

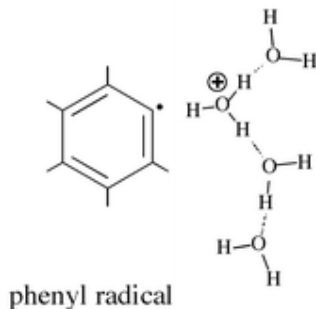


赤外光解離分光法による アニリン-水クラスターイオンの幾何構造と 分子間プロトン移動反応の研究

(¹分子研、²九大院理) ○井口佳哉¹、大橋和彦²、本川芳樹²、
関谷博²、西信之¹

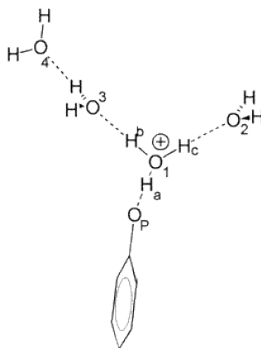
芳香族分子イオンの水和クラスター

- 水がある分子数を超えるとイオンから水クラスターへプロトン移動し、ラジカルとプロトン付加水クラスターを生成する。



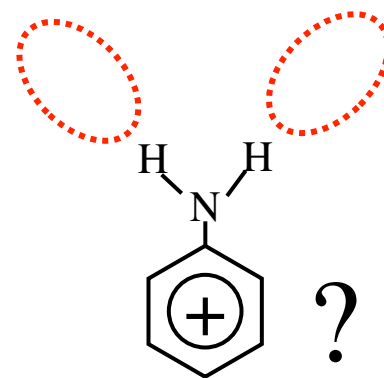
ベンゼンイオン
4個より

Miyazaki et al. (2003)



フェノールイオン
4個より

Kleinermanns et al. (1999)
(3個からという説も)



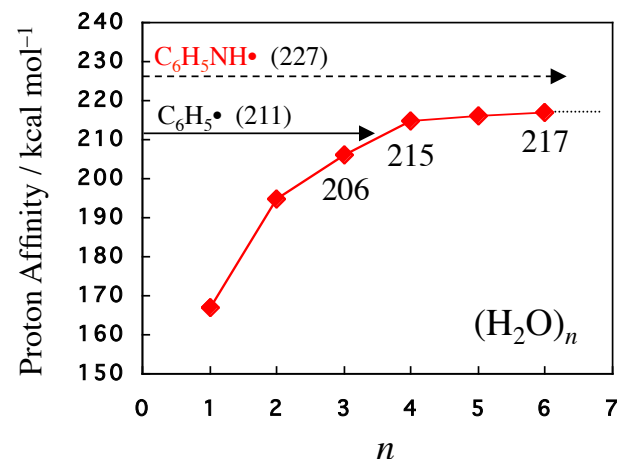
アニリンイオンでは？

- プロトン親和力 (Proton Affinity、PA) からの予想

✓ベンゼンイオンからのプロトン引き抜きに必要な水分子の個数は4個と予想される。 → 実測の結果と一致。

✓水クラスターのPAは $n = 4$ 以上で頭打ち。アニリノラジカルの値は超えられそうにない。

アニリンイオンではプロトン移動は発生しないのではないか？



本研究

•水和アニリンイオン $[\text{aniline}-(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ ($n = 1-8$)

•赤外光解離分光法 → 赤外スペクトルを得る

•密度汎関数法

B3LYP/cc-pVDZレベル

構造最適化、赤外スペクトル計算



この比較により
安定構造を決定

•溶媒和構造、分子間プロトン移動反応

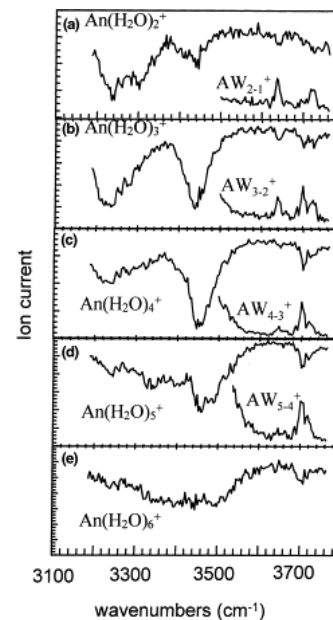
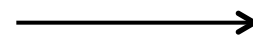
cf. Nakanaga and Ito (2001)

$[\text{aniline}-(\text{H}_2\text{O})_{2-6}]^+$ 赤外光解離スペクトル

多光子イオン化

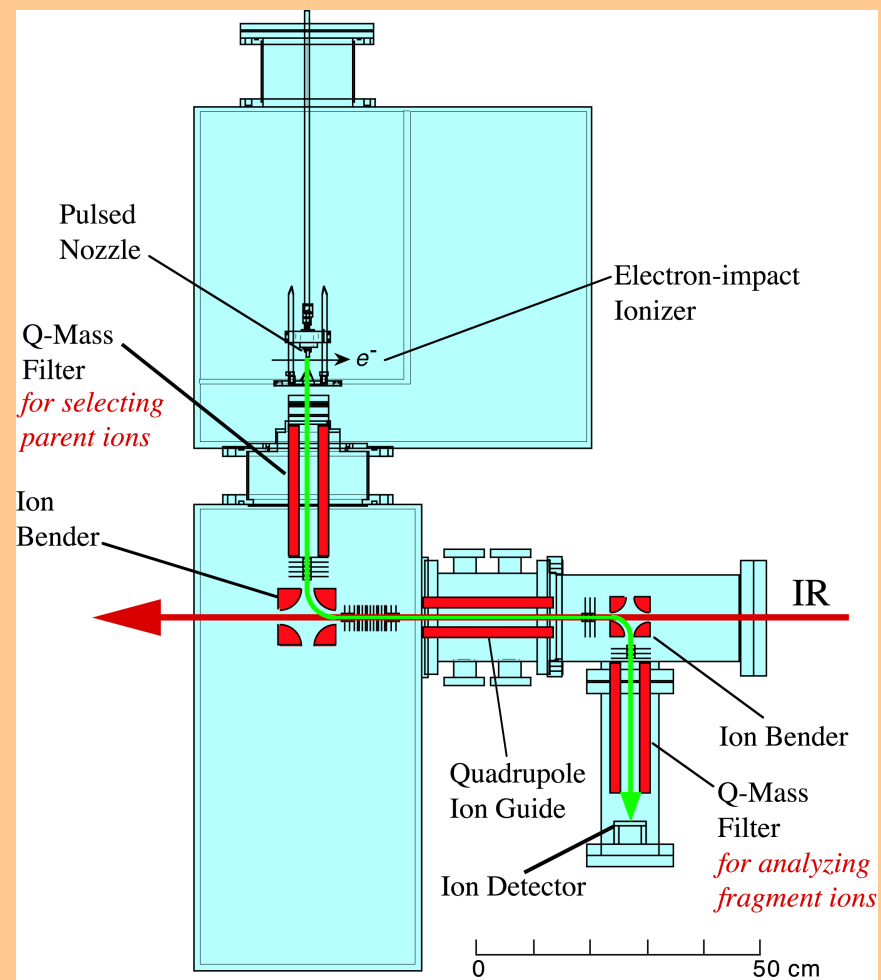
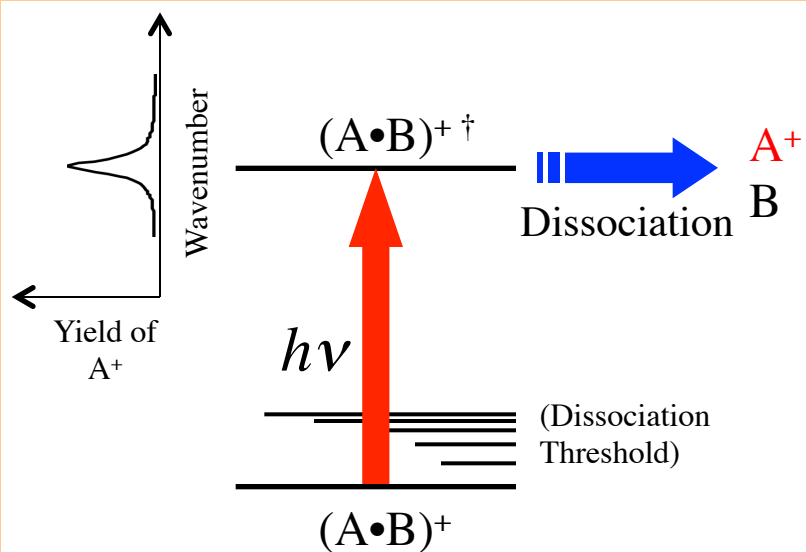
$n = 2, 3$ 鎖状構造 $n \geq 4$ 環状構造

プロトン移動に関する記述なし

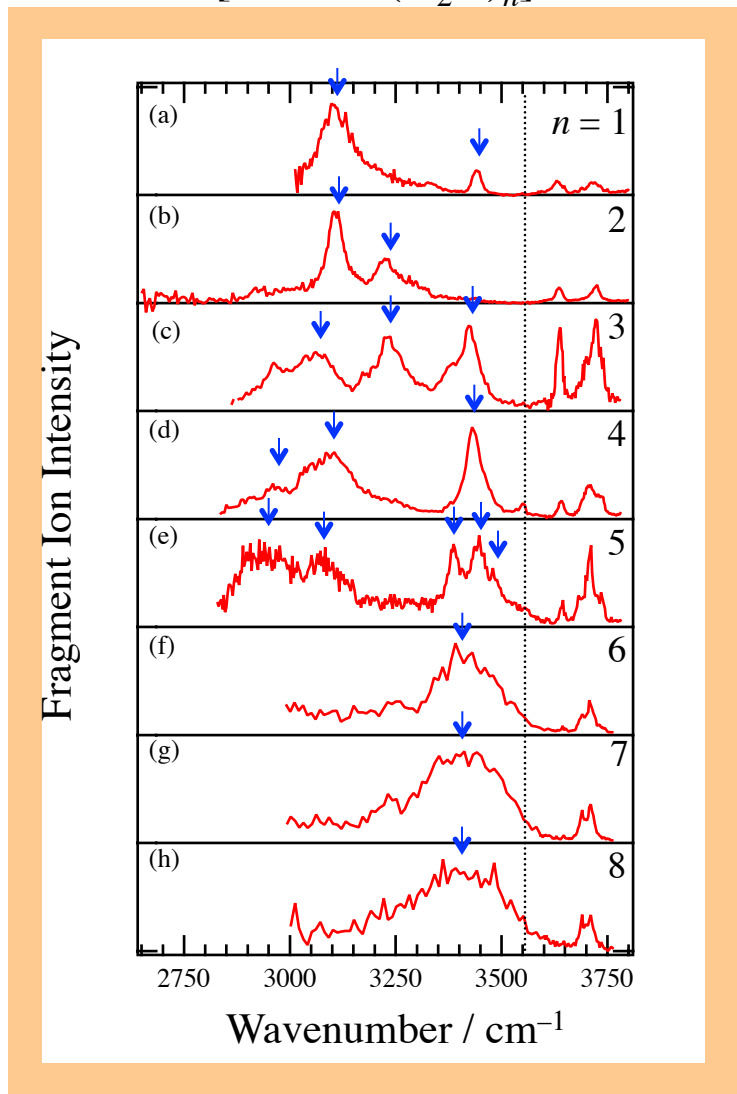
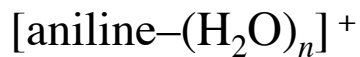


実験について

光解離分光



赤外光解離スペクトル

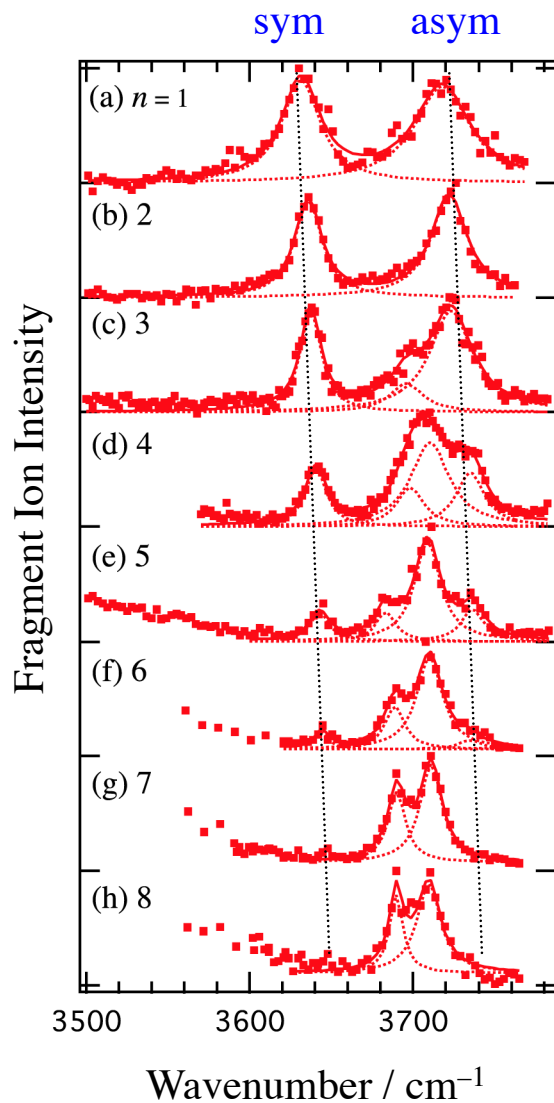


$\geq 3550 \text{ cm}^{-1}$
フリーOHの伸縮振動

$< 3550 \text{ cm}^{-1}$
水素結合したOHの伸縮振動
NH伸縮振動

$n = 6-8$ のスペクトルが類似

赤外光解離スペクトル フリーOH伸縮振動領域



・複数のローレンツ関数によりスペクトルを分解できる。

$n = 1, 2$ 2個

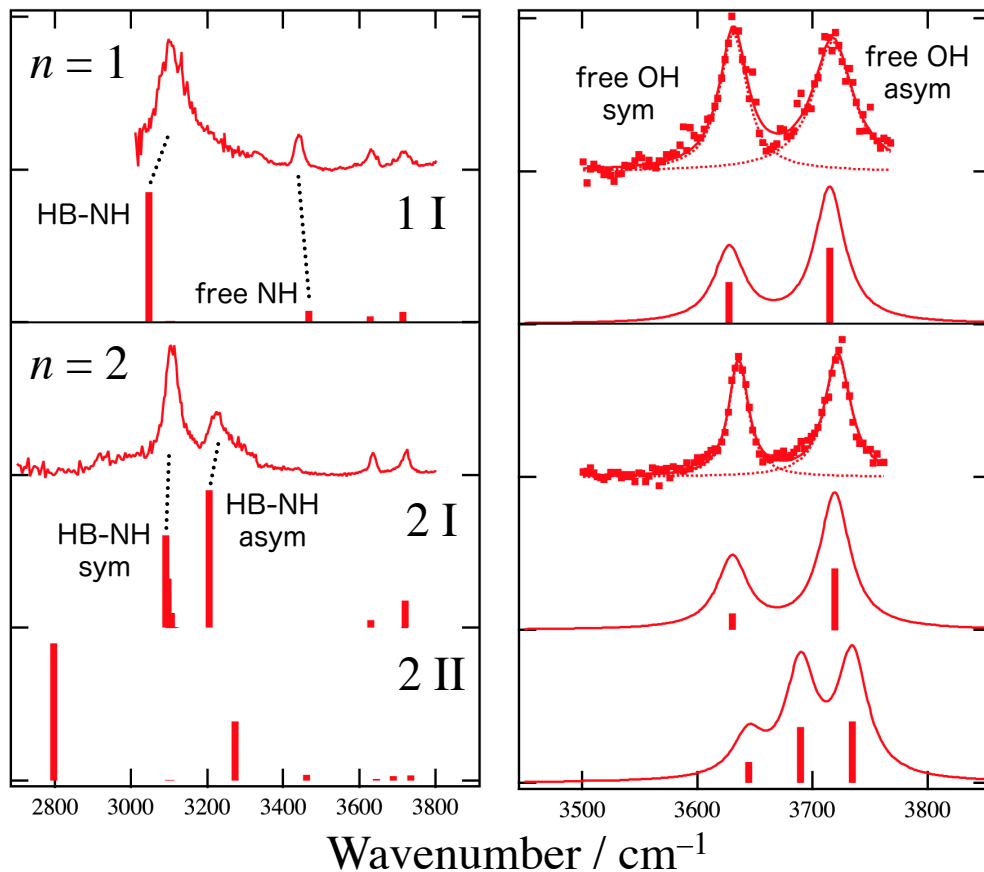
$n = 3$ 3個

$n = 4, 5$ 4個

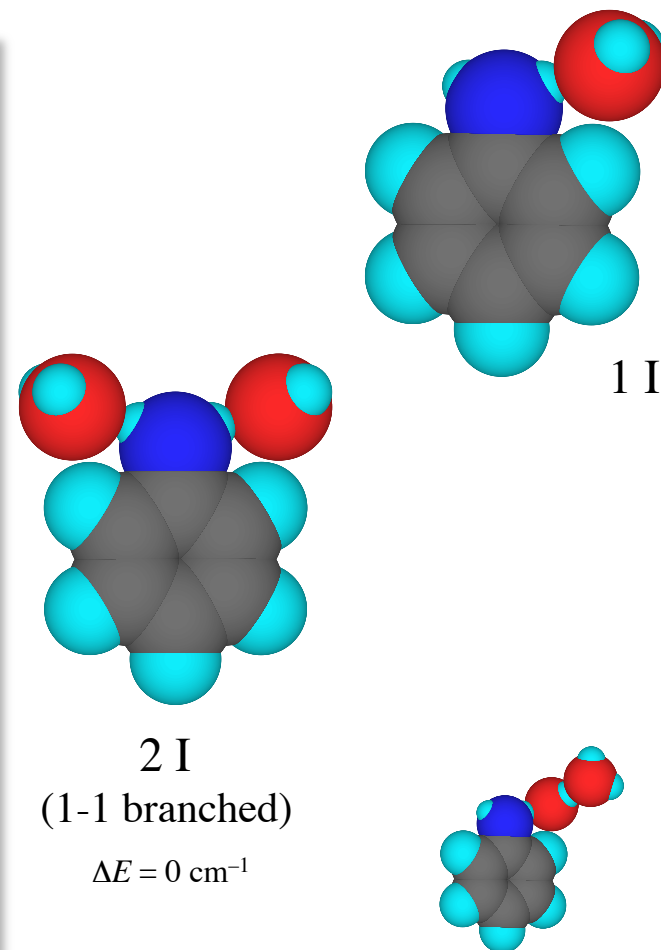
・サイズが大きくなると、水の対称伸縮振動、反対称伸縮振動の強度が弱くなる。

→ 環状構造？

Aniline⁺-(H₂O)_{1,2} 安定構造と赤外スペクトル

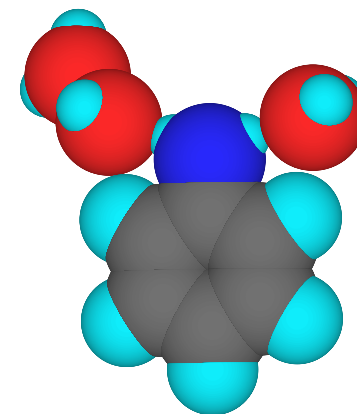
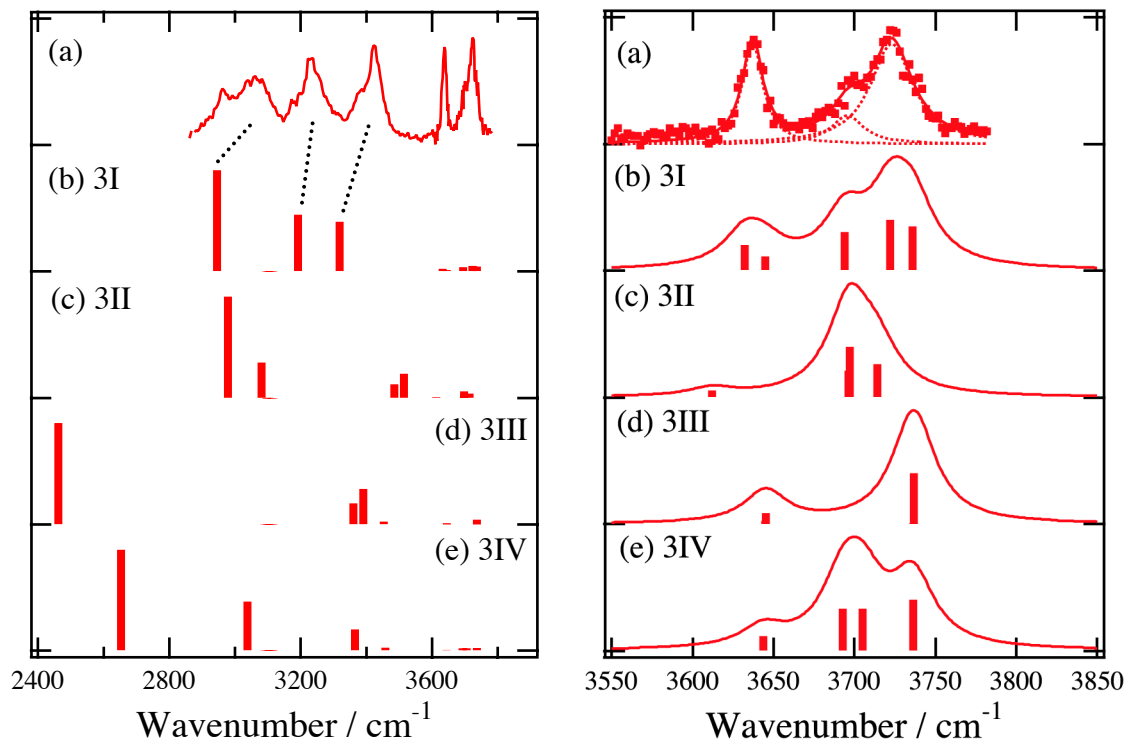


HB=Hydrogen-Bonded

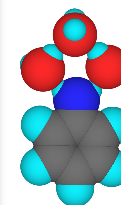


$n = 1$ および 2 の安定構造はそれぞれ 1 I、2 I。

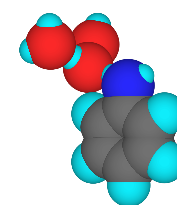
Aniline⁺-(H₂O)₃ 安定構造と赤外スペクトル



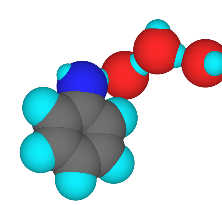
3 I
(2-1 branched)



3 II
+523 cm⁻¹



3 III
+1088 cm⁻¹



3 IV
+1137 cm⁻¹

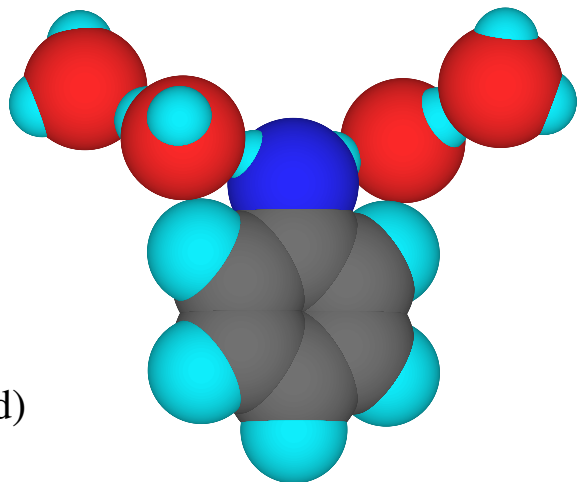
2800–3500 cm⁻¹の領域で強度の近い3本のバンドが存在するのは3Iのみ。
free OHの領域 3Iが3696 cm⁻¹の弱いショルダーを再現。

$n = 3$ の安定構造は3I。

Aniline⁺-(H₂O)₄ 安定構造

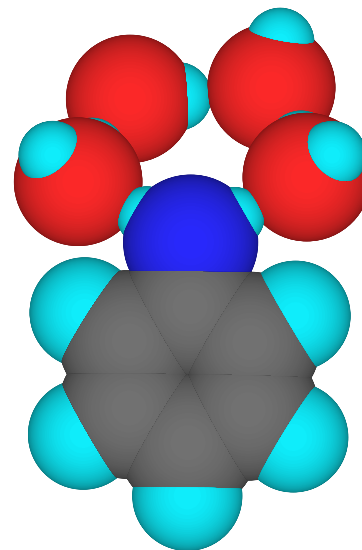
4 I
(2-2 branched)

$\Delta E = 0 \text{ cm}^{-1}$



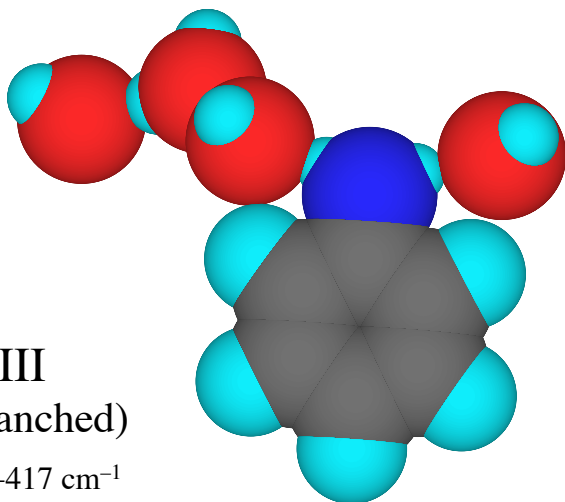
4 II
(5-member cyclic)

$\Delta E = +52 \text{ cm}^{-1}$



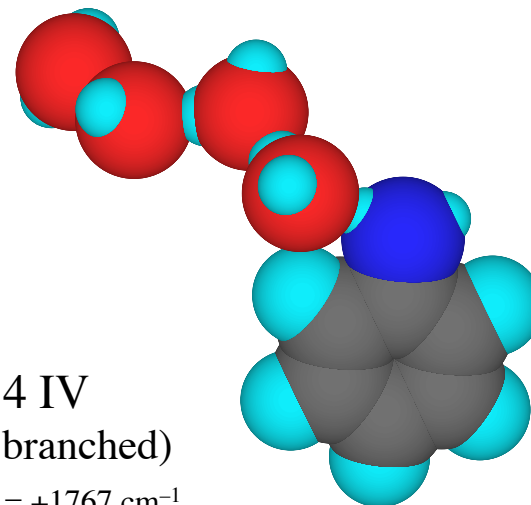
4 III
(3-1 branched)

$\Delta E = +417 \text{ cm}^{-1}$

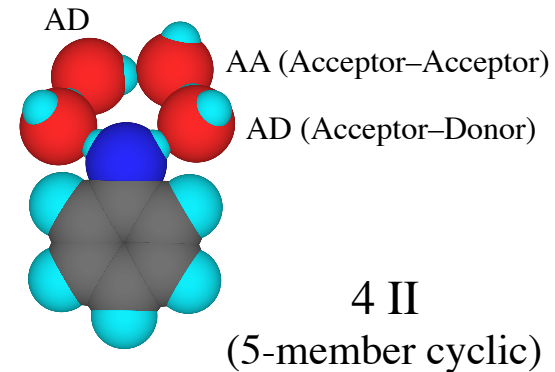
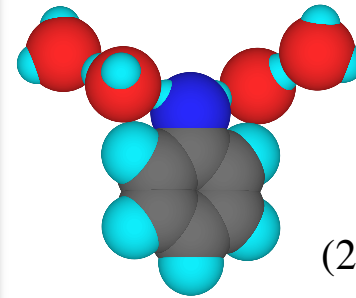
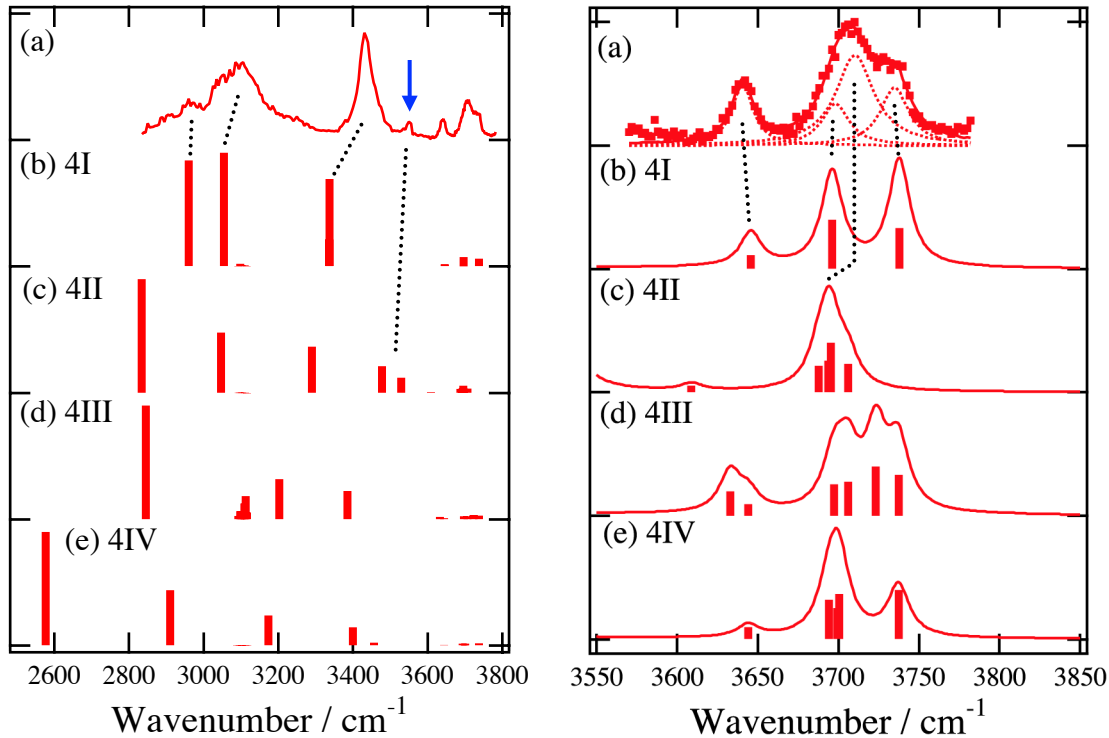


4 IV
(4-0 branched)

$\Delta E = +1767 \text{ cm}^{-1}$



Aniline⁺-(H₂O)₄ 赤外スペクトル



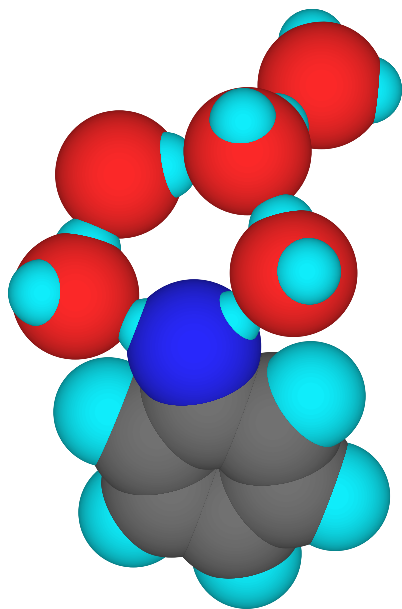
4Iと類似しているが、3550cm⁻¹の弱いバンドとfree OHの領域の一致がよくない。
free OHの領域 4Iと4IIのスペクトルの重ね合わせで説明可能。

AAに溶媒和したADの、水素結合したOHの伸縮振動が↓の位置に出現。
→ 4IIの存在を示唆。

$n = 4$ では、4Iと4IIが共存。最安定構造は4I。

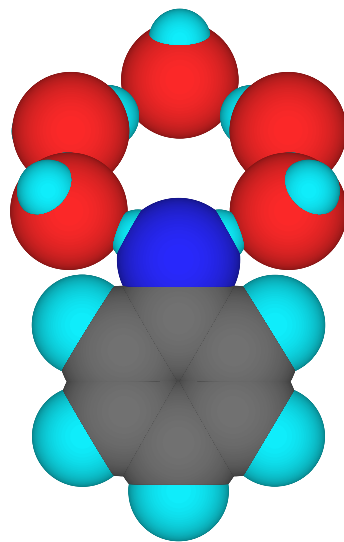


Aniline⁺-(H₂O)₅ 安定構造



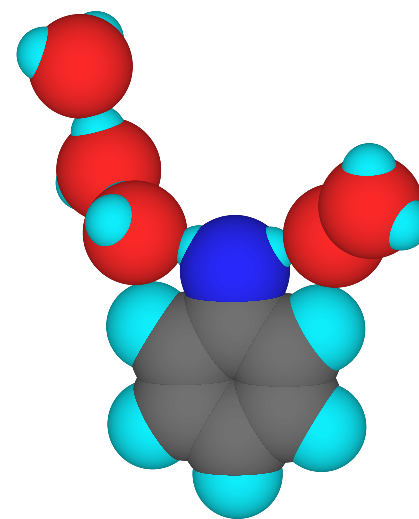
5 I
(5-member cyclic + 1)

$$\Delta E = 0 \text{ cm}^{-1}$$



5 II
(6-member cyclic)

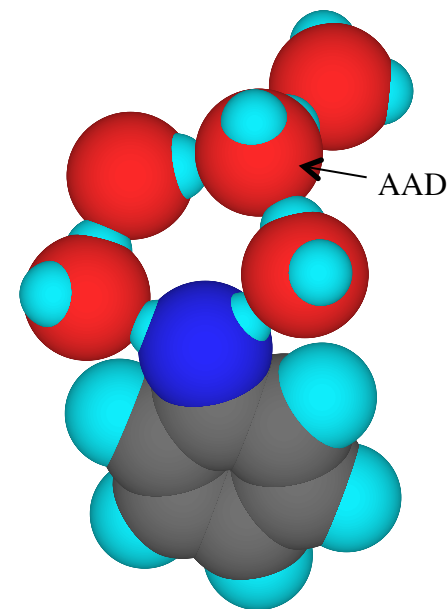
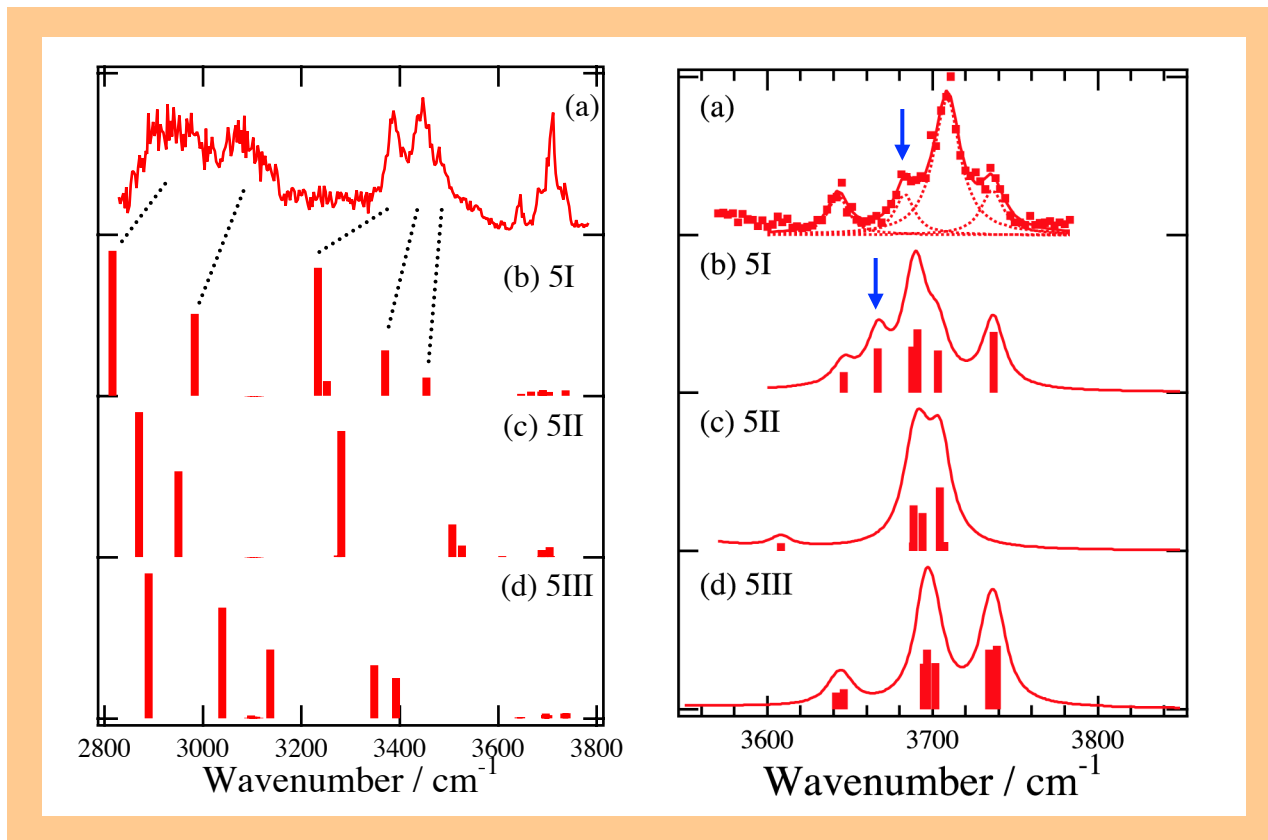
$$\Delta E = +313 \text{ cm}^{-1}$$



5 III
(3-2 branched)

$$\Delta E = +935 \text{ cm}^{-1}$$

Aniline⁺-(H₂O)₅ 赤外スペクトル



5 I
(5-member cyclic + 1)

スペクトル全体のパターンが実測と類似しているのは5I。
free OHの領域 5Iが実測スペクトルの4つの極大の存在を再現。

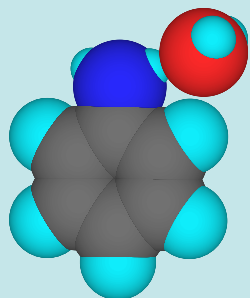
AADのフリー-OHの伸縮振動が↓の位置に出現 → 5Iの存在を支持。

$n = 5$ の安定構造は5I。

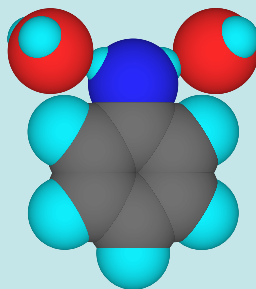


Aniline⁺-(H₂O)₁₋₅の構造

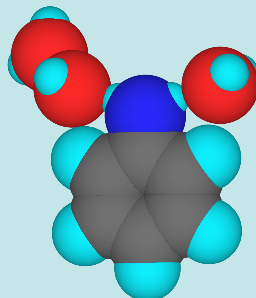
$n = 1$



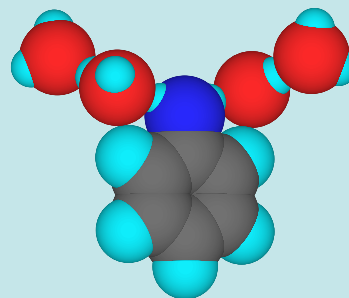
2



3



4



5

鎖状

$n = 4$ を境界として構造が変化

$n = 1-3$

鎖状構造

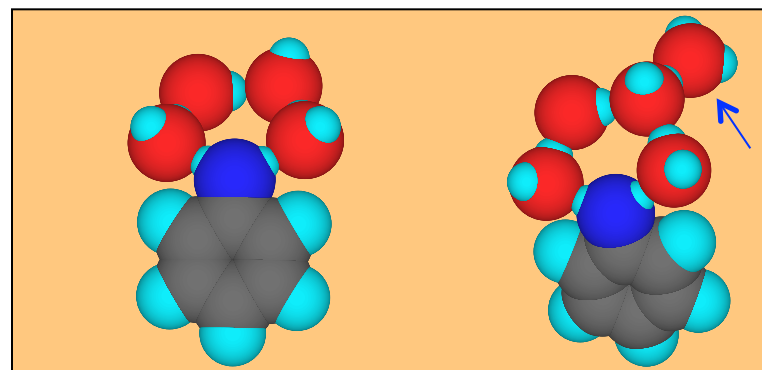
$n = 4$

鎖状・環状構造

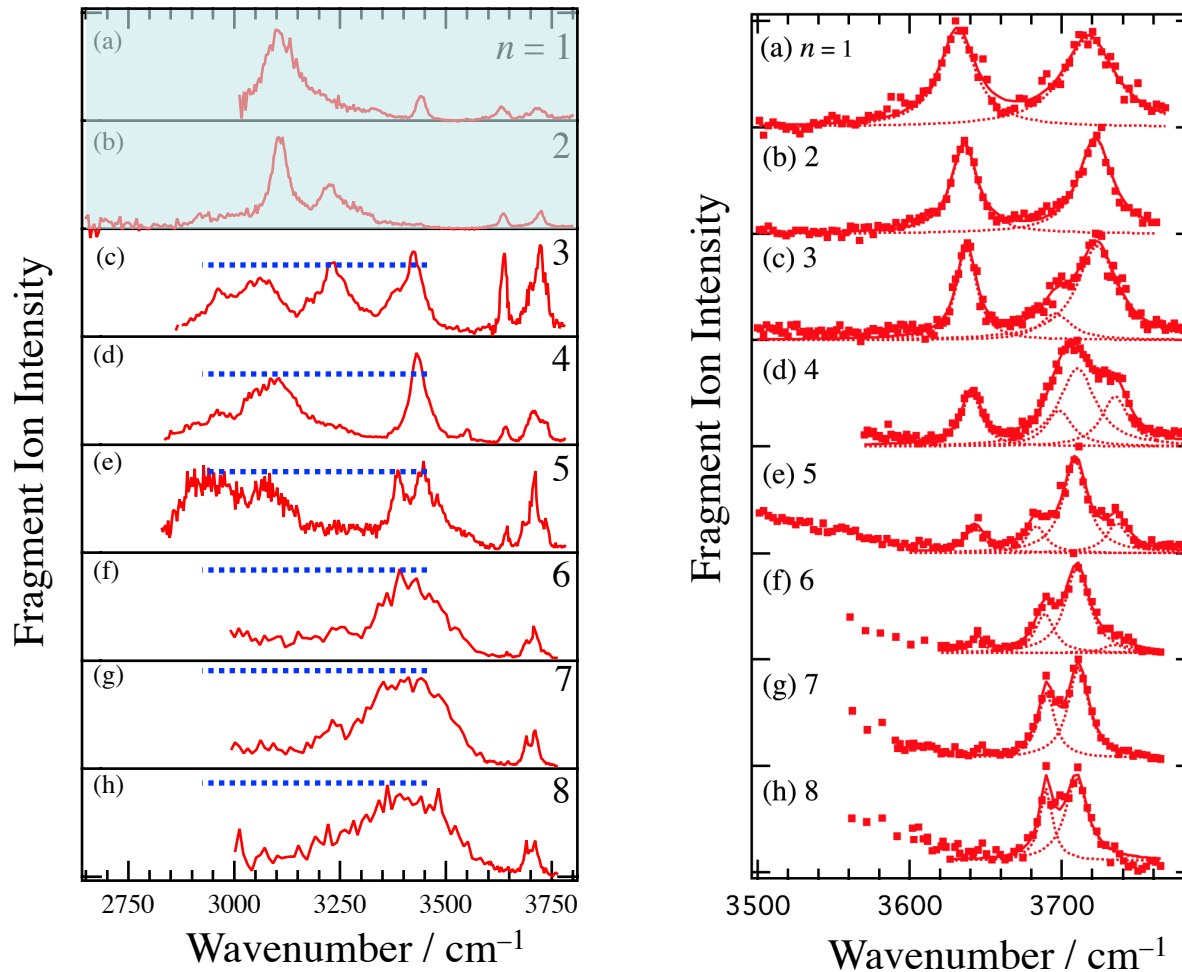
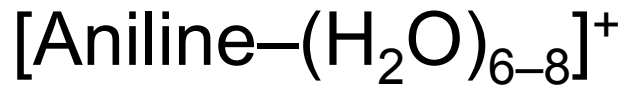
$n = 5$

環状構造

環状



$n = 5$ では、環構造をターミネートしている水分子に、残りの1分子が溶媒和することにより環状構造を安定にしている。

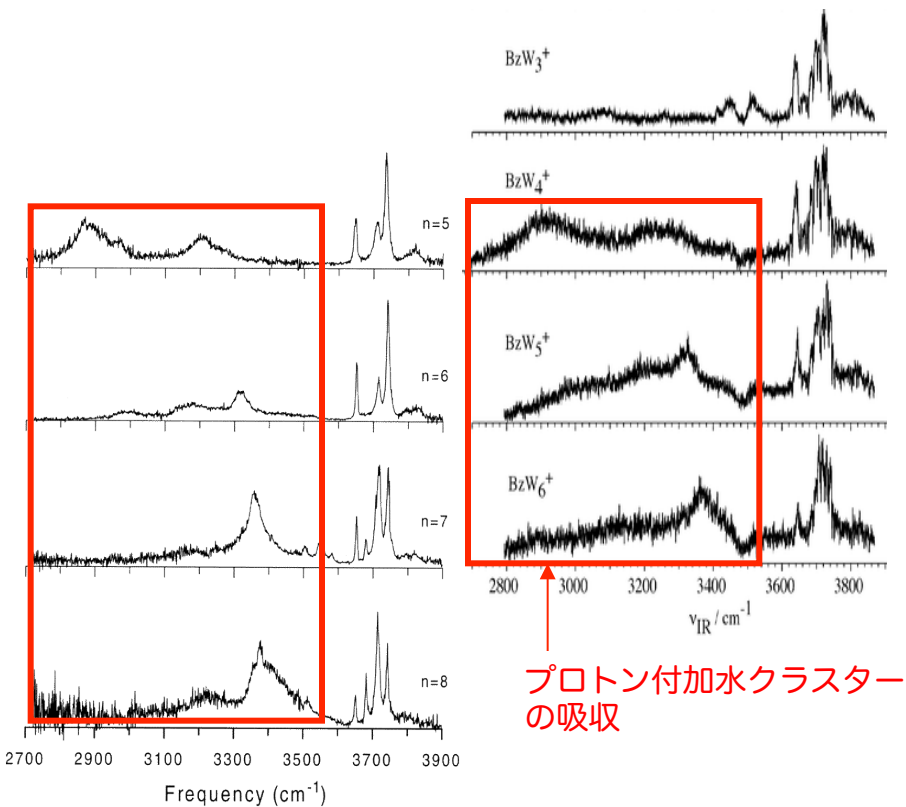


$n = 1-5$ と $6-8$ でスペクトルが非常に異なる。

3000 cm^{-1} 付近の強い吸収が消滅。3400 cm^{-1} 付近にブロードな吸収を観測。
水分子の対称伸縮、反対称伸縮振動が弱い。環状構造か？

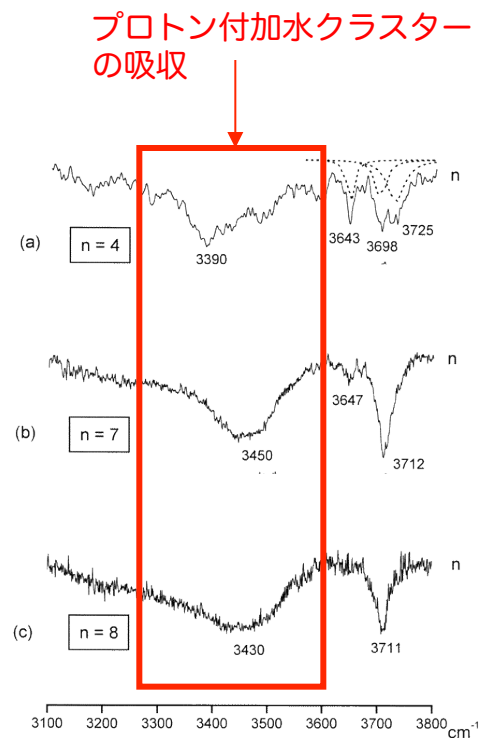
スペクトルの比較

プロトン移動した系では、 3400 cm^{-1} 付近にブロードな吸収を与える。

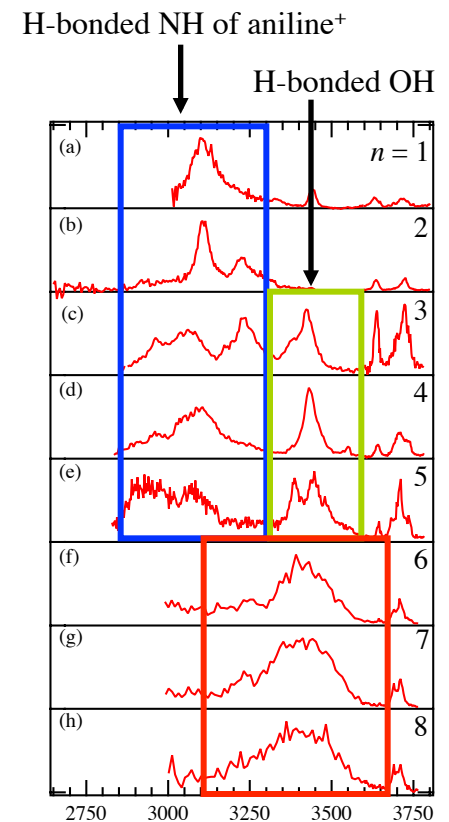


$\text{H}^+\cdot(\text{H}_2\text{O})_n$
Lee et al. (2000)

$[\text{C}_6\text{H}_6\cdot(\text{H}_2\text{O})_n]^+$
Miyazaki et al. (2003)

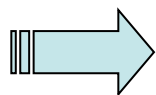


$[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}\cdot(\text{H}_2\text{O})_n]^+$
Kleinermanns et al. (1999)



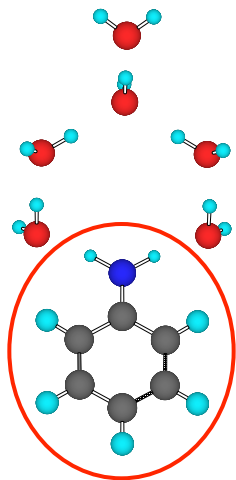
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\cdot(\text{H}_2\text{O})_n]^+$
This work.

$n = 6-8$ ではaniline⁺のNH伸縮振動が観測されず。 3400 cm^{-1} 付近にブロードな吸収。

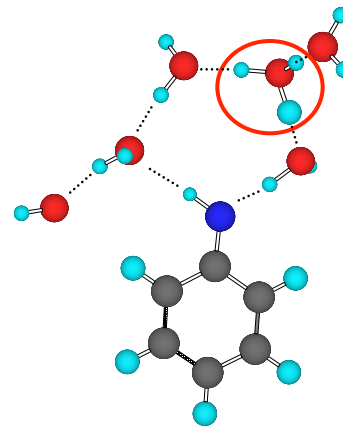


$n \geq 6$ で分子間プロトン移動反応が発生。

[Aniline-(H₂O)₆]⁺ 最適化構造



5-member cyclic + 1

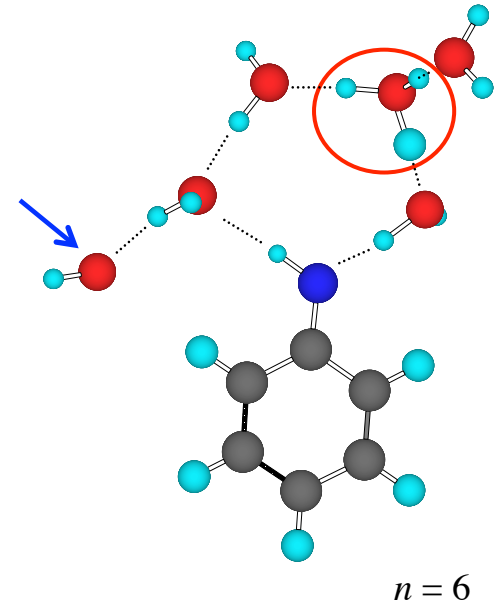
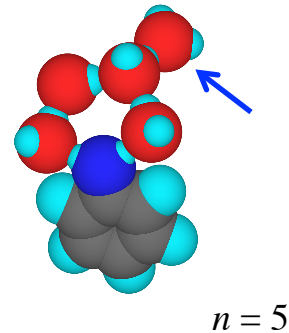
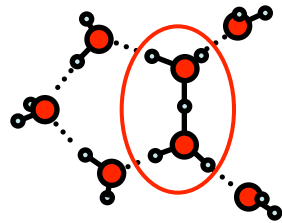
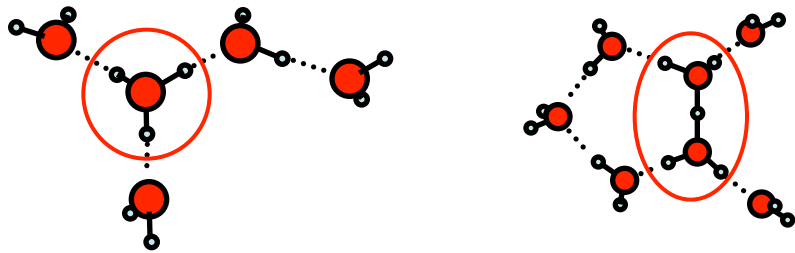
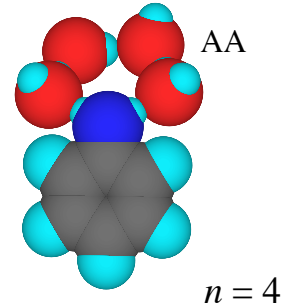
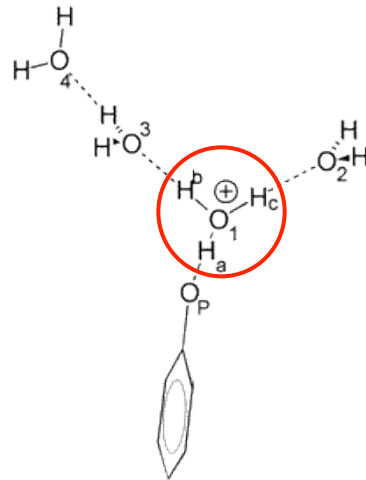
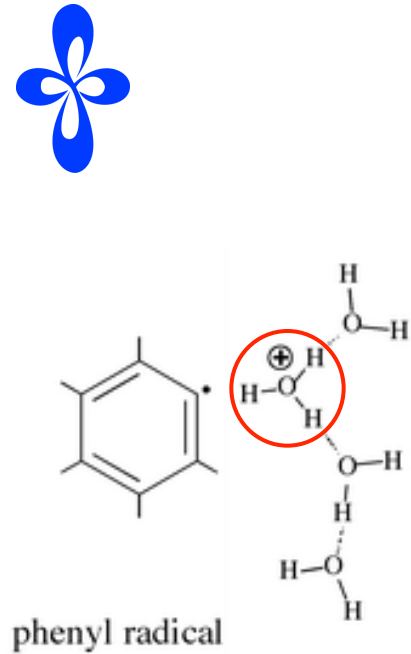


cyclic
proton-transferred


$n = 5$ 以下では存在しなかった、**プロトン移動した環状構造**が $n = 6$ から出現。

→ 実測の結果を支持。

安定なクラスター構造の特徴



✓イオンコアのすべてのOH基が水素結合している時にその構造が安定に存在できる。

✓環状構造をターミネートしている分子に溶媒和する、余分な1分子の存在（で示した分子）が、環状プロトン移動構造を安定化している。

まとめ

• $[\text{aniline}-(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ の幾何構造を明らかにした。

$n = 1-3$

鎖状構造

$n = 4$

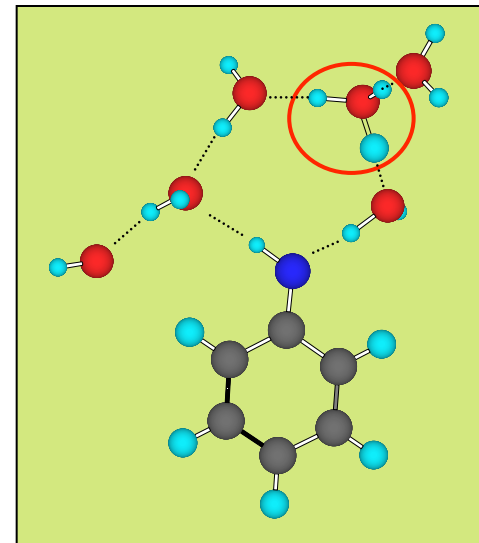
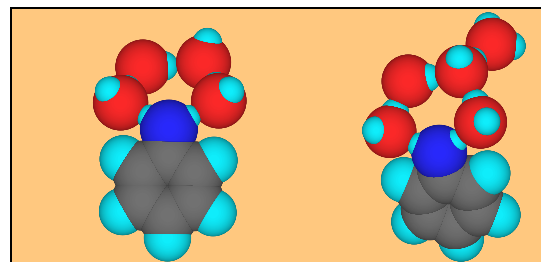
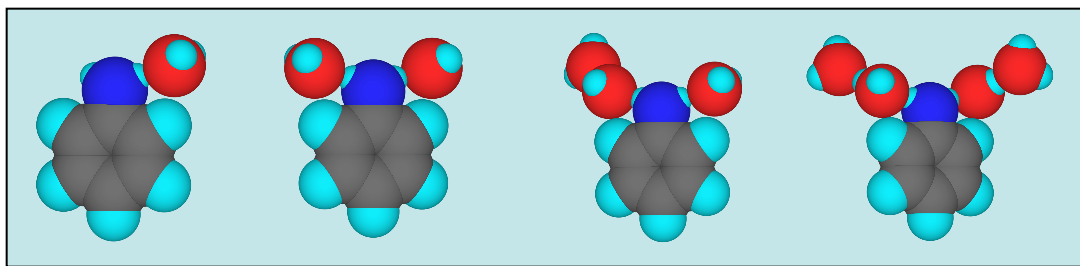
鎖状・環状構造

$n = 5$

環状構造

$n \geq 6$

環状プロトン移動構造



• 環状構造、プロトン移動構造が安定に存在するには、**周囲の溶媒によるコア構造の安定化**が重要な役割を果たしている。