

1P010

温度可変イオントラップ分光装置を用いた  
アニリニウムイオンの水和構造の研究  
(北里大院理<sup>1</sup>・北里大理<sup>2</sup>)  
○来栖諄<sup>1</sup>・八木令於名<sup>1</sup>・笠原康利<sup>2</sup>・石川春樹<sup>2</sup>

Laser spectroscopic study on hydration structure of anilinium ion  
in the temperature-variable ion trap

(Kitasato Univ.) Itaru Kurusu, Reona Yagi, Yasutoshi Kasahara, Haruki Ishikawa

【序】気相分子クラスターをモデルとした微視的水和の研究は、赤外分光による水和構造の決定から、次の段階として水和構造に対する温度効果の研究が行われるようになってきた。これまで我々は温度可変イオントラップ分光装置を用いてフェノールカチオン(PhOH<sup>+</sup>)の水和について研究を行ってきた[1]。さらに水和に関する理解を深めるために、本研究ではアニリニウムイオン(AnH<sup>+</sup>)の水和に着目した。PhOH<sup>+</sup>の微視的水和では図 1(a)に示したように OH 基を中心として水分子が集まる構造が安定となる。一方で AnH<sup>+</sup>はNH<sub>3</sub><sup>+</sup>基とベンゼン環の両方に水和が可能となり、図 1(b)のように AnH<sup>+</sup>を水分子が取り囲む水和構造が期待される。そこで、本研究では AnH<sup>+</sup>の水和構造に対する温度効果の解明を目的とした。昨年の本討論会では、研究の基礎となる AnH<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)の紫外及び赤外スペクトルを温度制御なしの条件で測定し、量子化学計算による構造最適化及び振動解析と合わせて AnH<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)の構造について報告した[2]。本講演では温度制御条件での AnH<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)の紫外スペクトルの測定の経過と、AnH<sup>+</sup>と比較、議論するために並行して行っている 4-ヒドロキシアニリニウムイオン(4-HOAnH<sup>+</sup>)の結果を併せて報告する。

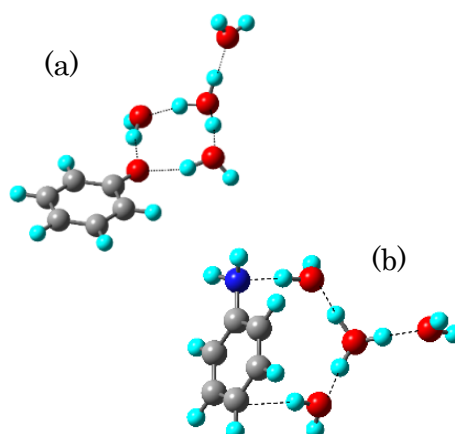


図 1 (a) PhOH<sup>+</sup>の水和構造  
(b)期待される AnH<sup>+</sup>の水和構造

【実験】本研究では既報の 22 極イオントラップ分光装置[3,4]を用いて分光測定を行った。クラスターはエレクトロスプレーイオン化法によって生成し、試料には 0.2 mM のアニリン塩酸塩水溶液及び 0.5 mM の 4-ヒドロキシアニリン水溶液を用いた。スプレーチップには 1.5 – 3.0kV の電圧を印加し、気化した試料は 90°C前後に加熱したキャピラリーを通して真空装置に導入される。生成されたクラスターはオクタポールイオンガイドとイオンベンダーで四重極質量選別器まで誘導され、目的のクラスターのみが選別される。その後レーザー光を照射する。光を吸収したクラスターは解離を起こすので、生成された解離性生物を 2 つ目の四重極質量分析器で検出することで紫外及び赤外の光解離スペクトルを測定した。クラスターは連続的に生成されるので、温度制御なしの測定では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た。温度制御下での測定では、22 極イオントラップ内で温度制御した He

バッファーガスと多重衝突させることで、捕捉されたイオンの温度を制御した。

【結果と考察】まず、温度制御下での測定条件を確認するために、 $\text{AnH}^+(\text{H}_2\text{O})$ と同じ波長領域に 0-0 バンドが現れる 4-HOAnH<sup>+</sup>単量体で紫外スペクトル測定した。トラップの温度を 30 K 及び 130 K に設定した場合のスペクトルを図 2 に示した。青が 30K のスペクトル、赤が 130 K のスペクトルであり、0-0 バンドが  $36054\text{ cm}^{-1}$  に現れ、 $36414\text{ cm}^{-1}$  にもバンドを確認した。30K のスペクトルでは非常にシャープなバンド形状をしているが、130 K のスペクトルでは低波数側に裾を引くバンド形状が見られる。このことから、本実験でイオンの温度制御を確認することができた。そこで、 $\text{AnH}^+(\text{H}_2\text{O})$ について測定を試みたが、トラップの際の衝突解離、光解離の効率などの諸条件の検討が必要であり、現在測定を続けている状況である。

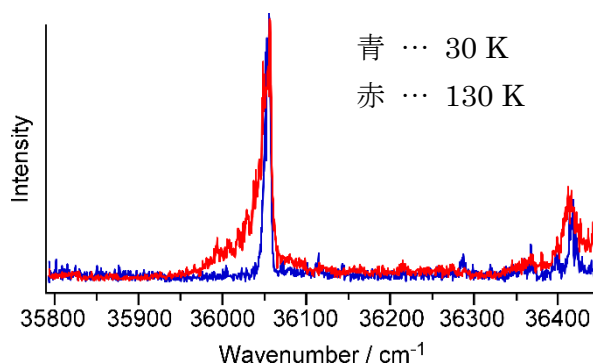


図 2 温度制御下における 4-HOAnH<sup>+</sup>の紫外スペクトル

また、予備的実験として温度制御に成功している 4-ヒドロキシアニリニウムイオン-水 1 : 1 クラスタ ( $4\text{-HOAnH}^+(\text{H}_2\text{O})$ ) について赤外スペクトルを測定した。図 3(a) に測定した赤外スペクトルを赤で示し、見やすくするために平均化したものを青で示した。測定したスペクトルでは  $3290\text{ cm}^{-1}$  と  $3340\text{ cm}^{-1}$  に水素結合していない NH の対称及び逆対称伸縮振動、 $3640\text{ cm}^{-1}$  に水分子の OH の対称伸縮振動のバンドが現れた。量子化学計算による構造最適化と振動解析は Gaussian 09 を用い、M05-2X/6-31++G(d,p) レベルで行った。得られた最安定構造から予想される赤外スペクトルを図 3(b) に示した。スケール因子は 0.936 とした。実測のスペクトルと比較をすると良い一致を示し、この構造の存在が確認できた。

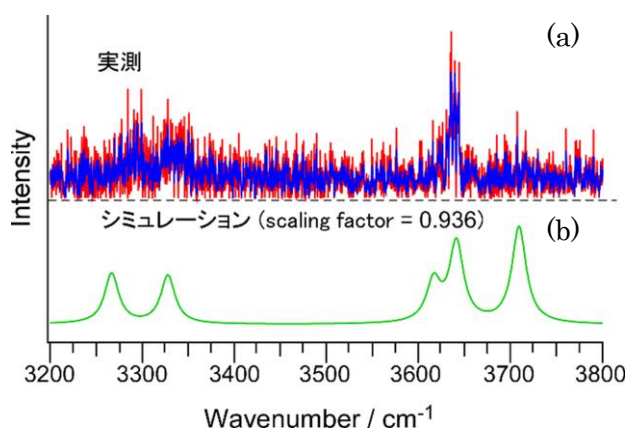


図 3 (a) 4-HOAnH<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)の赤外スペクトル  
(b) 予測された最安定構造の赤外スペクトル

現在、温度制御下における  $\text{AnH}^+(\text{H}_2\text{O})$  の測定条件の確立と、水和についてより詳細な議論を行うために水和アニリニウムイオン誘導体を用いた分光測定を進めている。

- [1] 八木令於名・笠原康利・石川春樹 第 9 回分子科学討論会 1A09 (2015).
- [2] 来栖諄・八木令於名・笠原康利・石川春樹 第 8 回分子科学討論会 3P018 (2014).
- [3] A. Fujihara, *et al*, *J. Phys. Chem. A* **112**, 1457 (2008).
- [4] H. Ishikawa, *et al*, *Chem. Phys. Lett.* **514**, 234 (2011).