

## 水和アニリンカチオンの水素結合相互作用と幾何構造

(九大院理・分子研\*) ○本川芳樹、井口佳哉\*、大橋和彦、山本典史、西信之\*、関谷博

【序】我々は、光解離分光法を用いて水和アニリンカチオン  $[An^+-(H_2O)_n]$  ( $n=1-5$ ) の振動スペクトルを測定し、その幾何構造を検討している [1]。中永らは、 $An^+-(H_2O)_2$  の振動スペクトルにおいて、 $3400\text{ cm}^{-1}$  付近にフリーの NH に起因するバンドを観測し、アニリンイオンの片方の NH に水二量体が配位した構造が存在することを報告している [2]。本研究では、さらに低波数の領域までスペクトルを測定し、*ab initio* 計算との比較を行うことにより、水和アニリンカチオンの幾何構造について議論する。

【実験】イオンビームガイド型の光解離分光装置を用いて、電子衝撃法により生成した水和アニリンカチオンの振動スペクトルを測定した。

【結果と考察】 $An^+-(H_2O)_2$  の光解離スペクトルと、密度汎関数 (DFT) 計算 (B3LYP/cc-pVDZ) により得られた二種類の安定構造 a, b についての理論スペクトルを図に示す。構造 a についての理論スペクトルは光解離スペクトルを良く再現している。光解離スペクトルにみられる  $3105$  及び  $3225\text{ cm}^{-1}$  のバンドを、NH 伸縮振動に帰属した。これらのバンドは、アニリン単体イオンのバンドと比較して大きく低波数側にシフトしており ( $-283$  及び  $-270\text{ cm}^{-1}$ )、強度・線幅も著しく増大している。一方、 $3630$  及び  $3715\text{ cm}^{-1}$  に観測されるバンドを、水分子の OH 伸縮振動に帰属した。クラスター形成に伴う単体の水分子からの波数シフトは  $-30\text{ cm}^{-1}$  程度である。したがって、アニリンイオンの双方の NH に水分子が一つずつ水素結合した構造 a が観測されていると考えられる。

DFT 計算によると、中永らが報告しているような片方の NH に水二量体が配位した構造 b も安定である。この構造についての理論スペクトルにおいては、 $2800$  及び  $3300\text{ cm}^{-1}$  付近に顕著なピークが見られる。しかし、実測のスペクトルには、これらの領域に明瞭なバンドが現れていない。したがって、構造 b は本実験条件下ではほとんど存在しないと考えられる。

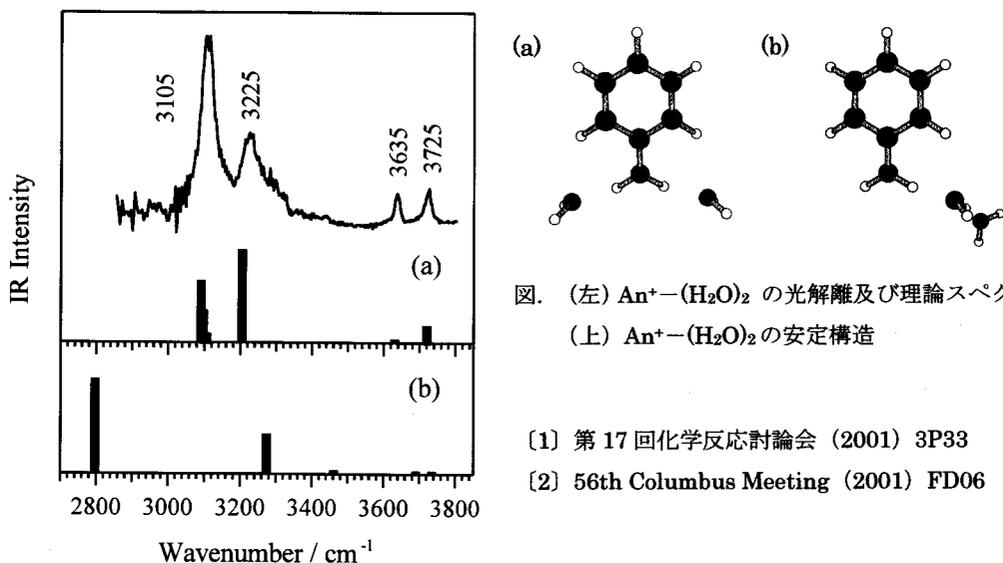


図. (左)  $An^+-(H_2O)_2$  の光解離及び理論スペクトル  
(上)  $An^+-(H_2O)_2$  の安定構造

[1] 第 17 回化学反応討論会 (2001) 3P33

[2] 56th Columbus Meeting (2001) FD06