

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 (分子研) 井口佳哉

【はじめに】芳香族イオンが溶媒和されると、イオンから溶媒分子へのプロトン移動が発生し、芳香族ラジカルとプロトン付加溶媒分子が生成する場合がある。この系ではこれまでに、ベンゼンやフェノールのクラスターイオンについて分光学的研究が行われており、その溶媒和構造およびプロトン移動反応の詳細が明らかとなっている[1-3]。プロトンの引き付けやすさを表すプロトン親和力 (PA) は、この分子間プロトン移動反応の傾向をよく予測する量である。芳香族ラジカル ($R\cdot$) と溶媒分子 (S) がクラスター内でプロトンを引っ張り合っているとすると (図1 参照)、PA の大きい方へプロトンが付着しイオンコアを形成するのは必然であると考えられ、事実、上記のクラスターイオンではほぼその傾向に従う。一方、アニリンイオンは、図2に示した様に、等価な二つの NH 結合を持つ。アニリンイオンに対して溶媒は、図2における①のように等価な位置から溶媒和していくのか、それとも②の様にどちらかに偏った位置へと結合していくのであろうか。また溶媒分子の個数が増加していった時にこの二つの NH 基がどのような分子間ネットワークを形成するだろうか。このような溶媒和構造の任意性は、図1のプロトン移動反応にも少なからず影響を与えるであろう。本研究では、赤外光解離分光法により、アニリン-アミン(1:1)及びアニリン-水(1:1-8)クラスターイオンの赤外スペクトルを測定した。また、密度汎関数法によりそ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、各クラスターイオンの溶媒和構造の詳細とその特徴、分子間プロトン移動反応の有無とその PA との関係について議論する。



図1

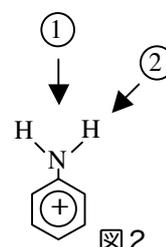


図2

【実験と計算】アニリンクラスターイオン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 赤外レーザーを用いて測定した[4]。アニリン、溶媒及びアルゴンの混合ガスをパルスノズルを通して真空装置へと導入する。パルスノズル直下に配置された電子銃により電子衝撃イオン化を行い、クラスターイオンを生成させた。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、ここで赤外レーザーを照射する。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、赤外レーザー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 GAUSSIAN98 を使い、B3LYP/cc-pVDZ レベルで行った。

【アニリン-アミン(1:1)イオン】アミン分子として、アンモニア、メチルアミン(MA)、ジメチルアミン(DMA)、トリメチルアミン(TMA)を用いた。図3に(アニリン-X)⁺の赤外光解離スペクトル(実線)を示す。溶媒分子の PA は下に行くほど大きい。水素結合した NH 基の伸縮振動と帰属されるバンドは PA が大きくなるにつれレッドシフトし、MA では測定領域外までシフトする。また、いずれのスペクトルも 3400 cm⁻¹ 付近にフリーの NH 基の伸縮振動と帰属されるバンドを示す事から、これらの分子は図2の②の様な偏った位置からアニリンに溶媒和していることがわかる。このバンドは、DMA になると突然 MA のバンド位置から 73 cm⁻¹ と大きくレッドシフトする。図3に、計算で得られた最安定構造とその理論スペクトルも示した。アンモニアと MA では非プロトン移動型構造をとる。理論スペクトルは DMA のフリー-NH の大きなレッドシフトもよく再現している。計算ではプロトン移動型と非プロトン移動型の両方が安定であるが、この大きなレッドシフトを示すのはプロトン移動型のみである。よって、DMA 錯体の構造はプロトン移動型であると考えられる。TMA 錯体もやはりプロトン移動型構造をとる。(1:1)イオンでは、溶媒分子の PA の増加に伴い、一つの NH 基のプロトンをより強

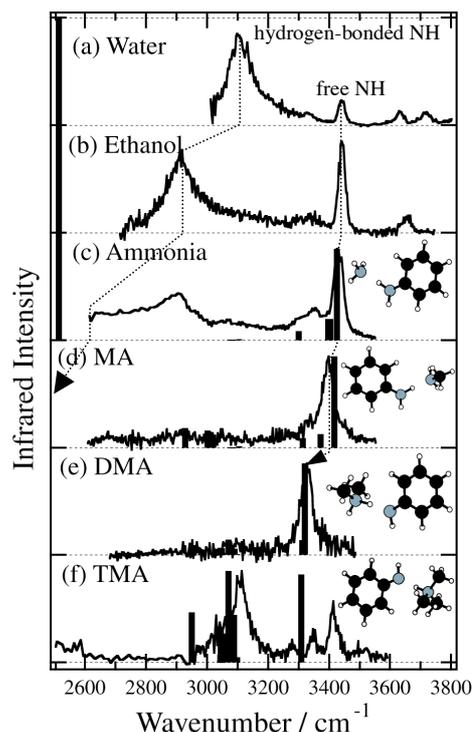


図3

方に溶媒側に引き付け、DMA 以上になると完全に引き抜いてアニリノラジカル($C_6H_5NH\cdot$)を生成させることが明らかとなった。

【アニリン-水(1:1-8)イオン】 図4に[アニリン-(水) $_n$] $^+$ ($n = 1-8$)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。 $n = 1-5$ の実測スペクトルは、図5に示した密度汎関数法による最安定構造 ($n = 4$ 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矛盾なく説明できる。 $n = 1$ と 2 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をとる。 $n = 3$ については、3I のような、一方の NH 基に水2分子が、もう一方に水1分子が溶媒和した構造の理論スペクトルが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 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) と 4II (環状構造) のスペクトルの重ね合わせとなっており、2種類の構造異性体が共存している。 $n = 5$ イオンのスペクトル形状は 5I (環状構造+1分子) のものによく類似している。 $n = 1-3$ 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。 $n = 1-5$ では、アニリンイオンから水分子へのプロトン移動を示す様なスペクトルは得られず、計算でもその様な安定構造は存在しない。

一方、 $n = 5$ と 6 の間でその実測スペクトルに大きな変化が見られることがわかる。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(アニリンイオンの水素結合した NH 伸縮振動と帰属される)強い吸収が消滅し、そのかわりに 3400 cm^{-1} 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

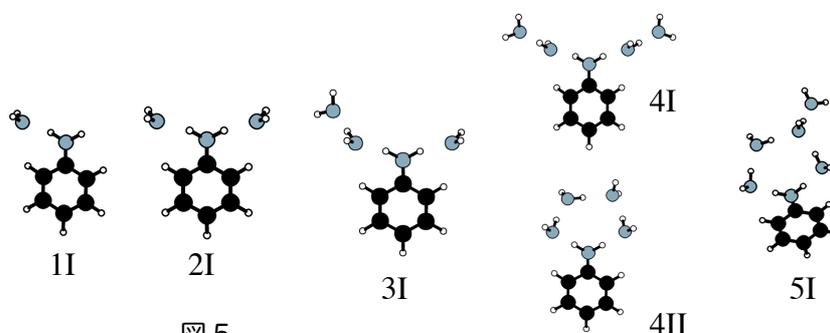


図5

なる。また、 $n = 6-8$ は互いに類似したスペクトルを与える。 $n = 6-8$ と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と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、環状構造を取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。

本講演の内容は九州大学大学院の本川芳樹君、大橋和彦助教授、関谷博教授、及び分子研の西信之教授との共同研究により行いました。

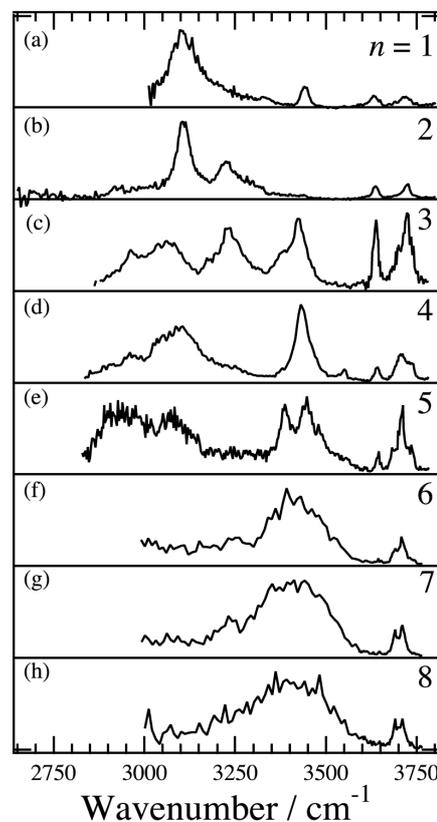


図4

[1] Phys. Chem. Chem. Phys. **5**, 1137 (2003). [2] J. Phys. Chem. **100**, 8131 (1996). [3] J. Phys. Chem. A, **103**, 5232 (1999). [4] J. Chem. Phys. **114**, 7059 (2001).