



赤外光解離分光法による
アニリンイオンの溶媒和構造と
分子間プロトン移動反応の研究

井口佳哉 (分子研)

本川芳樹 君 (九大院理、大学院生)

大橋和彦 助教授 (九大院理)

関谷 博 教授 (九大院理)

西 信之 教授 (分子研)



分子クラスターイオン

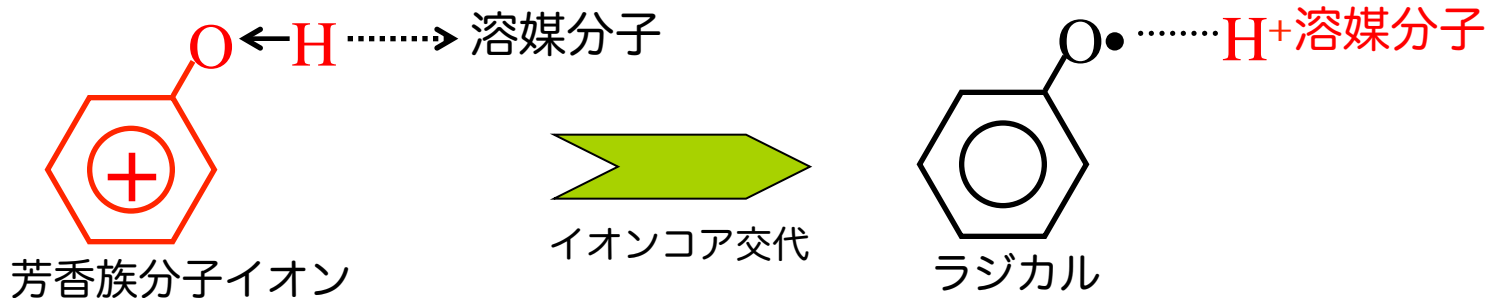
- ◆分子クラスターイオン内の正電荷の存在形態、幾何構造

何がイオンコアとなっているのか？

- ◆イオンコア構造は、クラスターを構成する個々の分子のイオン化ポテンシャル、プロトン親和力(PA)に大きく影響される。

- ◆(芳香族分子) – (アミン、水) クラスターイオン

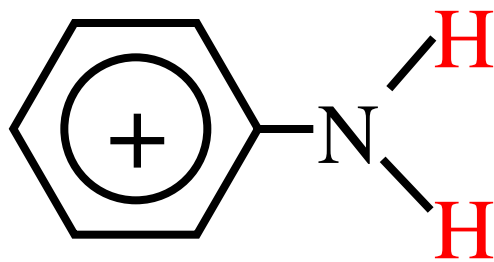
芳香族分子イオンからのプロトン移動反応 → イオンコアの交代



水素結合の様式
溶媒分子のPA ⇔ プロトン移動反応 の関係は？



本研究



2つの等価な水素結合サイト

アニリンイオンを含むクラスターイオン

- A) アニリン-アミン (1 : 1) イオン
- B) アニリン-水 (1 : n) イオン ($n = 1 - 8$)

分子の種類、個数を変えて、溶媒のプロトン親和力を変化させることができる。

溶媒和構造、分子間プロトン移動反応

質量選別 赤外光解離分光法 → 赤外スペクトル
密度汎関数法 → 構造最適化、赤外スペクトル計算

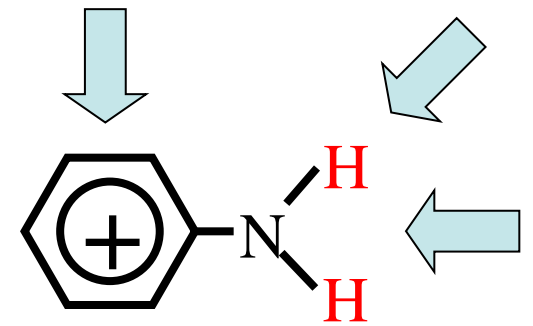


アニリンーアミン (1 : 1) イオン



アニリンーアミン (1 : 1) イオン

M	プロトン親和力 kcal/mol
アンモニア [NH ₃]	204.0
メチルアミン [NH ₂ CH ₃ , MA]	214.9
ジメチルアミン [NH(CH ₃) ₂ , DMA]	222.2
トリメチルアミン [N(CH ₃) ₃ , TMA]	226.8

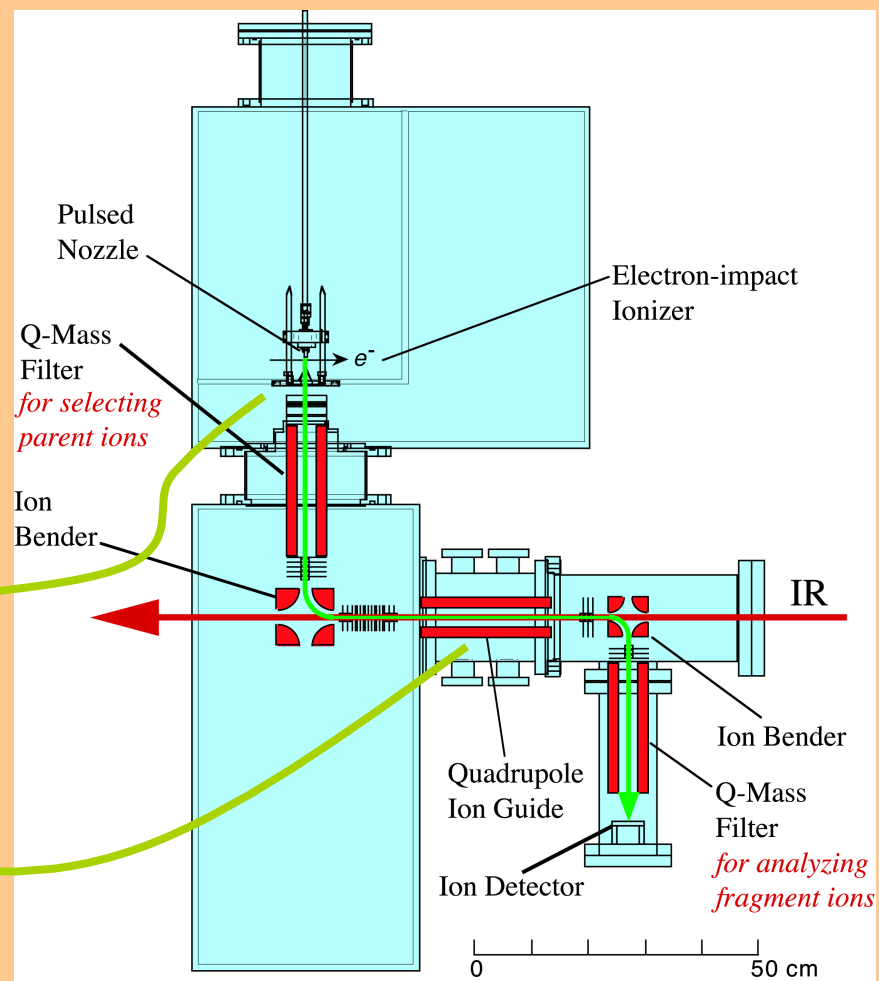
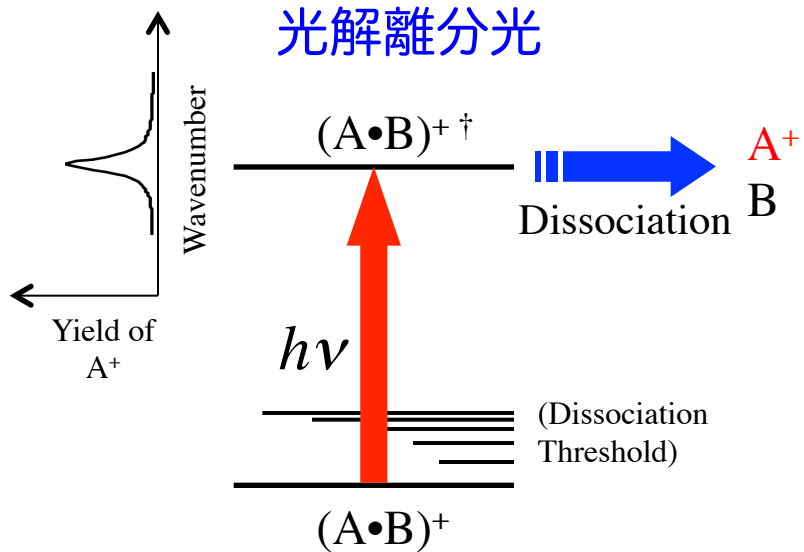


アミンはどのサイトに溶媒和していくのか？
分子間プロトン移動反応が発生するのか？
溶媒分子のプロトン親和力が增大するとどうなるのか？

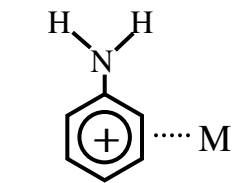


実験について

光解離分光



赤外光解離



質量選別

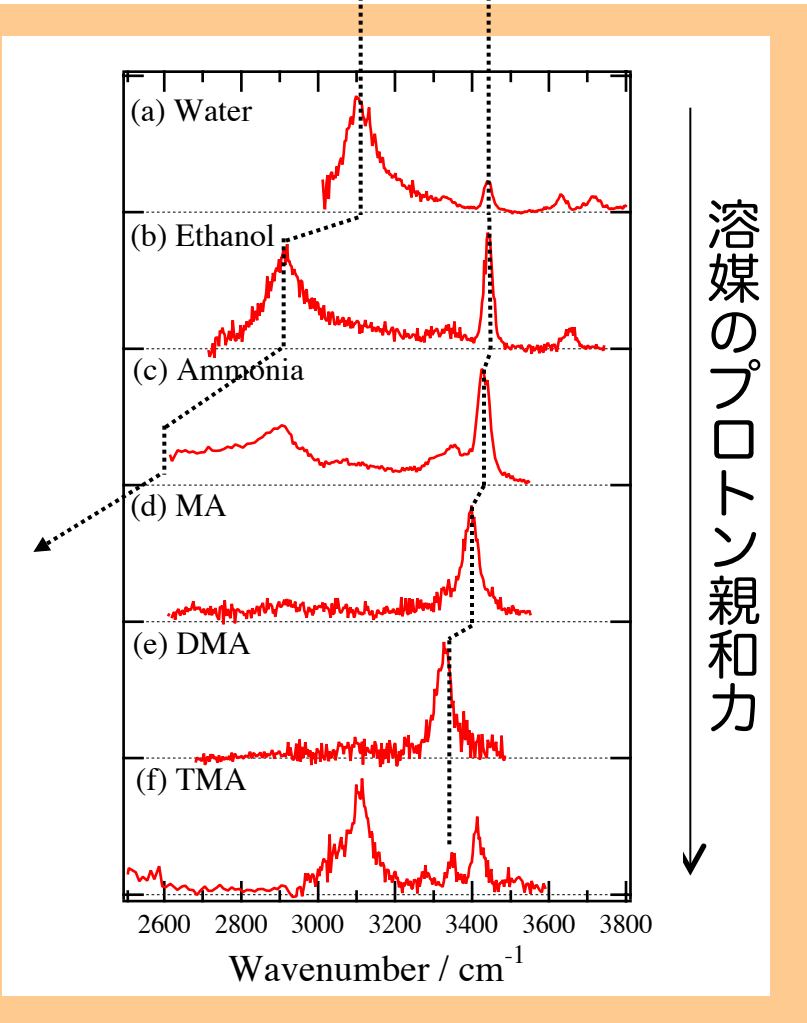


数100 μ s後
プロトン移動?

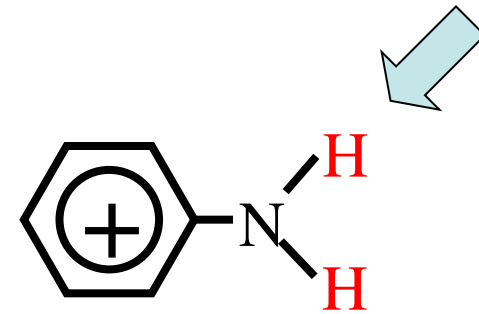


赤外光解離スペクトル

水素結合したNH フリー-NH



- ・フリーと水素結合したNH両方を観測
- NH₂に対して偏った方向から水素結合



- ・フリー-NH
Water-MA
3400-3440 cm⁻¹の範囲内
DMA
MAから73cm⁻¹と大きくシフト
MAとDMA間で大きな構造変化？
- ・TMA
3100 cm⁻¹付近に新たにバンドが出現



最適化構造

B3LYP/cc-pVDZ

プロトン親和力 / kcal mol⁻¹

204.0

214.9

222.2

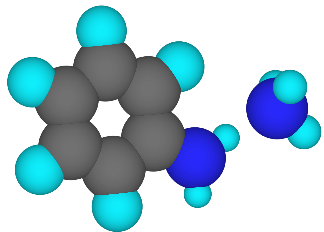
226.8

アンモニア

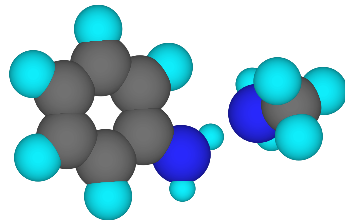
メチルアミン

ジメチルアミン

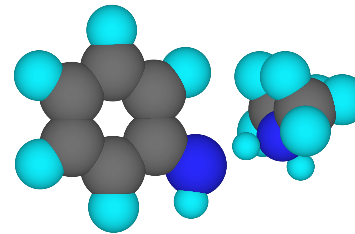
トリメチルアミン



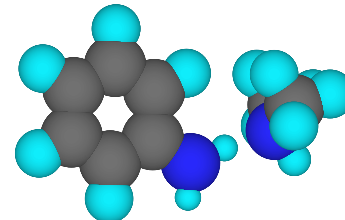
非プロトン移動



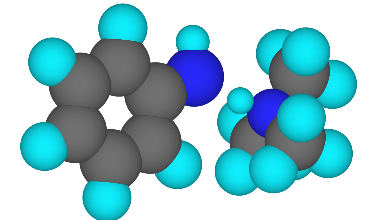
非プロトン移動



プロトン移動



非プロトン移動
($\Delta E = +56 \text{ cm}^{-1}$)



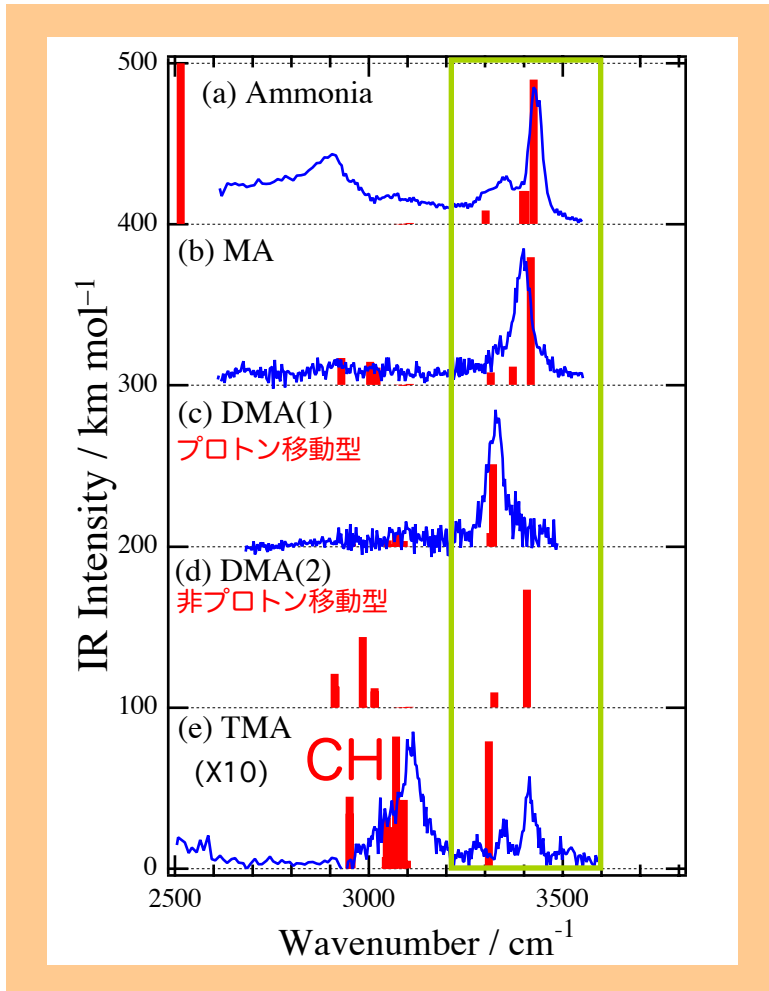
プロトン移動

プロトン親和力が増加すると、プロトン移動型が安定となる
ジメチルアミンでは両方の構造が安定



赤外スペクトルの比較

フリーNH



- アンモニア、メチルアミン
フリーNHのバンド位置をよく再現
→ **非プロトン移動型**
- ジメチルアミン
プロトン移動型構造の方が、実測のフリーNHのバンド位置をよく再現
→ **プロトン移動型**
- トリメチルアミン
3100 cm^{-1} 付近にCH伸縮振動が出現
光解離スペクトルの強度パターンをよく再現
→ **プロトン移動型**

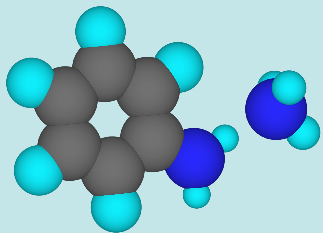


アニリンーアミン (1 : 1) イオン

溶媒のプロトン親和力

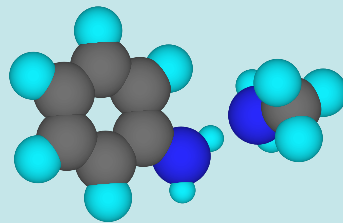


アンモニア



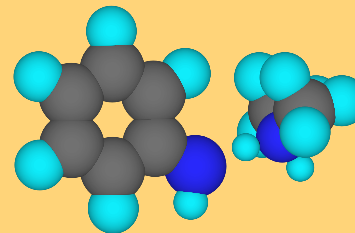
非プロトン移動

メチルアミン



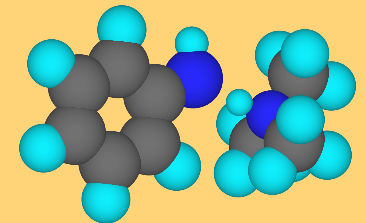
非プロトン移動

ジメチルアミン



プロトン移動

トリメチルアミン



プロトン移動

溶媒のプロトン親和力の増加に伴い、アニリンサイトからプロトンが引き抜かれることを確認した。



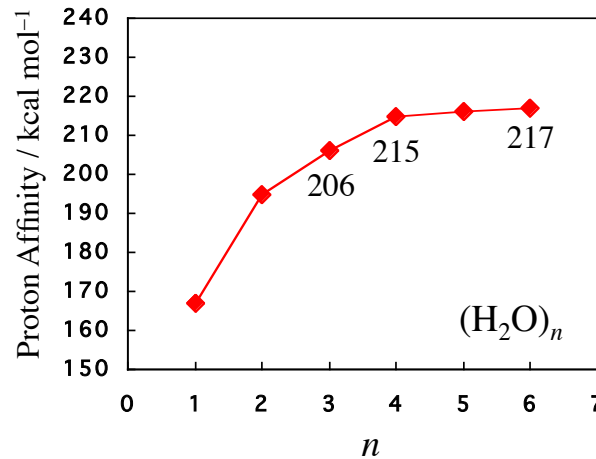
アニリン-水 (1 : n) イオン



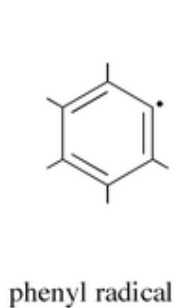
芳香族分子イオンの水和クラスター

・水クラスターのプロトン親和力
サイズ増加に伴い増加する。

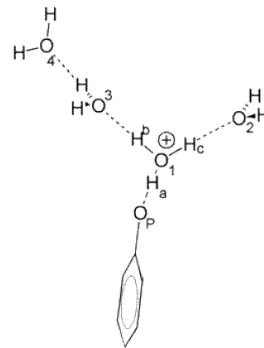
→ クラスタ内の水分子の
個数を増加させることで、溶
媒のプロトン親和力を増大さ
せることができる



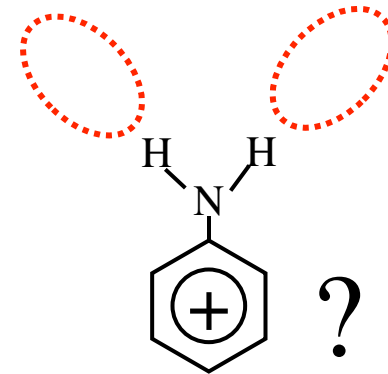
・水がある分子数を超えるとイオンから水クラスターへプロトン移動し、
ラジカルとプロトン付加水クラスターを生成する。



ベンゼンイオン
4個より
Miyazaki et al. (2003)



フェノールイオン
4個より
Kleinermanns et al. (1999)
(3個からという説も)



アニリンイオンでは？



本研究

•水和アニリンイオン $[\text{aniline}-(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ ($n = 1-8$)

•赤外光解離分光法 → 赤外スペクトルを得る

•密度汎関数法

B3LYP/cc-pVDZレベル

構造最適化、赤外スペクトル計算



この比較により
安定構造を決定

•溶媒和構造、分子間プロトン移動反応

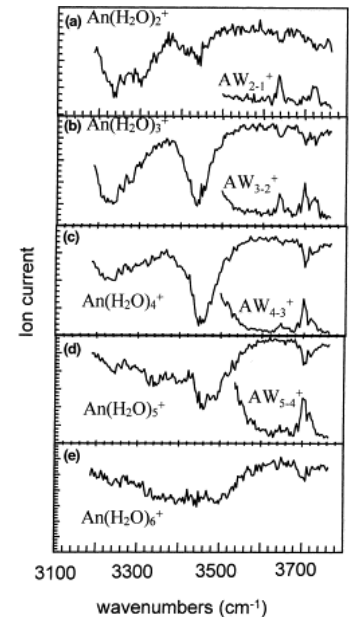
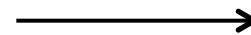
cf. Nakanaga and Ito (2001)

$[\text{aniline}-(\text{H}_2\text{O})_{2-6}]^+$ 赤外光解離スペクトル

多光子イオン化

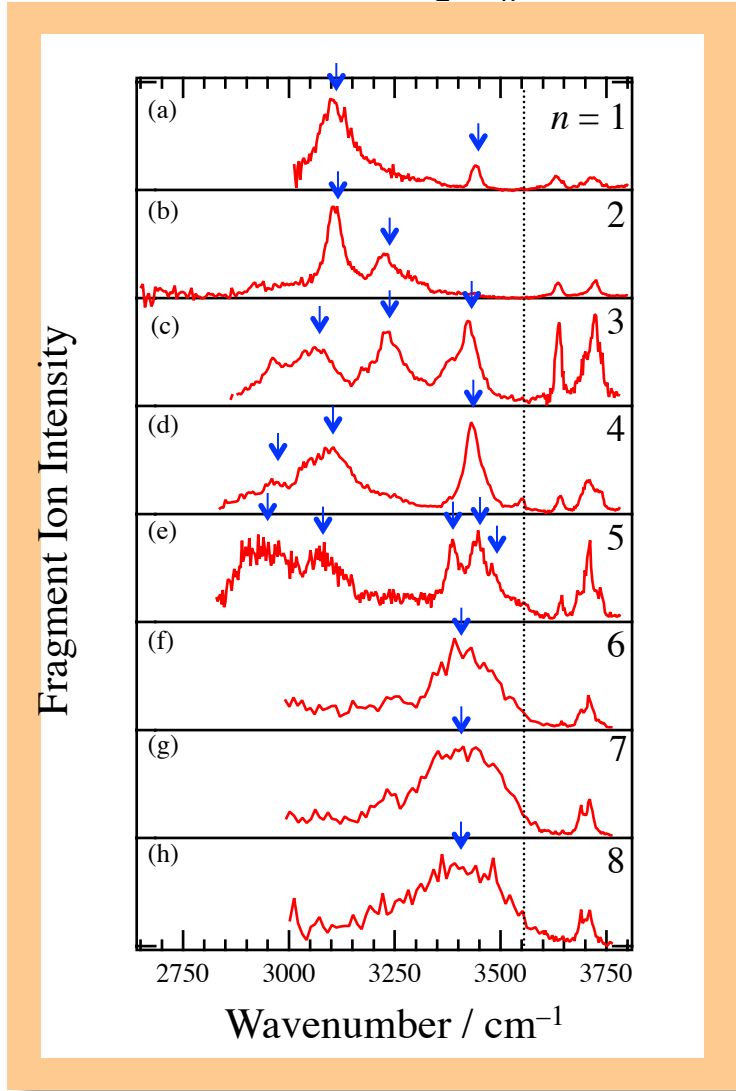
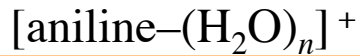
$n = 2, 3$ 鎖状構造 $n \geq 4$ 環状構造

プロトン移動に関する記述なし





赤外光解離スペクトル



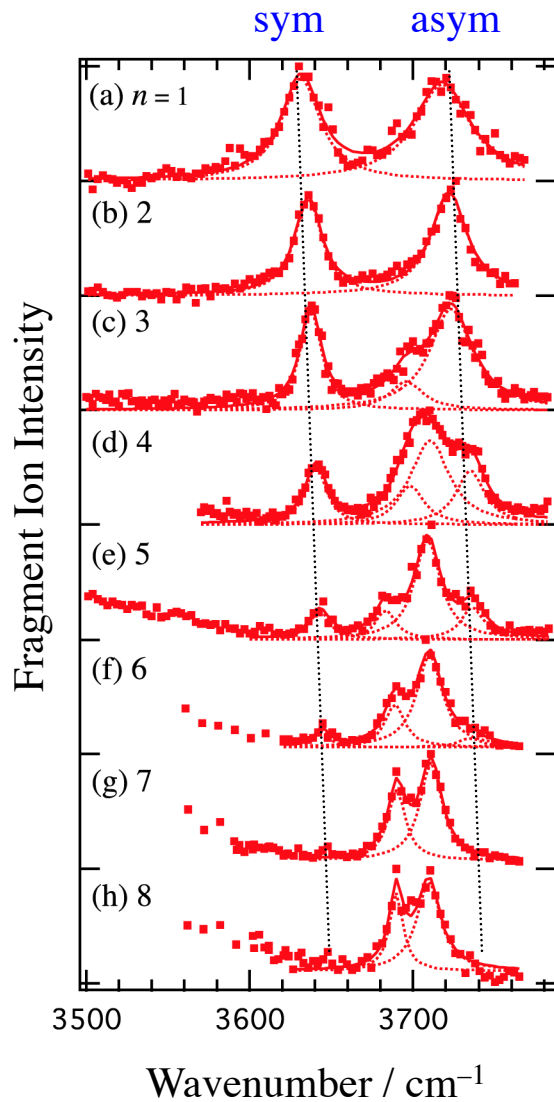
$\geq 3550 \text{ cm}^{-1}$
フリーOHの伸縮振動

$< 3550 \text{ cm}^{-1}$
水素結合したOHの伸縮振動
NH伸縮振動

$n = 6-8$ のスペクトルが類似



赤外光解離スペクトル フリーOH伸縮振動領域



・複数のローレンツ関数によりスペクトルを分解できる。

$n = 1, 2$ 2個

$n = 3$ 3個

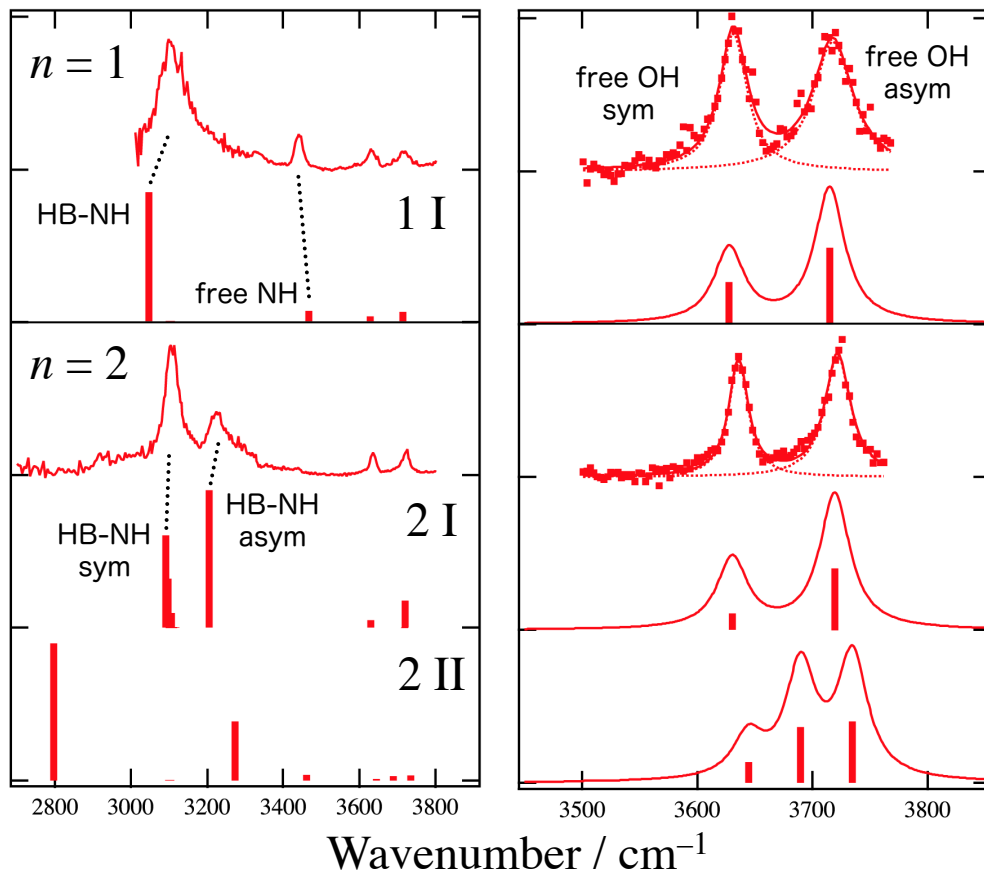
$n = 4, 5$ 4個

・サイズが大きくなると、水の対称伸縮振動、反対称伸縮振動の強度が弱くなる。

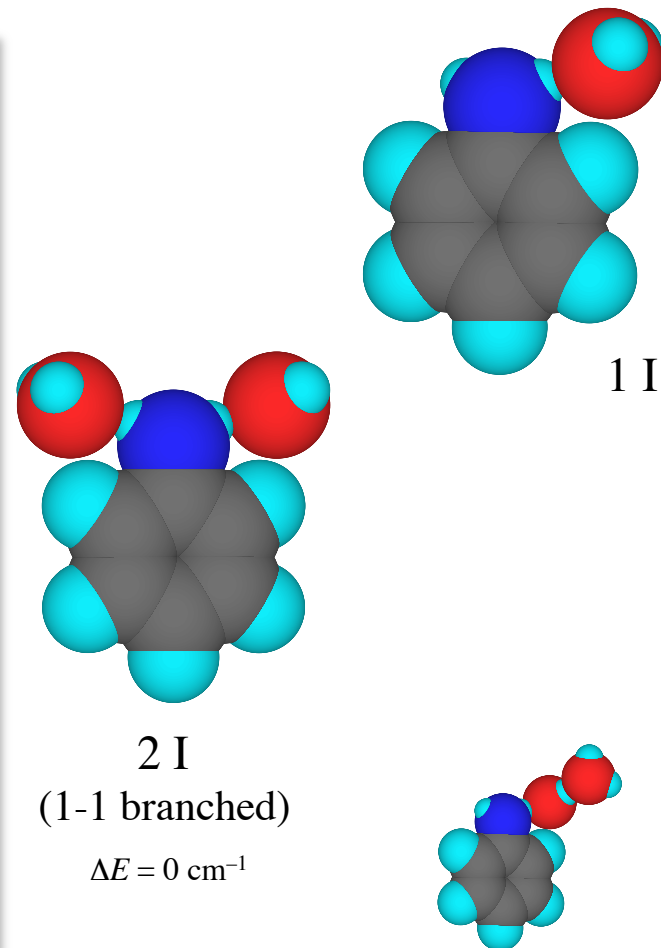
→ 環状構造？



Aniline⁺-(H₂O)_{1,2} 安定構造と赤外スペクトル



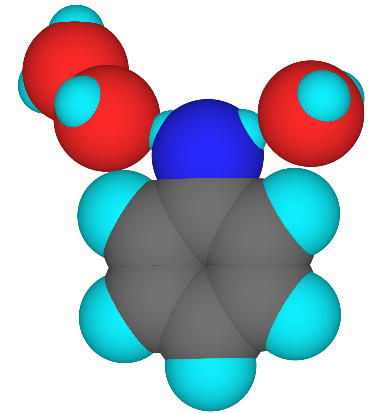
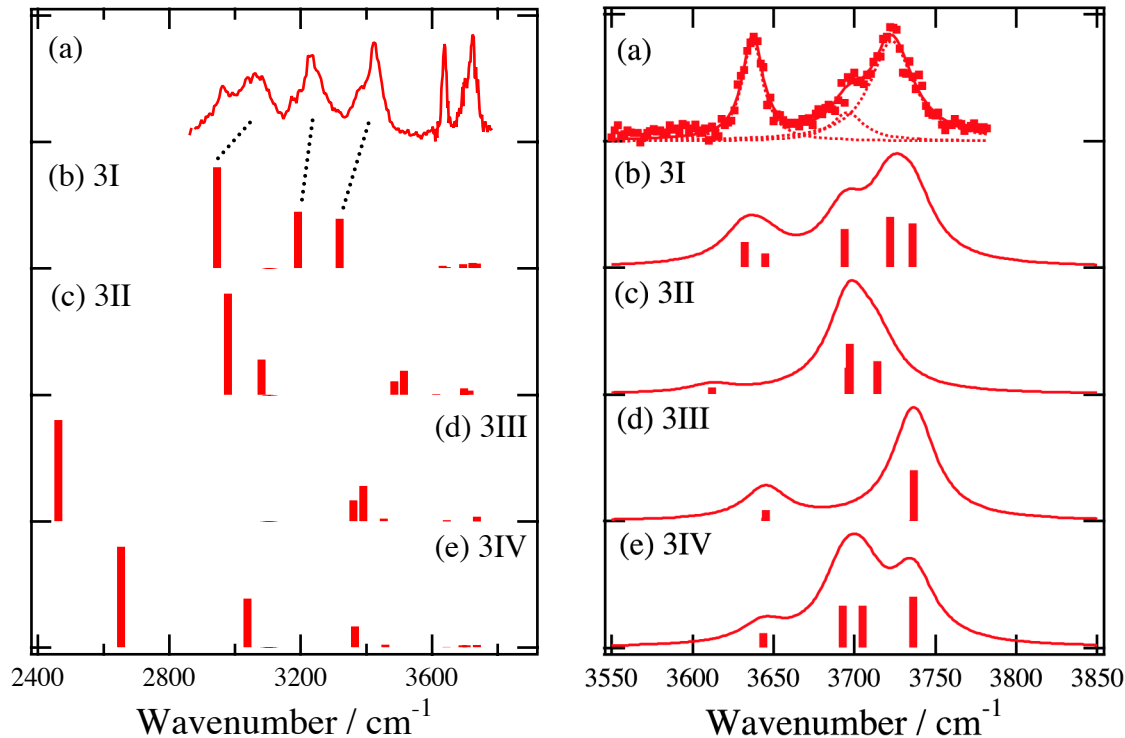
HB=Hydrogen-Bonded



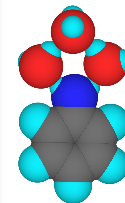
n = 1および2の安定構造はそれぞれ1I、2I。



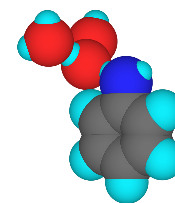
Aniline⁺-(H₂O)₃ 安定構造と赤外スペクトル



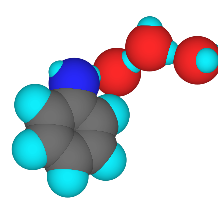
3 I
(2-1 branched)



3 II
+523 cm⁻¹



3 III
+1088 cm⁻¹



3 IV
+1137 cm⁻¹

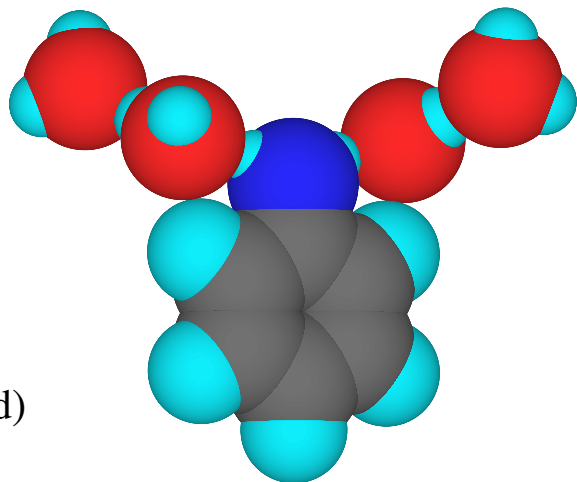
2800–3500 cm⁻¹の領域で強度の近い3本のバンドが存在するのは3Iのみ。
free OHの領域 3Iが3696 cm⁻¹の弱いショルダーを再現。

$n = 3$ の安定構造は3I。

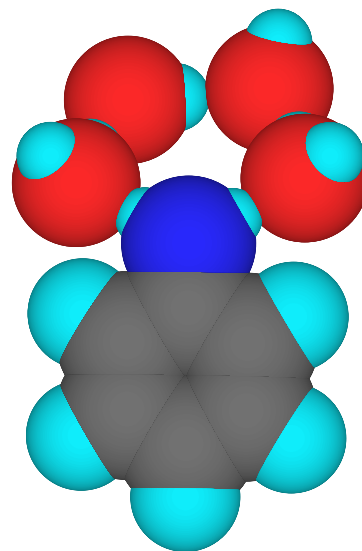


Aniline⁺-(H₂O)₄ 安定構造

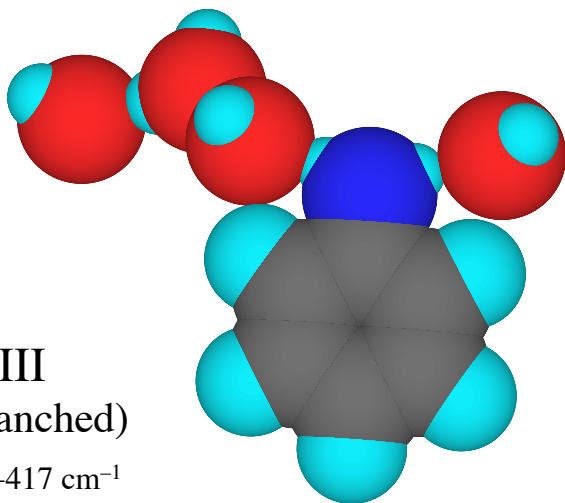
4 I
(2-2 branched)
 $\Delta E = 0 \text{ cm}^{-1}$



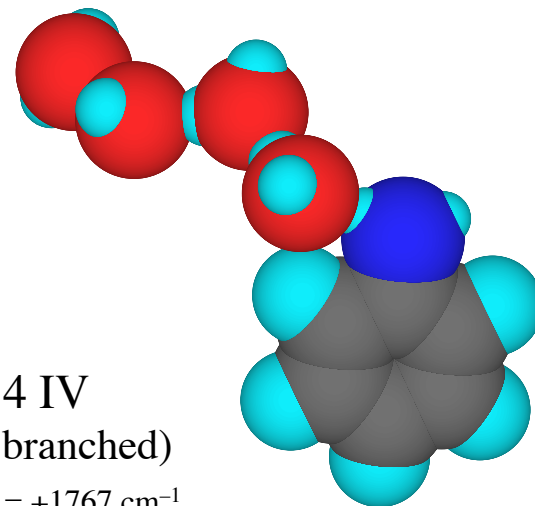
4 II
(5-member cyclic)
 $\Delta E = +52 \text{ cm}^{-1}$



4 III
(3-1 branched)
 $\Delta E = +417 \text{ cm}^{-1}$

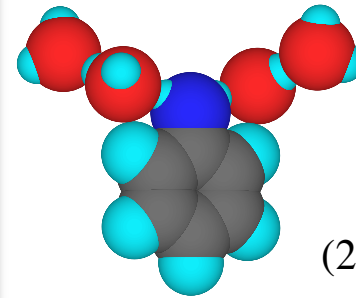
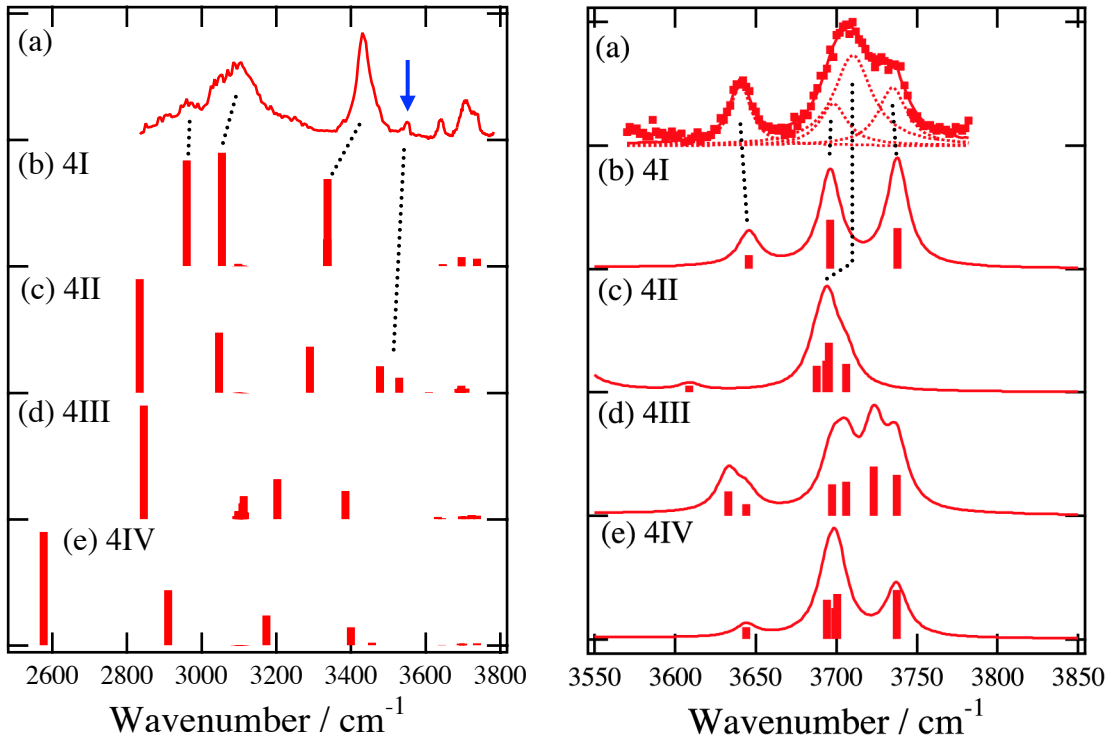


4 IV
(4-0 branched)
 $\Delta E = +1767 \text{ cm}^{-1}$

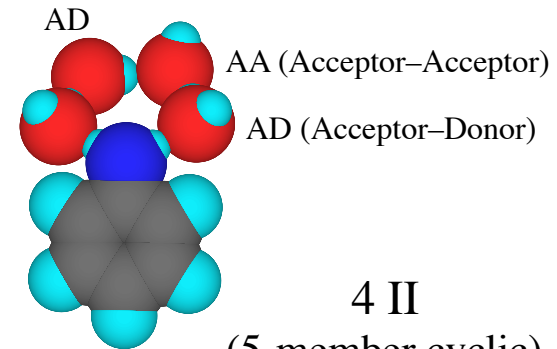




Aniline⁺-(H₂O)₄ 赤外スペクトル



4 I
(2-2 branched)



4 II
(5-member cyclic)

4Iと類似しているが、3550cm⁻¹の弱いバンドとfree OHの領域の一致がよくない。
free OHの領域 4Iと4IIのスペクトルの重ね合わせで説明可能。

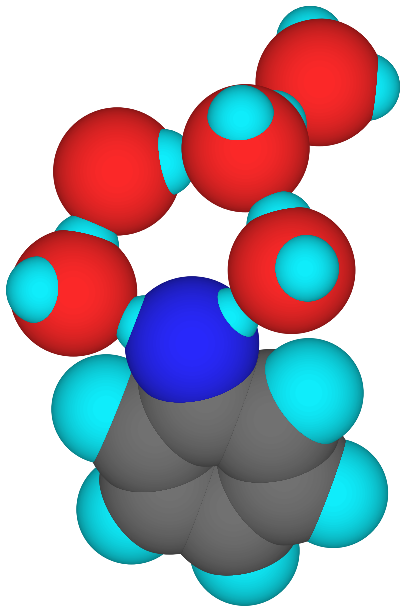
AAに溶媒和したADの、水素結合したOHの伸縮振動が↓の位置に出現。

→ 4IIの存在を示唆。

***n* = 4では、4Iと4IIが共存。**

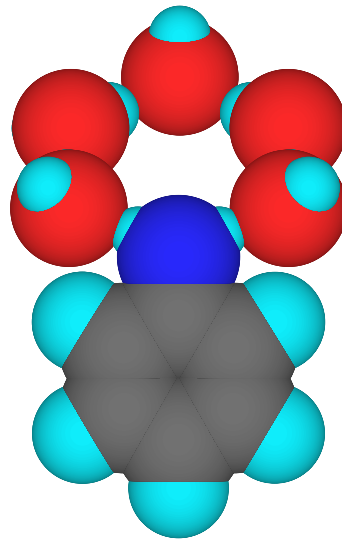


Aniline⁺-(H₂O)₅ 安定構造



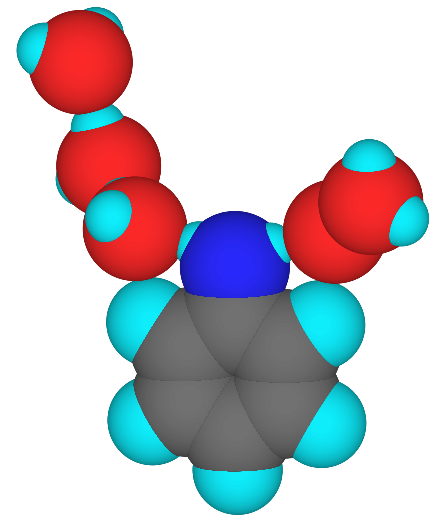
5 I
(5-member cyclic + 1)

$$\Delta E = 0 \text{ cm}^{-1}$$



5 II
(6-member cyclic)

$$\Delta E = +313 \text{ cm}^{-1}$$

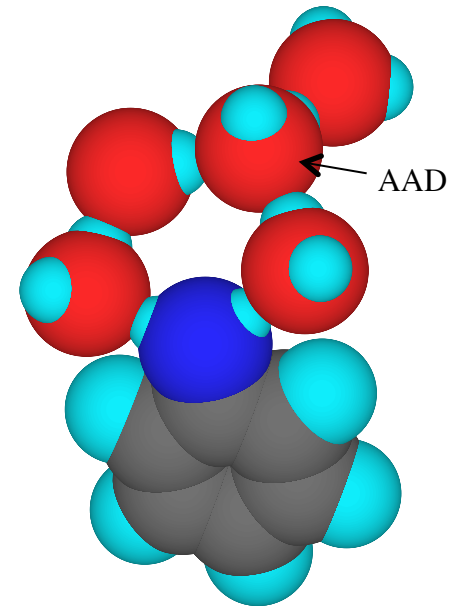
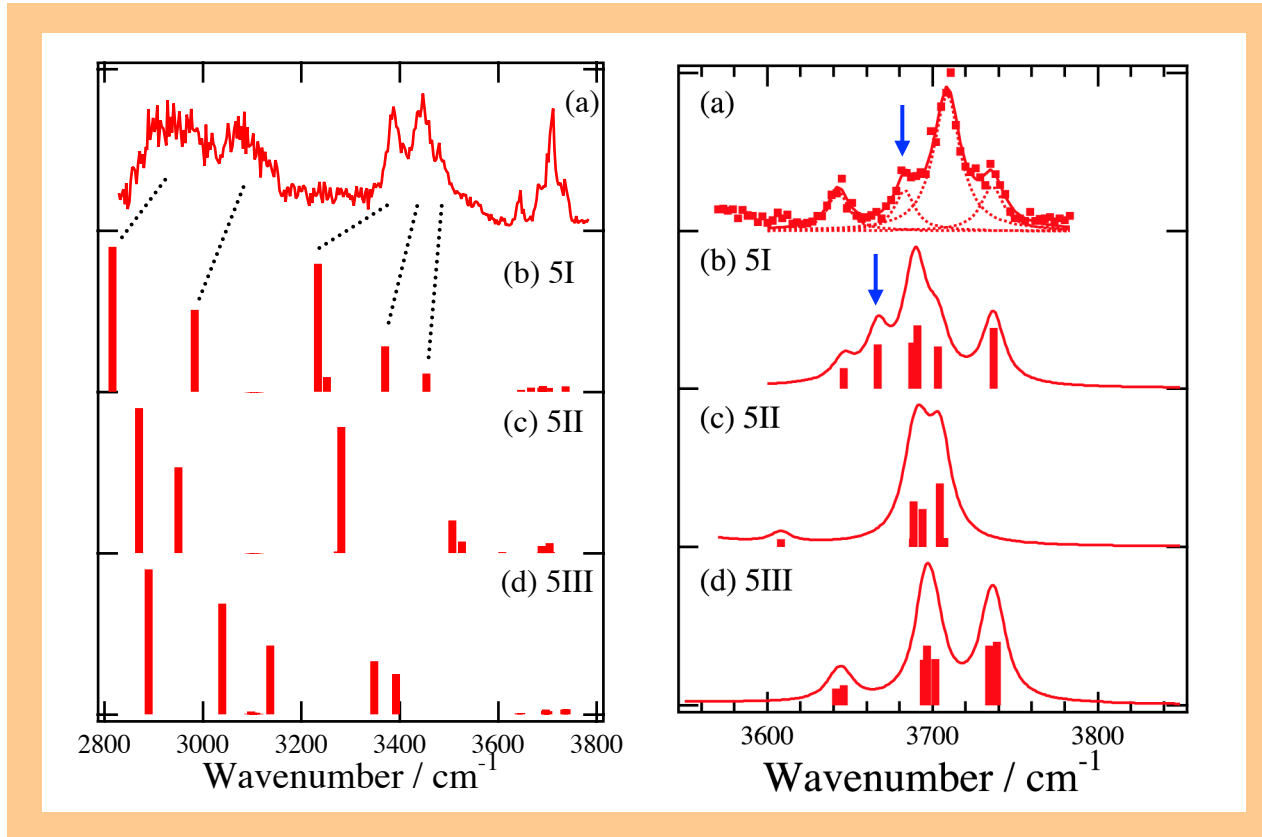


5 III
(3-2 branched)

$$\Delta E = +935 \text{ cm}^{-1}$$



Aniline⁺-(H₂O)₅ 赤外スペクトル



5 I
(5-member cyclic + 1)

スペクトル全体のパターンが実測と類似しているのは5I。
free OHの領域 5Iが実測スペクトルの4つの極大の存在を再現。

$n = 5$ の安定構造は5I。



Aniline⁺-(H₂O)₁₋₅の構造

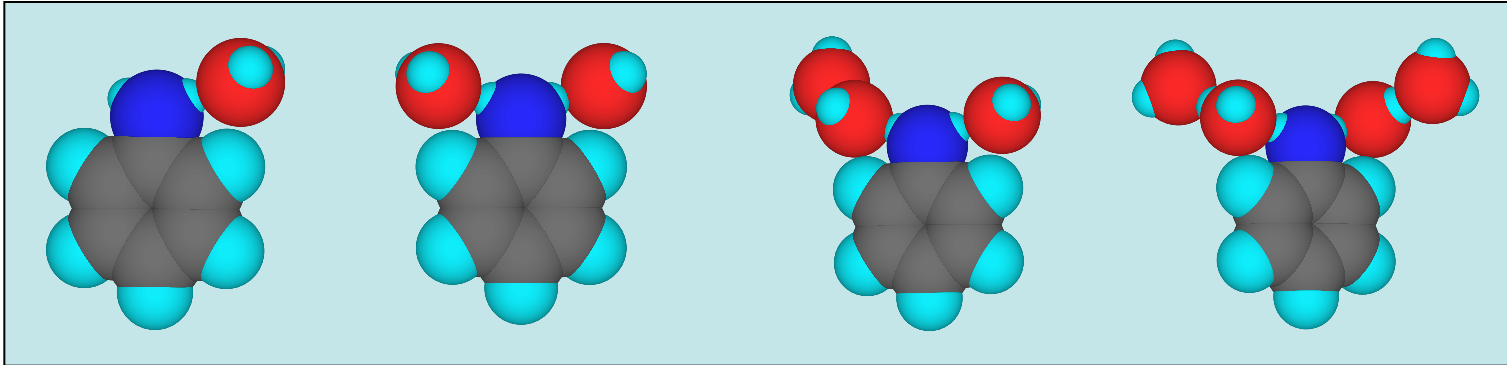
$n = 1$

2

3

4

5



鎖状

$n = 4$ を境界として構造が変化

$n = 1-3$

鎖状構造

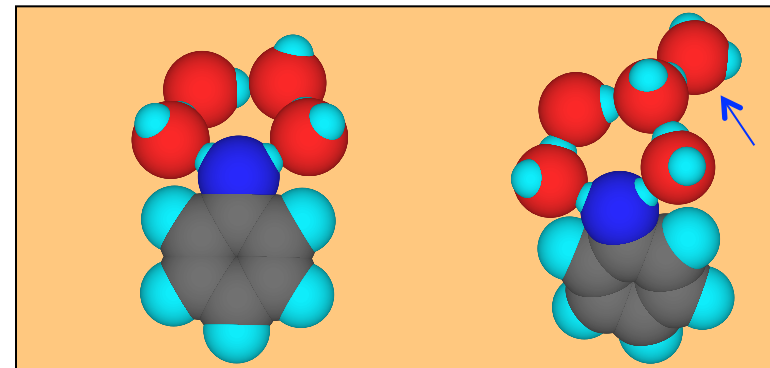
$n = 4$

鎖状・環状構造

$n = 5$

環状構造

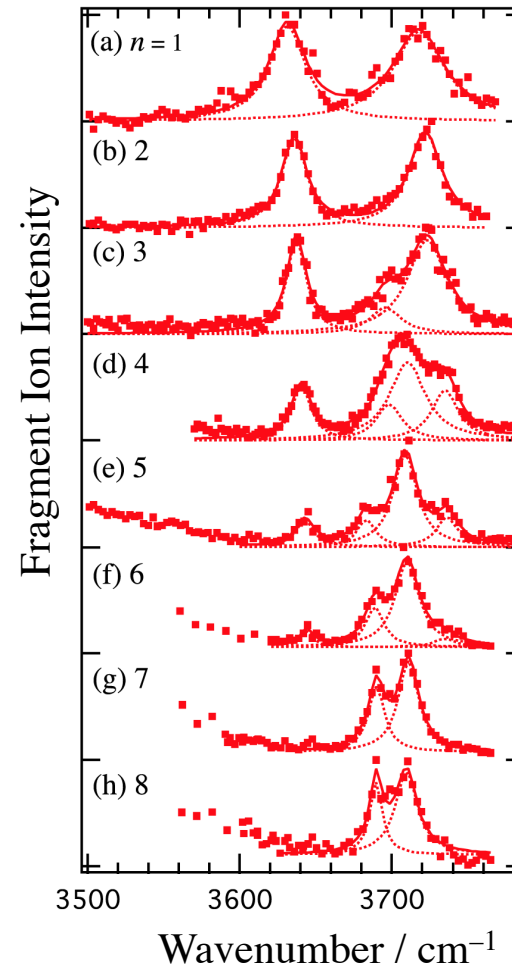
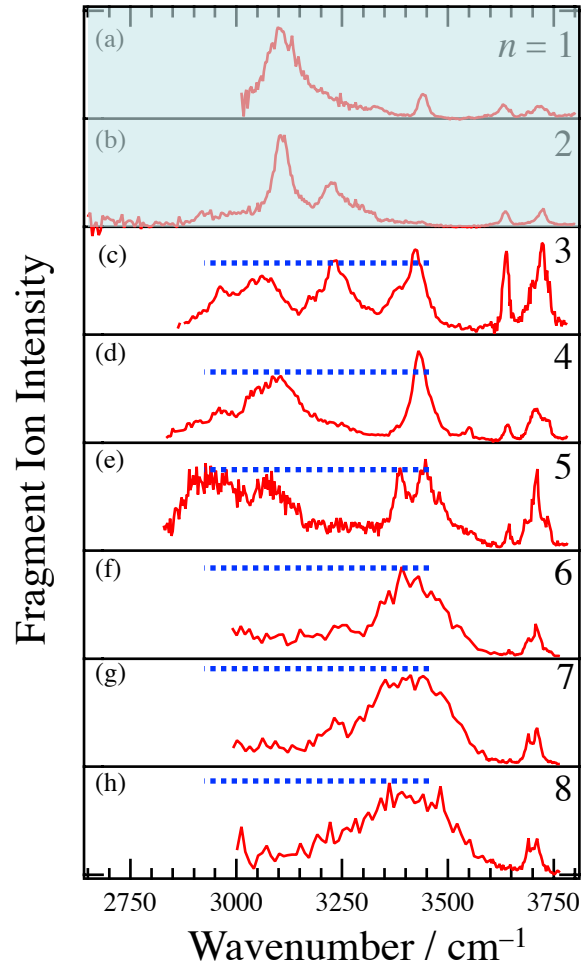
環状



$n = 5$ では、環構造をターミネートしている水分子に、残りの1分子が溶媒和することにより環状構造を安定にしている。



[Aniline-(H₂O)₆₋₈]⁺



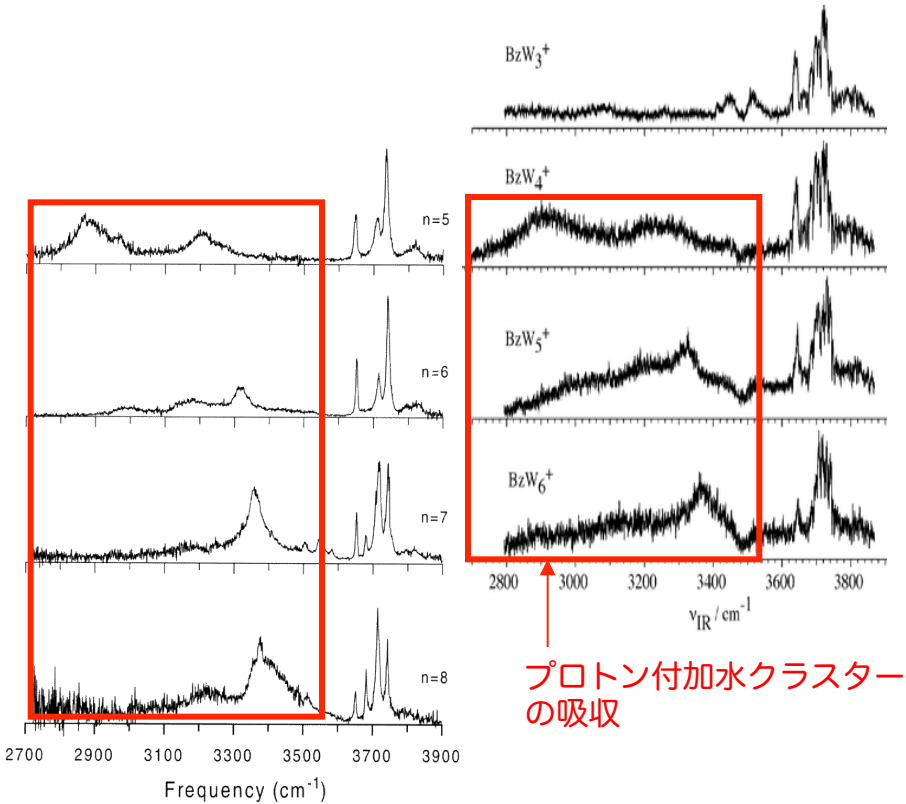
$n = 1-5$ と $6-8$ でスペクトルが非常に異なる。

3000 cm⁻¹付近の強い吸収が消滅。3400 cm⁻¹付近にブロードな吸収を観測。
水分子の対称伸縮、反対称伸縮振動が弱い。環状構造か？



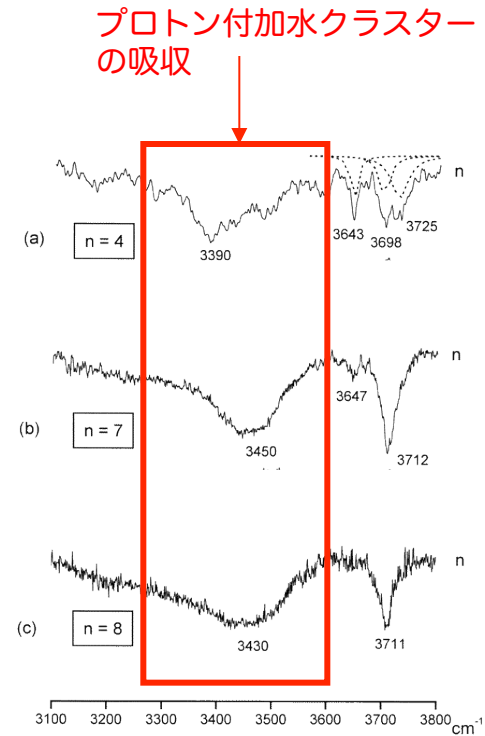
スペクトルの比較

プロトン移動した系では、3400 cm⁻¹付近にブロードな吸収を与える。



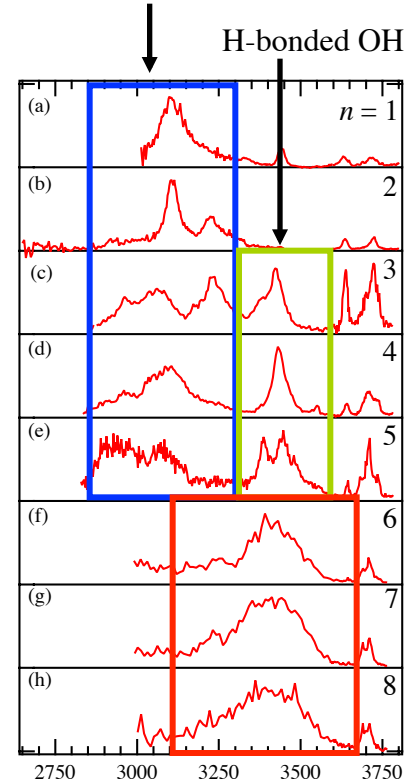
$\text{H}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$
Lee et al. (2000)

$[\text{C}_6\text{H}_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n]^+$
Miyazaki et al. (2003)



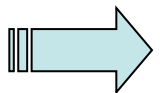
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n]^+$
Kleinermanns et al. (1999)

H-bonded NH of aniline⁺



$[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n]^+$
This work.

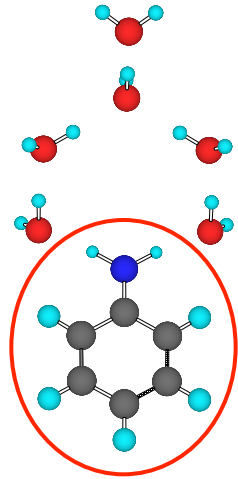
$n = 6-8$ ではaniline⁺のNH伸縮振動が観測されず。3400cm⁻¹付近にブロードな吸収。



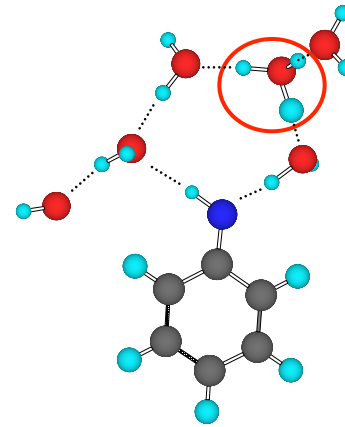
$n \geq 6$ で分子間プロトン移動反応が発生。



[Aniline-(H₂O)₆]⁺ 最適化構造



5-member cyclic + 1



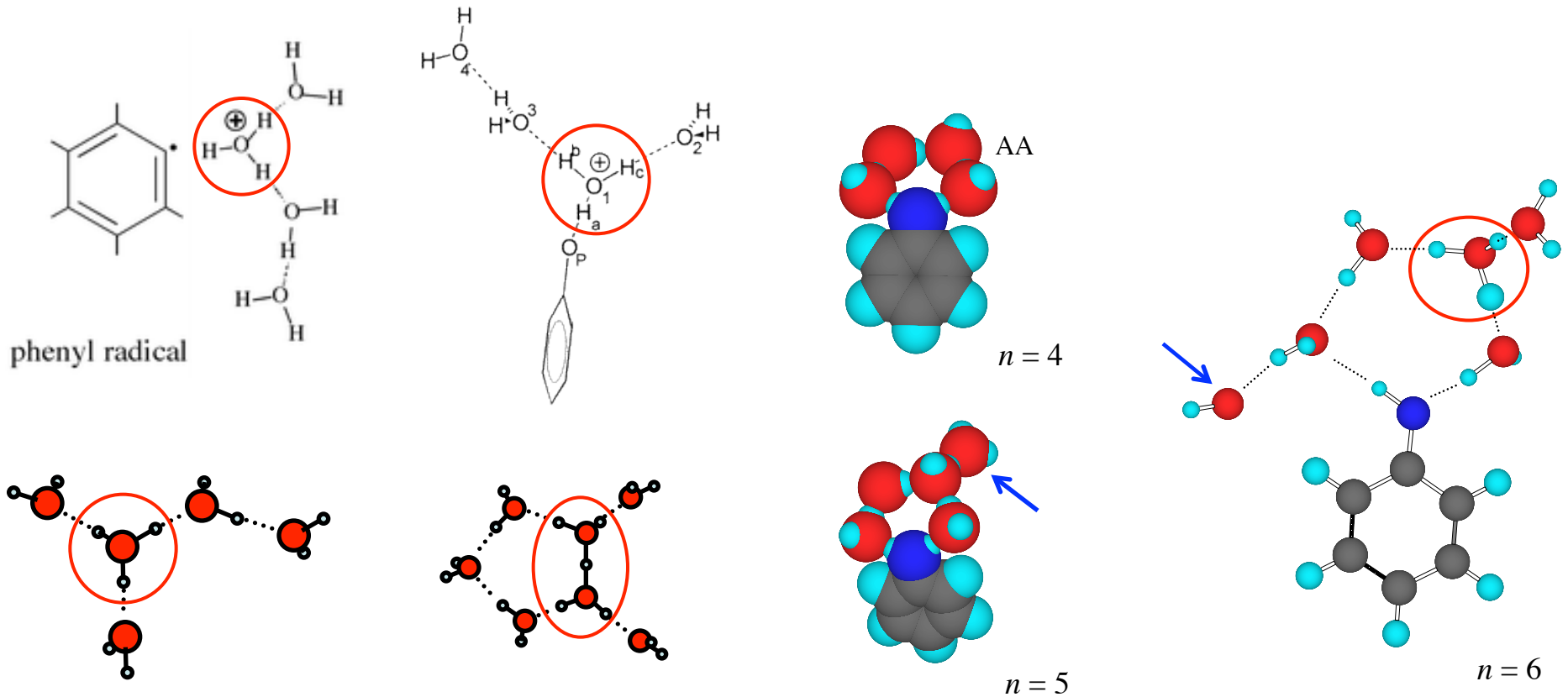
cyclic
proton-transferred

$n = 5$ 以下では存在しなかった、**プロトン移動した環状構造**が $n = 6$ から出現。

→ 実測の結果を支持。



安定なクラスター構造の特徴



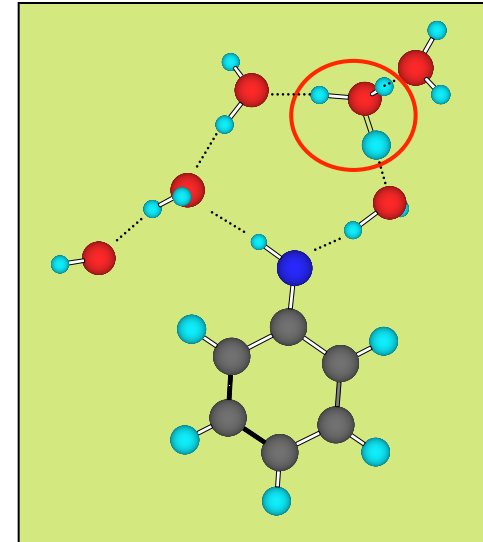
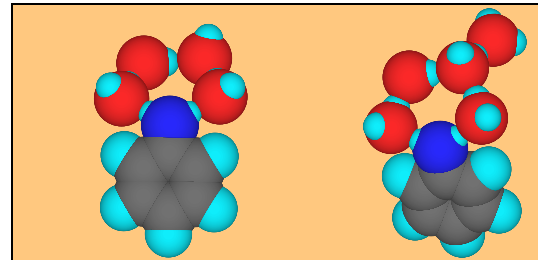
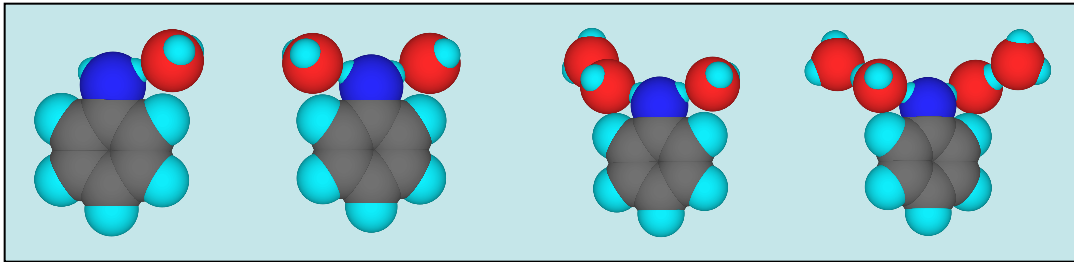
- ✓イオンコアのすべてのOH基が水素結合している時にその構造が安定に存在できる。
- ✓環状構造をターミネートしている分子に溶媒和する、余分な1分子の存在 (↘で示した分子) が、環状プロトン移動構造を安定化している。



アニリン-水 (1 : n) イオン

• [aniline-(H₂O)_n]⁺ の幾何構造を明らかにした。

- $n = 1-3$ 鎖状構造
- $n = 4$ 鎖状・環状構造
- $n = 5$ 環状構造
- $n \geq 6$ 環状プロトン移動構造



• 環状構造、プロトン移動構造が安定に存在するには、**周囲の溶媒によるコア構造の安定化**が重要な役割を果たしている。



まとめ

アニリンイオンへの溶媒分子種や分子数を変化させて、その溶媒和構造、分子間プロトン移動反応を議論した。

◆アニリンーアミン（1：1）イオン

- 一方のNH基に偏って溶媒和した構造をとる。

芳香族ラジカルとアミン分子が、その間に存在するプロトンを引き合っている。

- アミン分子のプロトン親和力が増加していくと、あるところからプロトンがアミンへと移動し、イオンコアをプロトン付加アミンに交代させる。

◆アニリンー水（1： n ）イオン

- 両方のNH基が水素結合に関与し、サイズが増加すると鎖状→環状へと構造変化する。

- $n \geq 6$ では、環状構造をとりながらプロトンを移動させた構造をとる。

