

# アニリン-アミンクラスターイオンにおける分子間プロトン移動反応 (分子研・九大院理) ○井口佳哉、大橋和彦、本川芳樹、関谷博、西信之

## はじめに

クラスターイオン内でのプロトン移動の研究が様々な系で行われている

### ■ Phenol<sup>+</sup>-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n = 1-4)

Mikami et al. JPC 100 (1996) 4765  
JPC 100 (1996) 8131  
Kleinermanns et al. JPCA 103 (1999) 5232

電子・振動スペクトルの観測より

- n = 1, 2  
非プロトン移動型構造



- n = 3, 4  
プロトン移動型構造の存在



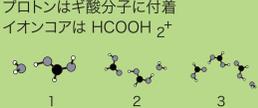
プロトン移動反応の有無は、  
サイズ増加に伴うプロトン親和力の増加に起因すると  
結論づけている

### ■ H<sup>+</sup>•(HCOOH)<sub>n</sub>•H<sub>2</sub>O (n = 1-5)

Inokuchi and Nishi, JPCA 106 (2002) 4529

振動スペクトルの観測より

- n = 1-3  
プロトンはギ酸分子に付着  
イオンコアは HCOOH<sub>2</sub><sup>+</sup>



- n = 4, 5  
プロトンが水分子に移動  
イオンコアは H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>

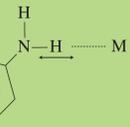


サイズ増加に伴い、余剰プロトンは  
プロトン親和力の大きいギ酸から  
水へと移動

## 本研究

アニリンイオンを含むクラスターにおいてプロトン移動は生じるか？

溶媒のプロトン親和力とプロトン移動反応の間に相関があるか？



■ 溶媒として、アミン分子のみを使用

- N-H...Nという水素結合様式が類似
- プロトン親和力の関数として、プロトン移動の研究が可能

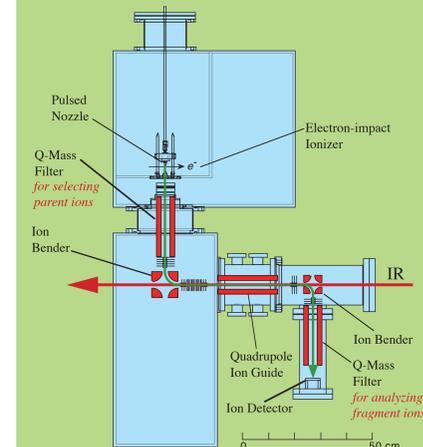
溶媒がクラスターだと、このクラスター構造  
にプロトン親和力が依存する

■ 質量選別赤外光解離分光法  
密度汎関数法 により構造を決定

これによりクラスター内でのプロトン移動  
の有無を検討する

M	プロトン親和力 (kJ/mol)
Ammonia	853.6
Methylamine (MA)	899.0
Dimethylamine (DMA)	929.5
Trimethylamine (TMA)	948.9

## 実験・計算について



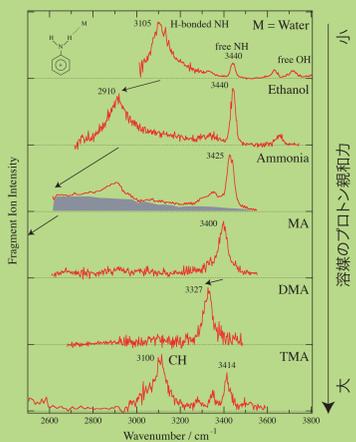
### ■ 赤外光解離分光

- 左に示したタンデム型質量分析装置により赤外光解離スペクトルを測定
- 電子衝撃イオン化 (クラスターイオン生成)
- 四重極質量分析計 (目的のイオンを選別)
- 四重極イオンガイド (ここで赤外光を照射)
- 四重極質量分析計 (解離生成イオンを選別)
- イオン量検出
- 光解離生成イオンの収量を赤外光の波数に対してプロットすることにより、赤外光解離スペクトルを得る

### ■ 密度汎関数法

- B3LYP/cc-pVDZ
- 構造最適化と振動数計算を行う
- 実測の光解離スペクトルと理論スペクトルを比較

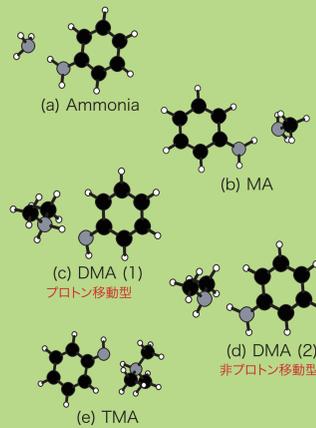
## 赤外光解離スペクトル



- 水素結合したN-H基の伸縮振動
  - 水 (3105 cm<sup>-1</sup>)、エタノール (2910 cm<sup>-1</sup>)とプロトン親和力が增大することに、低波数に大きくシフトしていく
  - 溶媒がより強くプロトンを引き付けている
  - MA以上でさらに低波数側へとシフトし、測定不可能に
- フリーのN-H基の伸縮振動
  - 水 (3440 cm<sup>-1</sup>) - MA (3400 cm<sup>-1</sup>)まで、少しずつ減少
  - DMAになると突然3327 cm<sup>-1</sup>まで大きく減少する
  - 大きな構造変化が生じているのか？
- TMAとのクラスター
  - 解離生成物はプロトン付加した TMA
  - ~3100 cm<sup>-1</sup>と~3400 cm<sup>-1</sup>のバンドが同程度の強度を持つ

## クラスター構造

B3LYP/cc-pVDZにて構造最適化



### ■ Ammonia, MAとのコンプレックス

- 非プロトン移動型構造
- アニリンのN-H基のプロトンはアニリン側に残っている

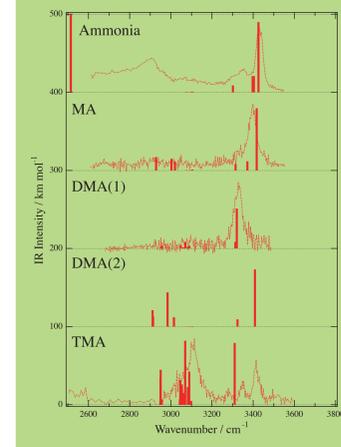
### ■ TMAとのコンプレックス

- プロトン移動型構造
- アニリンのN-H基のプロトンはアニリン側から離れ、TMA側に乗り移っている

### ■ DMAとのコンプレックス

- 非プロトン移動型 両方の構造が安定
- エネルギー的には プロトン移動型の方がより安定

## 理論スペクトルとの比較



### ■ Ammonia, MAとのクラスター

- 理論スペクトルは実測のバンド位置をよく再現

非プロトン移動型 の構造をとる

### ■ DMAとのクラスター

- DMA(1)の理論スペクトルの方がより実測に近い  
最も強いバンドの位置が DMA(1)で再現されている  
DMA(2)で予言されているような、3000 cm<sup>-1</sup>付近の比較的強度の強いバンドが実測には存在しない

プロトン移動型 の構造をとる

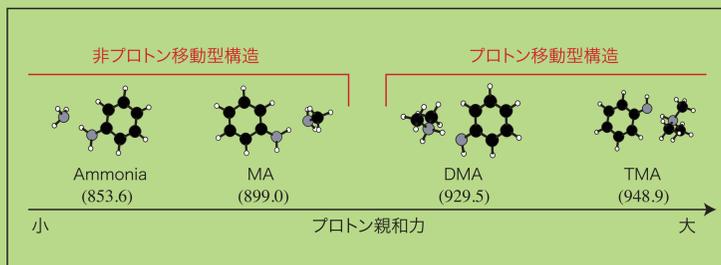
### ■ TMAとのクラスター

- 理論スペクトルは実測のバンド位置をよく再現  
~3100 cm<sup>-1</sup>付近と~3400 cm<sup>-1</sup>付近に強度が同程度のバンドが存在する
- 解離生成物が、プロトン移動後の H<sup>+</sup>•TMAである

プロトン移動型 の構造をとる

## まとめ

赤外光解離スペクトル、密度汎関数法によりアニリン-アミンイオンの構造を決定



溶媒のプロトン親和力が 929.5 kJ/mol 以上であればアニリンイオンとの間で  
プロトン移動する可能性がある