果とよく一致し、従って、メタノールでは共有結合的な性格を帯びたon-top構造の形成が最安定であることが示された。これは溶媒の非共有電子対とπ電子軌道との相互作用が無いin-plane構造を取る水とのクラスターとは対照的である。

図3に(a) [Benzene-(MeOH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>と(b) [Benzene-(MeOH)<sub>2</sub>-Ar]<sup>+</sup>の赤外スペクトルの比較を示す。Ar付加によって冷却クラスターを選別すると、メタノール分子間で水素結合したOH基の伸縮振動による3100 cm<sup>-1</sup>付近のブロードなバンドが消失することが分かる。これは2つのメタノールが独立にベンゼンカチオンに配位した構造が、水素結合したメタノール2量体がベンゼンカチオンへ配位する構造よりも安定であることを示しており、水素結合sub-cluster形成を好む水によるベンゼンカチオンの溶媒和とは大きく異なることが分かった。

本講演ではこれに加えて、[Benzene-(MeOH)<sub>n</sub>]<sup>+</sup>(n=1-6)の赤外スペクトルを新たに観測したH<sup>+</sup>(MeOH)<sub>n</sub>のスペクトル[4]と比較し、n=5から[Benzene-(MeOH)<sub>n</sub>]<sup>+</sup>においてクラスター内プロトン移動反応が起きていることを報告する。

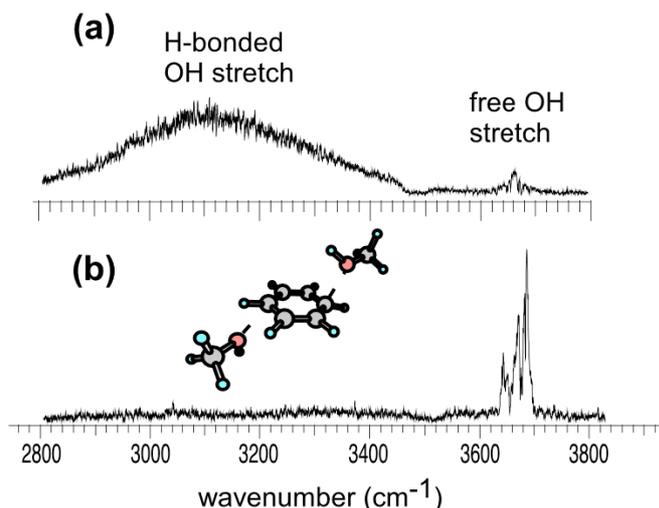


図3 (a) [Benzene-(MeOH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>と  
(b) [Benzene-(MeOH)<sub>2</sub>-Ar]<sup>+</sup>の赤外スペクトル

[1] M. Miyazaki, A. Fujii, R. Ebata, N. Mikami, Chem. Phys. Lett. **349**, 431 (2001).

[2] M. Miyazaki, A. Fujii, R. Ebata, N. Mikami, Phys. Chem. Chem. Phys. **5**, 1137 (2003).

[3] 榎本怜子、宮崎充彦、藤井朱鳥、江幡孝之、三上直彦、分子構造総合討論会 2003、1Pa094

[4] 榎本怜子、藤井朱鳥、宮崎充彦、江幡孝之、三上直彦、本討論会、2B06