

1p40 ベンジルアルコールを含むダイマーイオンの光解離分光

(九大院理^a・分子研^b) ○井筒 弘信^a, 大橋 和彦^a, 井口 佳哉^b, 日野 和之^a, 西 信之^b, 関谷 博^a

【はじめに】ベンゼン誘導体からなるダイマーイオンは、主として電荷共鳴 (CR) あるいは水素結合相互作用のいずれかにより安定化する。例えば, $[\text{C}_6\text{H}_6]_2^+$, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_6]^+$ では前者が, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]_2^+$, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_6]^+$ では後者が支配的であることが示されている。本研究では, ベンジルアルコール ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$) を含むダイマーイオン ($[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}-\text{Ar}]^+$, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_6]^+$, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}]_2^+$) において, どちらの分子間相互作用が優勢であるかについて明らかにする。

【実験】イオンビームガイド型の光解離分光装置を用いて, 赤外領域 ($3100\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$) の振動スペクトルを測定した。また, 飛行時間質量選別法を利用した光解離分光装置を用いて, 近赤外領域 ($750\text{--}1400\text{ nm}$) の電子スペクトルを測定した。

【結果と考察】図1に $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_6]^+$ および $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}]_2^+$ のOH伸縮振動領域のスペクトルを示す。 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_6]^+$ においては, 3662 cm^{-1} 付近にシャープなバンドが観測された。この振動数は, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}-\text{Ar}]^+$ の光解離スペクトルにより得られた $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}]^+$ のOH伸縮振動数とほぼ一致しており, ベンジルアルコールのOH基は, ベンゼンの π 電子と相互作用していないことを示している。一方, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}]_2^+$ のスペクトルにはOH伸縮バンドは観測されなかった。図2に $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_6]^+$ および $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}]_2^+$ の電子スペクトルを示す。縦軸は $[\text{C}_6\text{H}_6]_2^+$ の吸収極大 (920 nm) に対する相対断面積を示している。 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_6]^+$ においては, 950 nm 付近にCR相互作用に基づく吸収帯が観測された。しかし, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}]_2^+$ のCR吸収帯は観測されなかった。これらの結果から, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_6]^+$ では, ベンジルアルコールとベンゼンは水素結合しておらず, CR相互作用が支配的であるといえる。また, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}]_2^+$ においては, 水素結合相互作用が支配的であると考えられる。

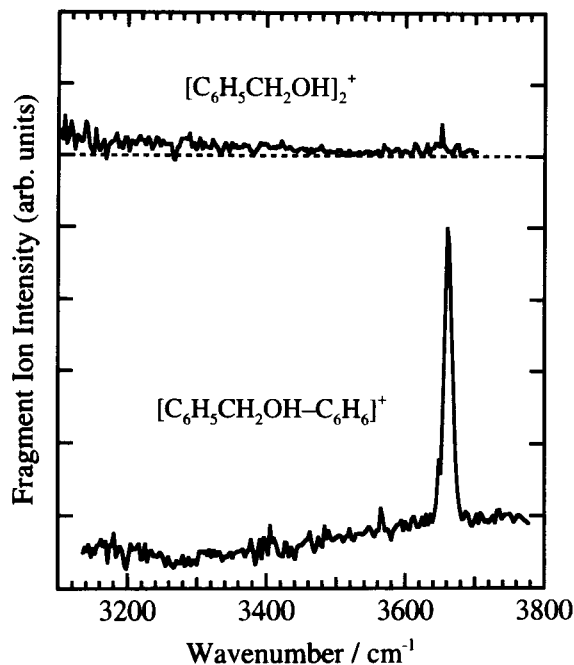


図1 OH伸縮振動領域の振動スペクトル

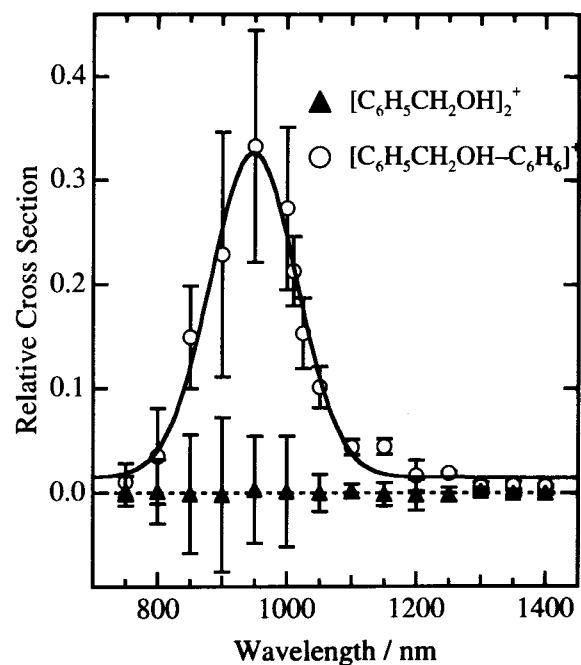


図2 CR吸収帯領域の電子スペクトル