

## 赤外光電子脱離分光によるベンゾニトリル負イオンのマイクロ溶媒和構造の研究

(東北大・院理) ○前山俊彦, 室田泰宏, 八木泉, 藤井朱鳥, 三上直彦

【序】凝縮系における電子移動反応に伴う溶媒分子の再配向は、電子移動反応の速度を支配する重要な因子のひとつとされている。気相クラスターにおいて中性状態とイオン状態の構造を比較できれば、溶媒再配向に対する分子レベルでの理解につながると考えられる。光電子スペクトルは、本質的に中性状態とイオン状態の分子構造の違いを反映するものであるが、多くの場合、十分な分解能が得られず、溶媒の配向に関する情報はその幅広い輪郭に埋没されてしまう。一方、近年、クラスターイオンの赤外分光が盛んに行われるようになり、イオンの溶媒和構造は精密に解析されつつある。しかし、これまで対応する中性クラスターとの比較は、光イオン化などにより容易に生成する正イオン種に関するものが中心であり、負イオン種についてはほとんど行われていなかった。本研究では、中性状態における構造が既に種々の分光測定[1,2]によって明らかにされている溶媒和ベンゾニトリルクラスター(BN-S; S=H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH)について、その負イオン状態の赤外振動スペクトルを測定し、溶媒和構造の比較を試みた。

【実験】クラスター負イオンは超音速ジェット中の電子付着により生成させた。これを高電圧パルスを用いて飛行時間質量分析器に導き、目的のイオン種が光励起領域に到達するタイミングに同期させて赤外レーザー光を照射した。光励起した負イオンから放出される電子を、パルス電場で近傍に配置されたMCPに効率的に取り込むことにより、赤外領域の電子脱離効率スペクトルを得た。

【結果と考察】図1の上段にBN<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>Oの赤外電子脱離効率スペクトルを示す。ほぼ平坦な直接脱離の信号に加えて非対称な形状を持つバンドが3つ観測された。これらは振動自動脱離、すなわち一旦負イオンの離散的な振動準位に励起された後に電

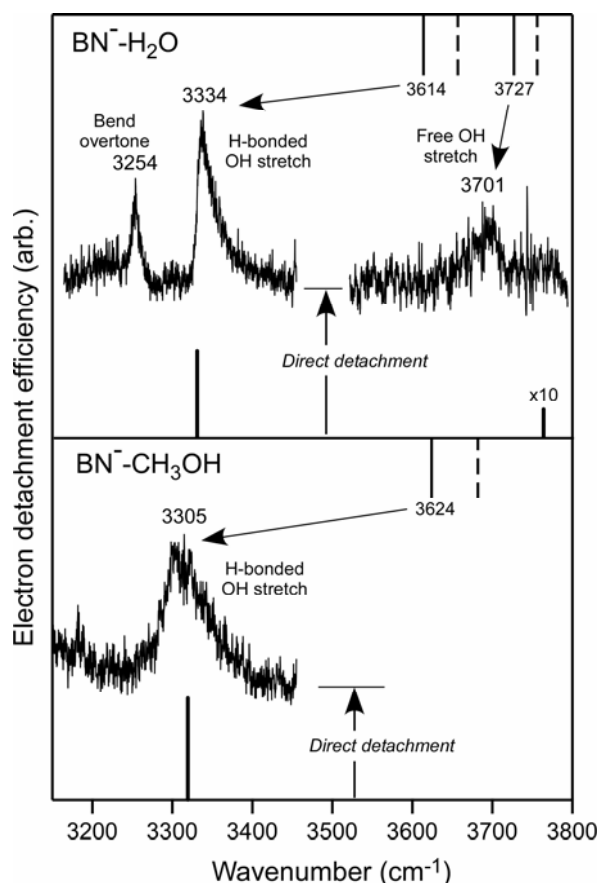


図1 BN<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O(上段)およびBN<sup>-</sup>-CH<sub>3</sub>OH(下段)の赤外電子脱離効率スペクトル

子連続帯への非断熱遷移が起こったために生じたと考えられる。バンド位置がハライド負イオンに溶媒和した水分子のもの[3]と類似しているため、低エネルギー側からそれぞれ、水の変角振動の倍音 ( $3254\text{ cm}^{-1}$ )、水素結合OH伸縮振動 ( $3334\text{ cm}^{-1}$ )、自由OH伸縮振動 ( $3701\text{ cm}^{-1}$ )と容易に帰属できる。対応する中性クラスター (枠の上端実線、破線は水分子単体) では弱い水素結合を示すバンドが  $3614\text{ cm}^{-1}$  に観測されるが、負イオンではそれよりも  $280\text{ cm}^{-1}$  も低エネルギー側に水素結合バンドが現れたことになる。この大きなシフトは負イオン状態においてベンズニトリルのプロトン親和力 (PA) が著しく増大したことを示しており、中性状態で  $\text{PA}(\text{BN}) = 811\text{ kJ/mol}$  であるのに対し、負イオン状態ではハライドイオンとの比較から、 $\text{PA}(\text{BN}^-) = 1334 \pm 10\text{ kJ/mol}$  と推定される。図1の下段に示した  $\text{BN}^- \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  の赤外電子脱離スペクトルでは、水の場合と同様に大きく低エネルギーシフトした水素結合OHバンド ( $3305\text{ cm}^{-1}$ ) が観測されたが、非常に幅が広がっているのが特徴的である。

得られた振動スペクトルを解釈するために、密度汎関数法 (B3LYP/6-31+G(d,p)) による最適化構造の振動数計算を行った。図2に中性および負イオン状態における最安定構造を示す。中性状態では、過去の報告[1,2]にあるように溶媒分子はシアノ基の側方に配置する。これは、ポピュレーション解析に基づく静電ポテンシャル計算によれば、溶媒分子の酸素原子がベンゼン環側から引力を受けるとともにプロトン性の水素がシアノ基から引

力を受けるために安定化することで説明できる。一方、負イオン状態では、キノイド構造の寄与により余剰の負電荷がシアノ基の窒素原子に 20% 程度分布し、溶媒の水素原子を強く引き付けるが、残りの余剰電荷はベンゼン環全体に非局在化する。そのため、溶媒分子をシアノ基の側方に配置させればベンゼン環から酸素原子が反発を受け、結果として共線的な配置が最安定となる。クラスター負イオンの最安定構造における振動数計算 (scaling factor = 0.97) の結果を図1の各スペクトルの下に示したが、実験で観測されたバンド位置をよく再現していることがわかる。

講演では、さらにバンド形状の解析に基づいて振動電子脱離過程の動力学についても議論する。

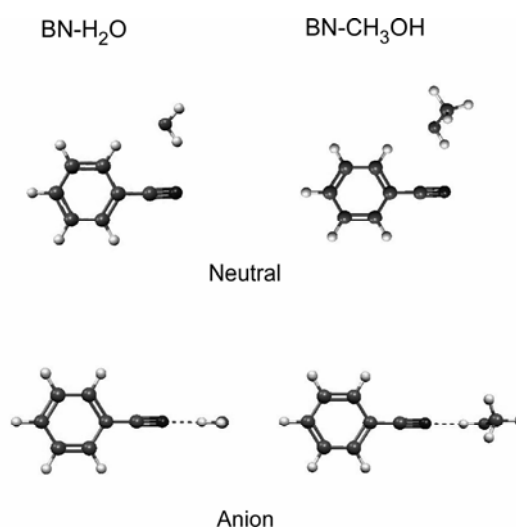


図2 溶媒和ベンズニトリルの安定構造  
@ B3LYP/6-31+G(d,p)

[1] T. Kobayashi et al., *J. Chem. Phys.* **86**, 1111 (1987). [2] S. Ishikawa et al., *J. Chem. Phys.* **110**, 9504 (1999).

[3] W. H. Robertson & M. A. Johnson, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **54**, 173 (2003).