

赤外自由電子レーザーを用いた 水素結合性メチルアミンクラスターの

振動分光と構造の研究

(東京理科大学¹, 赤外自由電子レーザー研究センター²,)○越川直洋¹; 登野健介¹; 姫野秀徳; 今井貴之²; 築山光一¹²

【序】 水素結合性クラスターは水素結合の中心となる官能基によって、異なる水素結合ネットワークを形成することがわかっている。我々は水素結合性のクラスターの構造を分光学的見地から研究しており、過去にプロトン付加アンモニアクラスターカチオン ($(\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_n)$) の構造に関する知見を得た。

本研究では、 NH_3 の持つ 3 つの水素のうちの 1 つを、 CH_3 基に置換した CH_3NH_2 が、水素結合性クラスター ($\text{H}^+(\text{CH}_3\text{NH}_2)_n$ [$n = 5-7$]) となったときに、どのような水素結合のネットワーク構造を形成するのか調べることを目的とした。

手法として赤外解離スペクトルを測定し、結果を計算シミュレーションと照合することで構造の検討を行った。

本発表ではこれらの進展状況を報告する。

【実験】 Ar をキャリアーガスとして 10% 希釈したモノメチルアミンガスを真空チャンバー内に噴射、電子衝撃によりクラスターイオンを得た。飛行時間型質量分析器及び、赤外自由電子レーザーを用いて $900\sim 2300\text{cm}^{-1}$ までの赤外光解離スペクトルを測定した。

また計算シミュレーションには Gaussian03 による密度汎関数計算 [B3LYP:6-31+G(d)] を用いた。

【結果と考察】 Fig1 に 5 量体のモノメチルアミンカチオンクラスターの実験スペクトルと計算スペクトルを示す^[1]。計算スペクトルからは 4 つの異性体の構造が得られた (Tree [T], Cyclic tail [Ct], Liner [L], Cycle [C]) [1]。いずれの異性体も、実験スペクトルに現れた構造に対応する吸収を示すことが予測されていることがわかる。

しかし図 1 のように、得られた実験スペクトルと理論スペクトルの照合だけで構造を特定するのは難しい。

そこでエネルギー値を考慮したところ支配的な構造を持つのは T と Ct であると結論付けることができた。アミン分子は水素が局在化しやすい性質があるため、メチルアミンをイオンのコアを見立てることができる^[2]。これら安定構造の共通点はイオンコア (CH_3NH_3^+) の NH_3^+ 基の 3 つの水素全てが中性分子と水素結合を形成している点である。これに対し、L, C のイオンコアには 2 つの分子しか溶媒和していない。したがって構造が不安定になることからエネルギー的に不利になったと考えられる。

振動モードの帰属を表1に示す。

IVのピークはメチルアミン間の水素結合の振動伸縮由来の振動モードであると考えられる。

6量体、7量体についても同様の結果が得られたことから、同様にT, Ctの構造がボルツマン分布的に多く形成していると考えられる。

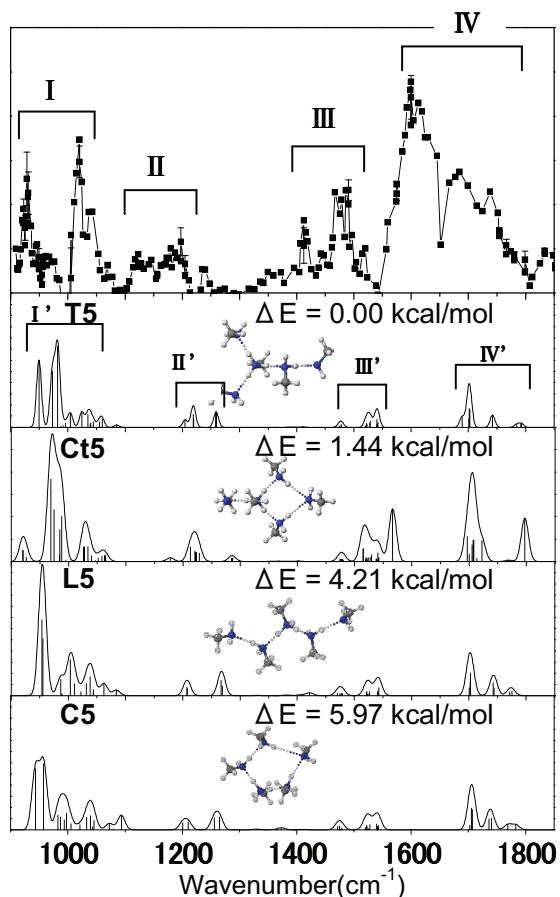


図 1, $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{NH}_2)_5$ における赤外光解離スペクトルの実験及び理論スペクトル^[1]。エネルギー値の昇順に T, Ct, L, C

表 1, 赤外解離スペクトル振動モードの帰属

| | 波数 (cm^{-1}) | 帰属 |
|-----|-------------------------|----------------|
| I | 928 | C-H 変角 |
| II | 1015 | C-H 伸縮 |
| III | 1100~1200 | N-H 変角 |
| IV | 1415, 1485 | N-H 伸縮 |
| V | 1600 | N-H 伸縮, N-H 変角 |

[1] C. Dickson, J.-L. Kuo, private communication.

[2] Yoshiya Inokuchi et al., *Chemical Physics Letters* 359 (2002) 283–288

[3] Janez Mavri and DuBan Ha&I, *Journal of Molecular Structure*, 270 (1992) 247-262