

3P018 レーザー分光法を用いたアニリニウムイオンの水和構造の研究 (北里大理¹・北里大院理²) ○来栖諄¹・八木令於名²・笠原康利¹・石川春樹¹

Laser spectroscopic study on the hydration structure of anilinium ion
(Kitasato Univ.) Itaru Kurusu, Reona Yagi, Yasutoshi Kasahara, Haruki Ishikawa

【序】我々は、気相分子クラスターを用いた微視的水和構造に対する温度効果の研究を進めている[1]。これまで、フェノールカチオンの水和を対象としてきたが、本研究ではアニリニウムイオン ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$; AnH^+) に着目した。フェノールカチオンではフェノールの OH 基が中心となった水和構造を形成する。一方 AnH^+ では、その電子配置からフェニル基がプロトン受容体として働くと考えられ、図 1 に模式的に表したように、溶質分子である AnH^+ を取り囲むような水和構造を形成すると予想される。したがって、フェノールカチオンの場合と異なる水和ネットワーク構造についての情報が得られると期待されるため、水和 AnH^+ 系には興味を持たれる。

気相 AnH^+ に関する分光研究については次のような報告がある。Jouvet らは紫外光解離スペクトルを測定し、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ の電子遷移の 0-0 バンドが中性アニリンに比べると約 4200 cm^{-1} 高波数側に現れることを見出している[2]。クラスターについては Dopfer らによる $\text{AnH}^+-\text{L}_n (\text{L} = \text{Ar}, \text{N}_2)$ の赤外スペクトルの報告[3] があるが、彼らの研究は、 AnH^+ のカルベニウム型異性体図 2 の存在の有無を目的としたものであった。これまでに水和 AnH^+ クラスターについての分光研究の報告はなく、本研究では、研究の第一段階として水和アニリニウムイオンのレーザー分光を行い、水和構造について考察することを目的とした。

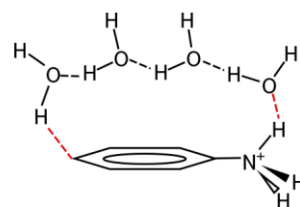


図 1 期待される水和構造

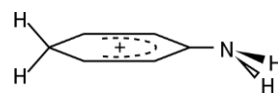


図 2 カルベニウム型構造

【実験】本研究では既報の 22 極イオントラップ分光装置[4]を用いた。本研究では水和 AnH^+ ($\text{AnH}^+(\text{H}_2\text{O})_n$) をエレクトロスプレーイオン化法によって生成した。試料には、 0.5 mM のアニリン塩酸塩水溶液に少量の酢酸を加えたものを用いた。スプレー針に約 2 kV の電圧を印加し、気化した試料を $90\text{ }^\circ\text{C}$ に加熱したキャピラリーを通して真空槽へ導入した。イオンは連続的に生成しているので、オクタポールイオンガイドをイオントラップとして用い、パルス化して第一の四重極質量選別器に導入し、目的のイオンを選別した。そのイオンにレーザー光を照射し、解離フラグメントを第二の質量分析器で検出した。

量子化学計算には Gaussian09 を用い、M05-2X/6-31++G(d,p)レベルで構造最適化及び振動解析を行った。

【結果と考察】図 3 に本研究で生成した水和アニリニウムイオンの質量スペクトルの例を示した。質量スペクトルから水和アニリニウムイオンの生成が確認できた。そこで、 $\text{AnH}^+(\text{H}_2\text{O})$ クラスターについて赤外分光を行った。得られた赤外スペクトルを図 4 に示した。図には赤外レーザー強度を併せて示している。 $3280\text{--}3350\text{ cm}^{-1}$ にかけてややブロードなバン

ドが現れた。また、 3640 cm^{-1} 付近にもバンドが現れている。

量子化学計算で得られた最安定構造を図5に示した。 AnH^+ のNH基の先に H_2O が水素結合した構造になっている。水素結合したNH基はベンゼン環に対して約46度ねじれた配座が安定になっていた。 $\text{NH}\cdots\text{O}$ 距離は $1.717\text{ \AA}$ であり、結合エネルギーは 68.9 kJ/mol であった。この構造から予想される赤外スペクトルを図4(c)に併せて示した。スケール因子は0.940とした。実測との一致は良く、 $3280\text{--}3350\text{ cm}^{-1}$ のバンドは水素結合していない AnH^+ のNH伸縮振動と帰属できた。 3640 cm^{-1} のバンドは H_2O の対称伸縮振動であり、逆対称伸縮振動は赤外レーザー強度の極度の低下のため、バンドの判別が困難になっていると考えた。水素結合したNH伸縮バンドは計算では 2860 cm^{-1} 付近に非常に強い強度で現れると予想されている。

現在、赤外および紫外光解離スペクトルの測定を予定しており、その結果も合わせて、講演で水和 AnH^+ の構造について議論する。

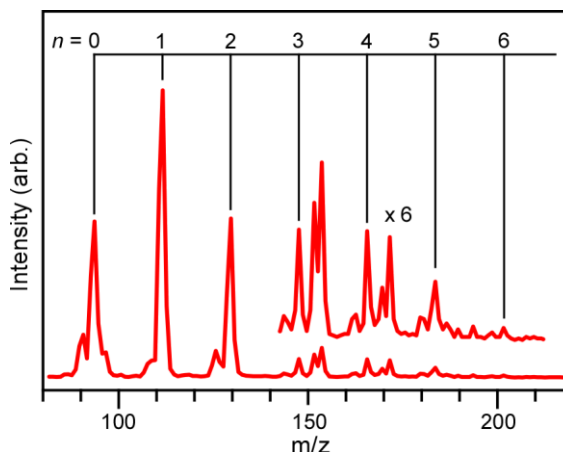


図3 水和アニリニウムイオン ($\text{AnH}^+(\text{H}_2\text{O})_n$) の質量スペクトル

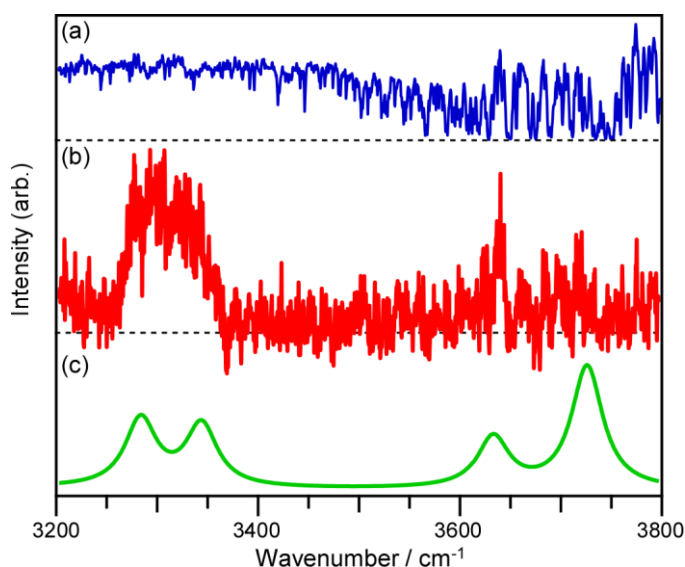


図4 $\text{AnH}^+(\text{H}_2\text{O})$ の赤外光解離スペクトル

(a) 赤外レーザー強度, (b) 光解離スペクトル, (c) 量子化学計算による予測

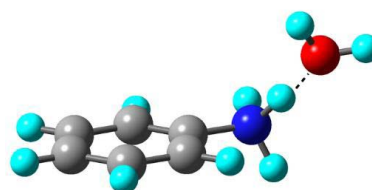


図5 $\text{AnH}^+(\text{H}_2\text{O})$ の最安定構造

【文献】

- [1] 八木令於名・笠原康利・石川春樹 第7回分子科学討論会 4P012 (2013), 第8回分子科学討論会 2P017 (2014).
- [2] G. Féraud *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 5250 (2014).
- [3] F. M. Pasker *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **110**, 12793 (2006).
- [4] H. Ishikawa *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **106**, 514, 234 (2011).