

# 1P038 アニリン・水・芳香族クラスターカチオンの赤外前期解離反応のプロトンアフィニティ依存性

(産総研・計測フロンティア研究部門・活性種計測技術G)

中永 泰介、Naveed K. Piracha、永井 秀和

【序】XH 結合 (X=N,O,F) がほかの分子の非結合電子対や 電子などと水素結合 X-H...Y を形成すると XH 伸縮振動数が低波数側にシフトし、バンド幅も広がることはよく知られている。バンド幅の広がりについては議論があるが、その1つが振動励起状態の寿命によることは疑いない。水素結合系ではXH伸縮振動と分子間伸縮振動が強くカップルしており、他に特別な共鳴が存在しないならばこの相互作用が励起状態の寿命を決めているとも考えられる。その場合、水素結合が強ければバンド幅は  $100\text{cm}^{-1}$  をこえ対応する寿命はサブピコ秒になるので、水素結合クラスターの赤外前期解離反応に影響を与えると予想される。

アニリン・水・芳香族クラスターカチオンは図1に示すようにクラスター内に2つの異なる型 (NH- $\sigma$ 、NH- $\pi$ ) の水素結合を持ち、赤外1光子を吸収したとき水または芳香族分子を放出する。我々はこのクラスターカチオンの赤外前期解離反応の分岐比を測定し、振動モード依存性のあること、即ち、NH-型の水素結合に隣接するNH伸縮振動を励起するとこの水素結合が効率よく切れることを以前の討論会などで報告した<sup>1)</sup>。今回は、芳香族分子のプロトンアフィニティの違いによる分岐比の変化を分子軌道法で計算した反応のエネルギー変化などを用いて検討した。

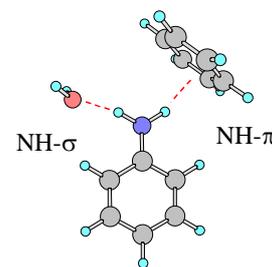


図1 アニリン・水・ベンゼンカチオンの構造

【結果】図2にアニリン (A)・水 (W)・芳香族 (R) カチオンの赤外ディプリーションスペクトルを示す。芳香族分子としてベンゼン、トルエン、キシレンを用いた。メチル基の超共役効果でプロトンアフィニティがこの順番で大きくなる。一方、ベンゼン環にメチル基が付加するだけなので、相互作用の形式に大きな変化はないと考えられる。 $3600\text{cm}^{-1}$  付近にある2つの吸収がOH伸縮振動、 $3300\text{cm}^{-1}$  付近にあるのがベンゼン環と水素結合したNH伸縮振動の吸収である。後者は、芳香環のプロトンアフィニティが大きくなると振動数が低下し、バンド幅も広がるのがわかる。さらに低波数領域に水と相互作用しているNH伸縮振動があるはずであるが我々の装置は低波数領域を発振しないので測定できなかった。反応分岐比の測定はこの3つのバンドで行った。

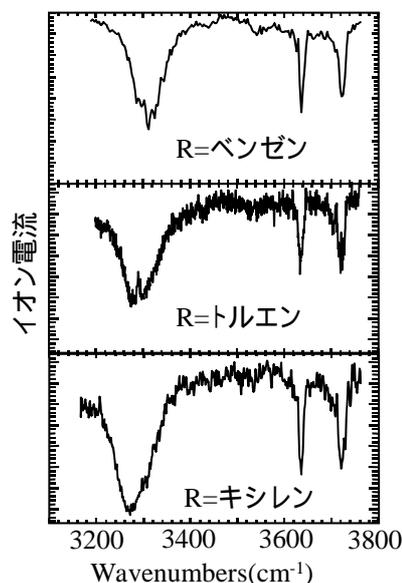


図2 アニリン・水・芳香族クラスターカチオン(AWR<sup>+</sup>)の赤外スペクトル

クラスターカチオン AWR<sup>+</sup>は赤外1光子を吸収しW(水)またはR(芳香族分子)を放出する。すなわち



の2つの分解反応が並行して起こり、その分岐比は芳香族 R の性質により大きく変化する。表1にベンゼン、トルエン、キシレンの各振動モードで測定した分岐比 (AW<sup>+</sup>/AR<sup>+</sup>) の値を示す。表からわかるように分岐比はプロトンアフィニティと強い相関を示す。これは、AR<sup>+</sup>の安定性の差

表1 反応分岐比 (AW<sup>+</sup>/AR<sup>+</sup>)

振動モード	ベンゼン	トルエン	p-キシレン
NH-ring	3.29	0.49	0.15
OH-sym	2.75	0.37	0.10
OH-antisym	2.80	0.38	0.11
PA (kJ/mol)	759	794	803

を反映しているものと考えられる。

クラスターの分解に必要なエネルギーを分子軌道法 (MP2/6-31G\*\*) を用い、クラスターカチオンのエネルギー、振動数を計算することにより見積もった。ここで  $E_{(1)}$ 、 $E_{(2)}$  は (1) (2) の反応で基底状態のクラスターを分解するのに必要なエネルギーである。用いた計算のレベルでは、ゼロ点振動エネルギー (ZE) を補正しても表 2 に示すようにエネルギー的にはアニリン・水を生成する経路 (2) の方が有利である。これは、トルエン、キシレン系ではアニリン・芳香族カチオンが主生成物であるという結果とあわないが、計算の精度以外に、エントロピーの効果が大きいと思われる。表から基底状態にあるクラスターを分解するのに必要なエネルギーは  $4000 \sim 6000 \text{ cm}^{-1}$  程度と見積もられ、赤外 1 光子では解離しないことがわかる。これは以下のように解釈した。われわれは  $\text{AWR}^+$  を大きな中性クラスター  $\text{A}_1\text{W}_m\text{R}_n$  の 2 光子イオン化で生成しているが、これが余剰エネルギーのため分解して生成した  $\text{AWR}^+$  クラスターを用いている。そのため測定に用いたクラスターは実際には冷えた状態にはない。そのエネルギー分布についての情報はないが、単純に状態密度に比例すると仮定すると、解離限界に近いエネルギーを持ったクラスターが大部分であると考えられる。

以上のことを考慮に入れた  $\text{AWR}^+$  の赤外前期解離反応の概念図を図 3 に示す。クラスターカチオンは  $\text{AWR}^+ \xrightarrow{h\nu} \text{AW}^+ + \text{R}$  で決まる解離状態に近いエネルギーを持っている。水を放出する経路  $\text{AWR}^+ \xrightarrow{h\nu} \text{AR}^+ + \text{W}$  のエネルギーは芳香族によって異なるが、キシレン系が最も低い。クラスターが赤外光を吸収した場合、簡単には

1) XH 伸縮振動からの高速エネルギー緩和による芳香族分子の直接解離



2) 一度エネルギーが統計的に分配され、その後芳香族分子を放出



3) 一度エネルギーが統計的に分配され、その後水分子を放出



の 3 つの経路で分解すると考えられる。OH 伸縮振動を励起した場合  $k_1=0$ 、また  $k_2$ 、 $k_3$  は励起バンドに依存しないと考えると表 1 から  $k_1$ 、 $k_2$ 、 $k_3$  の比を計算することが可能である。図 4 にこのようにして決めた  $\log(k_2/k_1)$ 、 $\log(k_3/k_1)$  を芳香族分子の PA に対してプロットした。 $k_1$  と  $k_2$  の比がほぼ一定なのに対し、 $k_3$  は大きく変化しているが、芳香族分子の違いによる  $E_{(1)}$  の差が現れていると考えられる。

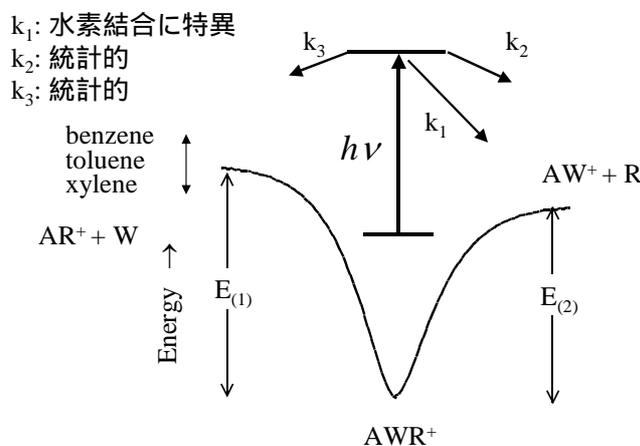


図3  $\text{AWR}^+$  の赤外前期解離反応の概念図

表 2 反応のエネルギー差 ( $\text{cm}^{-1}$ )

	$E_{(1)}$	$E_{(2)}$	ZE	差
ベンゼン	5700	3978	438	1282
トルエン	5670	4291	446	934
キシレン	5669	4650	457	573

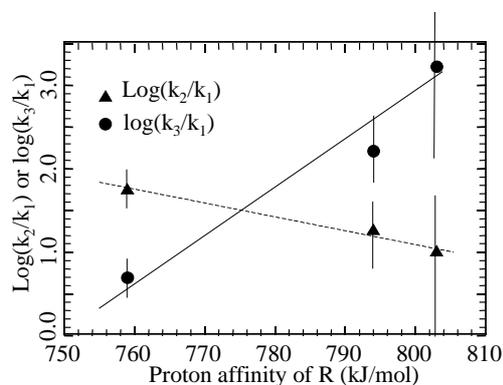


図4 2つの成分のプロトンアフィニティ依存性

1) T.Nakanaga, F. Ito, CPL, 344, 85 (2001). T.Nakanaga et al., CPL., 346, 407 (2001). : 分子構造 2002 京都、1D16