

1A03 赤外光解離分光法によるアニリン-水クラスターイオンの幾何構造と分子間プロトン移動反応の研究

(¹分子研、²九大院理) ○ 井口佳哉¹、大橋和彦²、本川芳樹²、関谷博²、西信之¹

Infrared Photodissociation Spectroscopy of [Aniline-(Water)₁₋₈]⁺: Structural Change from Branched and Cyclic to Proton Transferred Forms

(IMS¹ and Kyushu U.²) ○ Y. Inokuchi¹, K. Ohashi², Y. Honkawa², H. Sekiya², and N. Nishi¹

【はじめに】水和クラスターイオンは、生体内機能や水溶液中の電解質の存在様式などと深く関連していることから、クラスターの中でも特に注目されている系である。その中でも特に芳香族分子イオンに注目すると、気相におけるその水和クラスターの研究が複数のグループによって報告されている[1-4]。これらのクラスターでは、水分子がある個数以上になると芳香族分子イオンからプロトンを容易に引き抜くことが知られており、その個数はベンゼンイオンで4個[1]、フェノールイオンでは3個[2]ないし4個[3]である。これら2つの系では、イオンの特定のサイトにクラスター内のすべての水分子が集合することによりプロトン移動が発生している。一方、アニリンイオンでは二つの結合サイト (NH 基) が存在することから、その構造とプロトン移動反応との関係に興味を持たれる。本研究では、[Aniline-(Water)₁₋₈]⁺ に対して赤外光解離分光法を適用し、その赤外スペクトルを得た。また密度汎関数法により [Aniline-(Water)₁₋₅]⁺ の安定構造と理論スペクトルを計算した。これらの情報にもとづき、水分子の数と、水和アニリンイオンの構造及びプロトン移動反応との関係について検討した。本系については、中永らによりその赤外スペクトルおよび分子軌道計算の結果が既に報告されているが、[Aniline-(Water)₁₋₆]⁺ におけるプロトン移動の可能性については言及されていない[4]。

【実験と計算】 [Aniline-(Water)₁₋₈]⁺ の赤外光解離スペクトルは、タンデム型質量分析装置と OPO 赤外レーザを用いて測定した[5]。第一の四重極質量分析計により選別した親イオンを四重極イオンガイドへ導入し、ここで赤外レーザを照射する。赤外吸収により解離生成する娘イオンを第二の四重極質量分析計により分離・検出する。娘イオンの収量を、赤外レーザの波数に対してプロットすることにより、親イオンの赤外光解離スペクトルを得た。また、構造最適化と赤外スペクトルの計算は GAUSSIAN 98 を使い、B3LYP/cc-pVDZ レベルで行った。

【結果と考察】 図1に [Aniline-(Water)_n]⁺ ($n = 1-8$) の赤外光解離スペクトルを示す。3550-3800 cm⁻¹ 領域のシャープなバンドは水のフリーな OH の伸縮振動、それより低波数側のバンドは水素結合した OH の伸縮振動および NH 伸縮振動に帰属することができる。図2に $n = 1-5$ の 3550-3800 cm⁻¹ の領域を拡大して示した。実測のスペクトル (ドット) は、複数のローレンツ型関数 (点線) に分解することが出来る。矢印の位置の吸収は水分子のフリー-OH の対称伸縮振動、反対称伸縮振動であり、両者の間に存在するバンドは一方の OH 基が水素結合した水分子のフリー-OH 伸縮振動である。図2の実測スペクトルの下に、対応する理論スペクトルを示した。これらの理論スペクトルは図3に示した安定構造について得られたものである。 $n = 1-3$ および5のイオンについては最安定異性体のみで、 $n = 4$ については最安定構造と第二の安定構造の理論スペクトルにより、実測のスペクトルを説

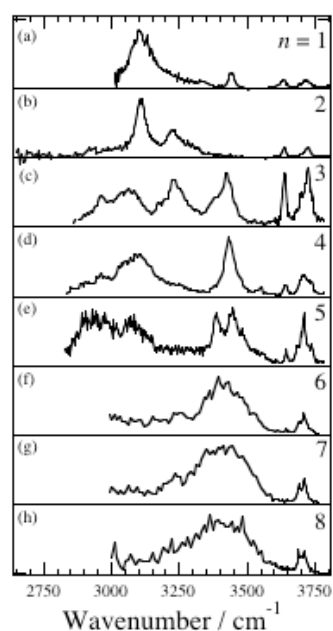


図1 赤外光解離スペクトル

明することができる。 $n = 1$ と 2 については、対称伸縮、反対称伸縮振動のみが出現し、その間にバンドが出現していないことから OH 基は水素結合に関与していないことがわかる。これらのイオンは、1I、2I のような、NH 基の先端に水 1 分子が溶媒和した構造であることが示唆される。 $n = 3$ については、対称伸縮、反対称伸縮振動の間に新たなバンドが出現しており、少なくとも水 1 分子の OH 基は水素結合に関与していることがわかる。3I のような、一方の NH 基に水 2 分子が鎖状に連なった構造はこの実測スペクトルをよく再現する。 $n = 4$ の実測スペクトルは 4 つの成分に分離することができ、その内 3 成分は 4I (2 分子ずつそれぞれの NH 基の先に鎖状に結合した構造) によって説明できるが、 3710 cm^{-1} の成分は 4II (環状構造) に由来すると考えられ、2 種類の構造異性体が共存している。 $n = 5$ イオンの実測スペクトルは 4 つの極大をもつが、このスペクトル形状は 5I (環状構造 + 1 分子) の理論スペクトルによく対応している。 3550 cm^{-1} 以下の領域のスペクトル形状についても、これらの安定構造により合理的に説明することができる。 $n = 1-3$ では、すべての分子およびイオンが一列に並んだ鎖状構造をとる。それに対し $n = 5$ では環状構造へと変化する。 $n = 4$ はこの構造変化の境目にあたるクラスターサイズであり、鎖状、環状構造の両方が存在する。計算によると鎖状構造の方が安定であり、 3550 cm^{-1} 以下のスペクトル形状の大部分が鎖状構造で説明できることから、 $n = 4$ の最安定構造は鎖状であると考えられる。

一方、図 1 から明らかのように、 $n = 5$ と 6 の間でそのスペクトルに大きな変化が見られる。すなわち、 $n = 5$ までのサイズで強く出現していた、 3000 cm^{-1} 付近の (水素結合した NH 伸縮振動と帰属される) 強い吸収が観測されず、そのかわりに 3350 cm^{-1}

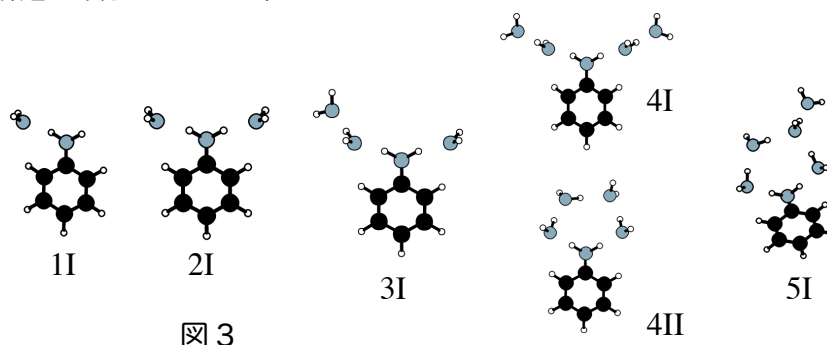


図 3

付近に極大をもつブロードで強い吸収が観測されるようになる。また、 $n = 6-8$ は互いに類似したスペクトルを与える。同様のスペクトルは、プロトン付加水クラスターや、プロトン移動した芳香族分子クラスターイオンなどでも観測されており、アニリンイオンにおいても $n = 6$ 以上でクラスター内プロトン移動が生じている事が示唆される。しかしこれまでに観測されたクラスターとは異なり、プロトン移動した水和アニリンイオンでは水の対称伸縮および反対称伸縮振動が非常に弱い。これは、両方の OH 基がフリーとなった水分子が少ないためであり、クラスターは環状構造を取っているものと予想される。予備的な分子軌道計算によると、 $n = 6$ クラスターでは、環状構造をとりながらプロトン移動が発生した構造が安定に存在しうることがわかり、この結果も $n = 6$ からのプロトン移動反応を支持している。

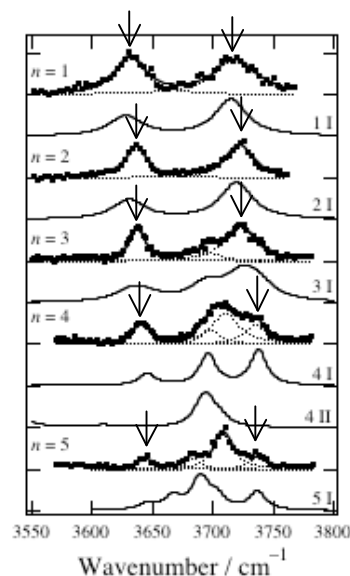


図 2 スペクトルの比較

[1] M. Miyazaki et al., Phys. Chem. Chem. Phys. **5**, 1137 (2003). [2] T. Sawamura et al., J. Phys. Chem. **100**, 8131 (1996). [3] K. Kleinermanns et al., J. Phys. Chem. A, **103**, 5232 (1999). [4] T. Nakanaga and F. Ito, Chem. Phys. Lett. **348**, 270 (2001). [5] Y. Inokuchi and N. Nishi, J. Chem. Phys. **114**, 7059 (2001).