

アニリンおよびアニリン-ベンゼン混合クラスターイオンの構造

(九大院理・分子研) ○大橋和彦・井口佳哉・井筒弘信・日野和之
山本典史・西 信之・関谷 博

【序】アニリンダイマーイオンの電荷共鳴吸収帯の強度は、ベンゼンダイマーイオンと比較して極端に小さい。水素結合による幾何学的な制約のために、芳香環の π 電子系の中の共鳴相互作用が小さいことが原因であると考えられる。中永らは、アニリンダイマーイオンの振動スペクトルを測定して、NH \cdots N型の水素結合をもつ構造を提案している。¹⁾本研究では、アニリンおよびアニリン-ベンゼン混合クラスターイオンに関して、振動スペクトルの測定をさらに低波数の領域まで行い、これらのクラスターイオンの構造について再検討した。

【実験】分子研のイオンビームガイド型の赤外光解離分光装置を用いて実験を行った。

【結果と考察】理論計算による2量体イオンの構造と赤外光解離スペクトルを図に示す。アニリン-ベンゼン混合2量体イオン(An \cdots Bz)⁺については、既報の3305(本研究では3280) cm⁻¹ではなく新たに観測された3200 cm⁻¹のバンドと、3440 cm⁻¹のバンドを、NH伸縮振動に帰属した。両者の間で、バンドの強度、および、アニリン単体イオンのバンドからの低波数シフトの値に大きな差がある。したがって、中永らの提案通り、2つのNH結合の片方のみがベンゼンの π 電子と水素結合した構造aが妥当である。計算によると、a以外の構造異性体は安定ではないことから、3280 cm⁻¹のバンドはNH₂変角振動または環骨核振動の倍音に起因すると推定される。一方、アニリン2量体イオン(An \cdots An)⁺については、NH \cdots π 型の水素結合をもつ構造bと、NH \cdots N型の水素結合をもつ構造cの2種類の異性体の存在が示唆されている。中永らの実験においては、3415 cm⁻¹のバンドのみが観測され、NH \cdots N型構造のNH伸縮振動の片方に帰属されている。本研究で見い出した(An \cdots An)⁺の3180と3270 cm⁻¹のバンドは、(An \cdots Bz)⁺の3200と3280 cm⁻¹のバンドに対応している。これらのバンドは、NH \cdots π 型の異性体に起因する可能性が高い。したがって、3180 cm⁻¹のバンドを、NH \cdots π 型構造の水素結合しているNHに帰属した。水素結合していないNHによる3415 cm⁻¹のバンド強度の大部分は、NH \cdots N型の異性体に起因し、NH \cdots π 型の異性体の寄与はごくわずかであると考えられる。2600-3500 cm⁻¹に広がるブロードで構造のない吸収を、NH \cdots N型の異性体の水素結合しているNHに帰属した。

【参考文献】

1) *J. Mol. Struct.* **413-414** (1997) 205.

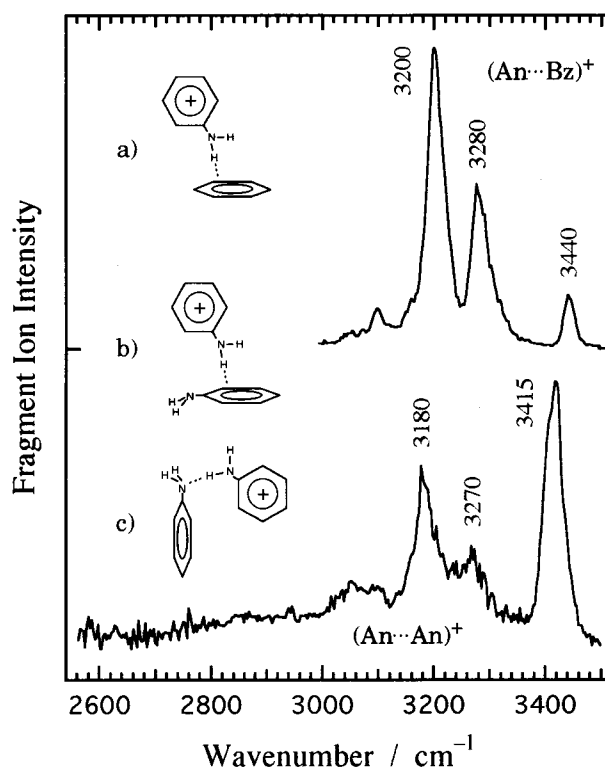


図. 2量体イオンの幾何構造と振動スペクトル