

【序】正イオンの OH や NH は、中性状態に比べて酸性度が大きいため、強い水素結合供与性を示すことが知られている。アルキル基は、通常中性状態では酸性度が低く水素結合ドナーとして作用しない。一方正イオン状態では OH や NH と同様に、アルキル基の酸性度が上がることが予想されるが、その水素結合性について注目されることはこれまで少なかった。

最近我々は、真空紫外光イオン化検出分光法[1]をアセトンやホルムアミドの水和クラスターの光イオン化ダイナミクス研究に応用した。[2,3] その結果、これらの光イオン化過程において、通常中性状態ではおこらない CH からのプロトン移動を伴うケト-エノール互変異性化反応が起こることを見出した。しかしながらこの反応は、イオン化された溶質分子におけるエノール型の大きな安定性に起因するため、アルキル基の水素結合性については明確な証拠とならない。

そこで本研究では、正イオン状態におけるアルキル基の水素供与性を明らかにするために、分子内にメチル基と水素結合受容性の窒素しか持たないトリメチルアミン(TMA)二量体に注目した。中性および正イオンの TMA 二量体の真空紫外光イオン化検出赤外分光を行ない、クラスターの構造を解析した。TMA 二量体のイオン化過程における異性化反応経路を明らかにすることにより、クラスターイオンの構造および構造形成に寄与するメチル基の水素結合供与性について議論する。

【実験】真空紫外光イオン化検出赤外分光法[1]を用い、中性および正イオンの TMA 二量体の赤外スペクトルを観測した。この分光法では真空紫外光イオン化によって生成される TMA 二量体正イオンのイオン信号強度をモニターしながら赤外解離分光を行う。赤外光を真空紫外光イオン化より時間的に先に入射することにより、中性 TMA 二量体の赤外スペクトルを観測できる。また赤外光の入射を真空紫外光イオン化より遅延させることにより、TMA 二量体正イオンの赤外分光が可能になる。このように真空紫外光イオン化検出赤外分光法では、真空紫外一光子による垂直イオン化前後の前駆体(中性)と生成物(正イオン)の赤外分光が可能である。真空紫外光には、118nm の光を用いた。

量子化学計算による構造最適化、基準振動計算、および光イオン化過程における異性化反応ポテンシャルの計算を行うことにより、TMA 二量体の構造を決定した。

【結果と考察】図 1 に中性の TMA 二量体の (a)赤外スペクトルと (b)の最安定構造による基準振動計算の結果を示す。TMA 二量体の最安定構造は、図に見られるように 2 つのメチル基の水素が互いの窒素原子に近づいた  $C_{2h}$  対称性の構造である。この構造についての調和近似に基づく振動計算の結果は、実測のスペクトルと細部は異なっ

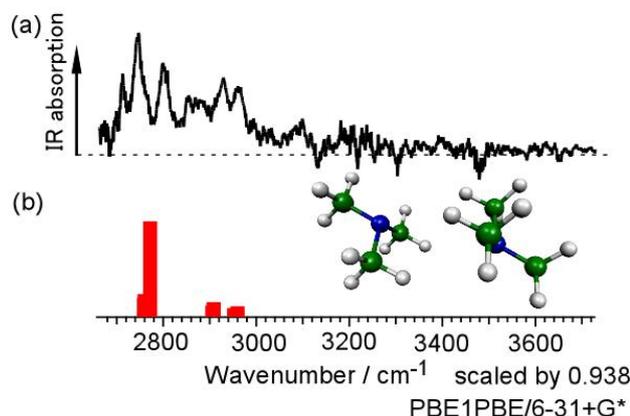


図 1 中性の TMA 二量体の (a)赤外スペクトルと (b)図中に示される最安定構造についての基準振動計算の結果

いるが、全体的なスペクトルの特徴を良く再現している。

図2に TMA 二量体正イオンの (a)赤外スペクトルと (b)-(d)図中の安定構造による振動計算の結果を示す。TMA 二量体正イオンの赤外スペクトルでは、 $2980\text{ cm}^{-1}$ に CH 伸縮振動バンド、 $3000\text{ cm}^{-1}$ 付近から低波数領域に極めてブロードなバンドが観測された。このブロードなバンドは強く水素結合した X-H の伸縮振動に帰属される。

TMA 二量体正イオンにおいて、水素結合した X-H を持つ安定構造は (b)-(d)の図に示される 3 つの構造のみである。(b)の構造は最安定構造で、メチル基のプロトンがもう一方の TMA 分子の窒素へと移動し、炭素と窒素の間でプロトンを共有している。(c)の構造では、メチル基と窒素が強く水素結合し、炭素と窒素の間でプロトンを共有している。(d)の構造においては、メチル基から移動したプロトンが窒素原子同士で共有されている。調和振動子近似に基づく基準振動計算の結果では、(b)-(d)のいずれの構造においても、強度の大きい水素結合した NH または CH の伸縮振動バンドが  $1800\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$  の領域に現われる。このように実測の赤外スペクトルと計算スペクトルの比較により、TMA 二量体正イオンにおいて (b)-(d)のような水素結合した構造が形成されていることは確実となった。しかしながらどの構造が実際のキャリアとなっているかは、スペクトルだけでは決定できない。

TMA 二量体の光イオン化過程において、垂直イオン化の構造からどの構造が優先的に形成されるかを明らかにするために、異性化反応経路について量子化学計算を行った。その結果、TMA 二量は光イオン化によって、図 2(b),(c)に示される安定な 2 つの構造が優先的に形成されることがわかった。よって赤外スペクトルに観測された強くブロードなバンドは、炭素と窒素の間で共有されたプロトンの振動と帰属した。この結果は、TMA 二量体正イオンにおいてメチル基が強いプロトン供与基として作用していることを示している。

TMA 二量体の光イオン化過程において、垂直イオン化の構造からどの構造が優先的に形成されるかを明らかにするために、異性化反応経路について量子化学計算を行った。その結果、TMA 二量は光イオン化によって、図 2(b),(c)に示される安定な 2 つの構造が優先的に形成されることがわかった。よって赤外スペクトルに観測された強くブロードなバンドは、炭素と窒素の間で共有されたプロトンの振動と帰属した。この結果は、TMA 二量体正イオンにおいてメチル基が強いプロトン供与基として作用していることを示している。

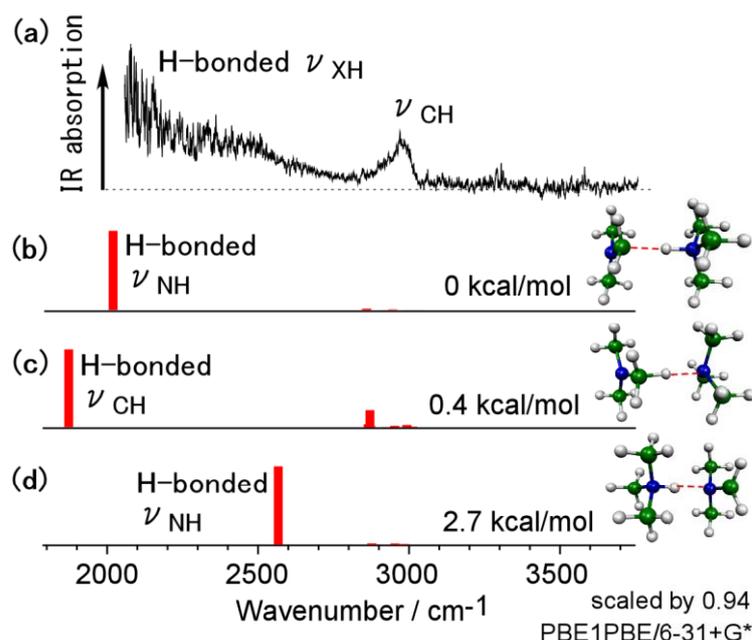


図2 118nm光イオン化によって生成されたTMA二量体正イオンの(a)赤外スペクトルと(b-d)図中に示される安定構造についての基準振動計算の結果

[1] Matsuda et al. Phys. Chem. Chem. Phys. 11, 1279 (2009).

[2] Matsuda et al. Angew. Chem. Int. Ed. 49, 4898 (2010).

[3] Maeda et al. J. Phys. Chem. A 114, 11896 (2010).