

# 温度可変イオントラップ分光装置を用いた 水和アニリニウムイオンのレーザー分光

(北里大理<sup>a</sup>,北里大院理<sup>b</sup>) ○石川春樹<sup>a</sup>・来栖諄<sup>b</sup>・八木令於名<sup>b</sup>・笠原康利<sup>a</sup>

Laser spectroscopic investigation on the hydrated anilinium ion in the  
temperature-variable ion trap

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

To understand the temperature effect on the microscopic hydration, we have been carrying out the laser spectroscopy of temperature-controlled hydrated phenol cation using our temperature-variable ion trap apparatus. In the present study, we have chosen an anilinium ion ( $\text{AnH}^+$ ) as a solute. Due to the difference in the electronic configurations, the  $\text{AnH}^+$  should have different hydration structures than the phenol cation. Since there is no spectroscopic report on the hydrated  $\text{AnH}^+$  clusters, we have carried out the UV and IR photodissociation spectroscopy of  $\text{AnH}^+(\text{H}_2\text{O})$  clusters. As the first step, spectroscopic measurements are carried out without temperature control. In the UV photodissociation spectrum, the 0-0 band appears at  $36351\text{ cm}^{-1}$  which is red-shifted by  $1863\text{ cm}^{-1}$  from that of the  $\text{AnH}^+$  monomer. The band pattern indicates that the structure of the  $\text{AnH}^+$  is not so affected by the single hydration. In the IR photodissociation spectrum, OH stretching band of the  $\text{H}_2\text{O}$  moiety and free NH stretching band of  $\text{AnH}^+$  moiety are observed. Comparison with the results of the DFT calculation at M05-2X/6-31++G(d,p) level, we determined the structure of the  $\text{AnH}^+(\text{H}_2\text{O})$  cluster.

【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 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ ;  $\text{AnH}^+$ ) に着目した。 $\text{AnH}^+$ では、 $\text{NH}_3^+$ 基がプロトン供与体、フェニル基がプロトン受容体として働き、溶質分子である  $\text{AnH}^+$ を取り囲むような水和構造を形成すると期待され、 $\text{AnH}^+(\text{AnH}^+(\text{H}_2\text{O})_n)$ の水和構造には興味を持たれる。

気相  $\text{AnH}^+$ については、Jouvet らが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  $4200\text{ cm}^{-1}$ 高波数側に現れることを報告している[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、これまでに水和  $\text{AnH}^+$ クラスターについての分光研究の報告はない。そこで本研究では、基本となる  $\text{AnH}^+(\text{H}_2\text{O})$ の分光測定から始めることとし、まず温度制御なしの条件で、水和アニリニウムイオンの紫外及び赤外レーザー分光を行った。その結果を基に、温度制御条件下での測定を試みた。

【実験及び理論計算】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  $\text{AnH}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ 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 °Cに加熱したキャピラリーを通して真空槽へ導入した。温度制御なしでの測定では、オクタポールイオンガイドをイオントラップとして使い、イオンをパケット化した後、第一の四重極質量選別器で目的のイオンを選別した。そこへレーザー光を

導入し、光吸収により生成した解離フラグメントを第二の質量分析器で検出した。温度制御条件下での測定では、第一の四重極質量選別器で質量選別したイオンを 22 極イオントラップに捕捉し、温度制御した He バッファースガスと多重衝突させることによりイオンの温度制御を達成した。その後、レーザーを照射し、解離フラグメントを第二の質量分析器で検出し、光解離スペクトルを得た。

量子化学計算には Gaussian09 を使い、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】本研究で得られた  $\text{AnH}^+(\text{H}_2\text{O})$  の紫外スペクトルを図 1 に示した。0-0 バンドが  $36351 \text{ cm}^{-1}$  に現れた。これは、 $\text{AnH}^+$  単量体にくらべて  $1863 \text{ cm}^{-1}$  低波数シフトしており、これは励起状態における水素結合の安定化を示している。また、 $\text{AnH}^+$  単量体の紫外スペクトル[2]と同様のバンドパターンを示すため、 $\text{AnH}^+$  の構造は水分子 1 個の水和では大きく変化していないことが示唆される。

図 2 に示した赤外スペクトルでは  $3300 \text{ cm}^{-1}$  付近にブロードなバンドが、さらに  $3600 - 3750 \text{ cm}^{-1}$  にもバンドが確認できた。 $\text{AnH}^+(\text{H}_2\text{O})$  の構造を決定するために 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。

得られた最安定構造を図 2(b) に、その赤外スペクトルを (c) に示す。実測の赤外スペクトルと計算で予測されたスペクトルが良く一致したので、 $\text{AnH}^+(\text{H}_2\text{O})$  は図 2(c) の構造であると結論した。現在、温度制御条件下での紫外スペクトルの測定を試みており、講演ではその結果も併せて報告する。

#### 【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).

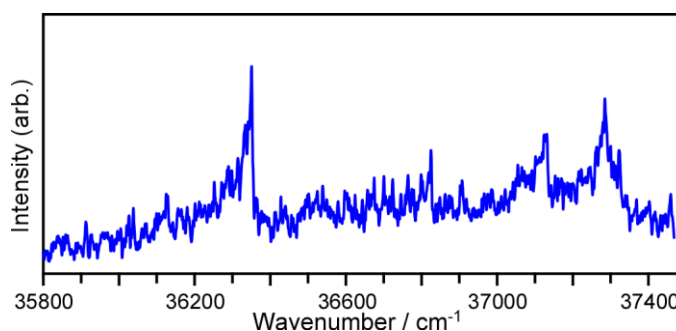


図 1  $\text{AnH}^+(\text{H}_2\text{O})$  の紫外スペクトル

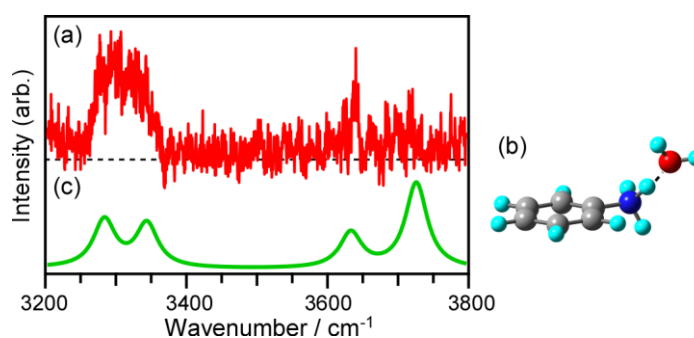


図 2 (a)  $\text{AnH}^+(\text{H}_2\text{O})$  の赤外スペクトル  
(b) 計算で得られた最安定構造  
(c) (b) の構造の赤外スペクトル