

1P-006

トリメチルアミンクラスター正イオンの赤外分光
～異性体分離と正イオンメチル基の水素結合性～

(東北大院・理) 中山 雄一郎, 松田 欣之, 藤井 朱鳥

Infrared Spectroscopy of cluster cations of trimethylamine: spectral separation of isomers and a hydrogen-bond donor ability of the methyl group

(Tohoku Univ.) Yuichiro Nakayama, Yoshiyuki Matsuda, Asuka Fujii

【序】正イオンの OH や NH は、中性状態に比べて酸性度が大きく、強いプロトン供与性を示すことが知られている。一方 CH は通常の中性状態ではプロトン供与基として作用しないが、正イオン状態では OH や NH と同様に、CH の酸性度が上がることが予想される。最近我々は、正イオン状態においてメチル基が強い水素結合供与性を示すことを実験的に明らかにした[1]。トリメチルアミン (TMA) 二量体正イオンに真空紫外光イオン化検出赤外分光法[2]を応用し、量子化学計算と組み合わせて解析を行った。真空紫外光一光子による垂直イオン化の後、TMA 二量体正イオンは安定構造としてメチル基のプロトンをもう一方の TMA 分子の窒素原子と共有した水素結合型の構造を形成することが量子化学計算で予測された。TMA 二量体正イオンの赤外スペクトルには実際、この水素結合した C···H···N の伸縮振動に帰属されるブロードなバンドが観測された。

ただし TMA 二量体正イオンの赤外スペクトルにおいて、測定条件によってはブロードなバンドが観測されない場合があった。これは TMA 二量体正イオンに水素結合を形成しない異性体が存在することを示している。本研究では、赤外スペクトルの測定条件を変えることで 2 種類の赤外スペクトルを測定し、TMA 二量体正イオンの異性体の構造と赤外スペクトルの対応を議論する。

さらに、正イオン状態においてメチル基がどのような受容基と水素結合を形成するかを明らかにするために、TMA 溶媒和クラスター正イオンについて議論する。溶媒分子として水およびアンモニアを選んだ。これらの分子と TMA 分子の 1 対 1 クラスター正イオンを対象として真空紫外光イオン化検出赤外解離分光[2]を行い、構造を解析した。

【実験】超音速ジェット法によって TMA クラスターを生成し、118 nm の真空紫外光によって一光子イオン化した。クラスター正イオンをタンデム型四重極質量分析器へと導き、初段の分析器により TMA 二量体クラスター正イオンを取り出した。続く八重極イオンガイド中において赤外光を照射した。赤外光の波長がクラスターの振動準位に共鳴すると、振動前期解離によりクラスターが解離する。これにより生成したフラグメントイオンを二段目の分析器により選別した。選別したフラグメントイオンのイオン信号強度をモニターしながら赤外光を波長掃引することで赤外スペクトルを得た。この時、フラグメントイオンを選択することにより、TMA 二量体正イオンの 2 種の異性体の赤外スペクトルを分離して観測した。

また、同様の手法を用いて、TMA 溶媒和クラスター正イオンの赤外スペクトルを測定した。量子化学計算による構造最適化と基準振動計算を行うことにより、TMA 溶媒和クラスター正イオンの構造について考察した。

【結果と考察】図 1 に、(a)フラグメントイオンとしてプロトン付加 TMA 正イオン ($H^+ TMA$) のイオン信号強度をモニターして得られる TMA 二量体正イオンの赤外スペクトル、(b)水素結合型異性体の安定構造による基準振動計算の結果、(c)フラグメントイオンとして TMA 正イオン (TMA^+) のイオン信号強度をモニターして得られる TMA 二量体正イオンの赤外スペクトル、(d)

head-to-head 型異性体の安定構造による基準振動計算の結果を示す。

(a)のスペクトルでは、2980 cm^{-1} に CH 伸縮振動バンド、3000 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い水素結合により2分子間で共有されたプロトンの伸縮振動に帰属される。このプロトンは中性状態ではメチル基にあったものであるが、イオン化によってもう一方の TMA 分子の窒素原子

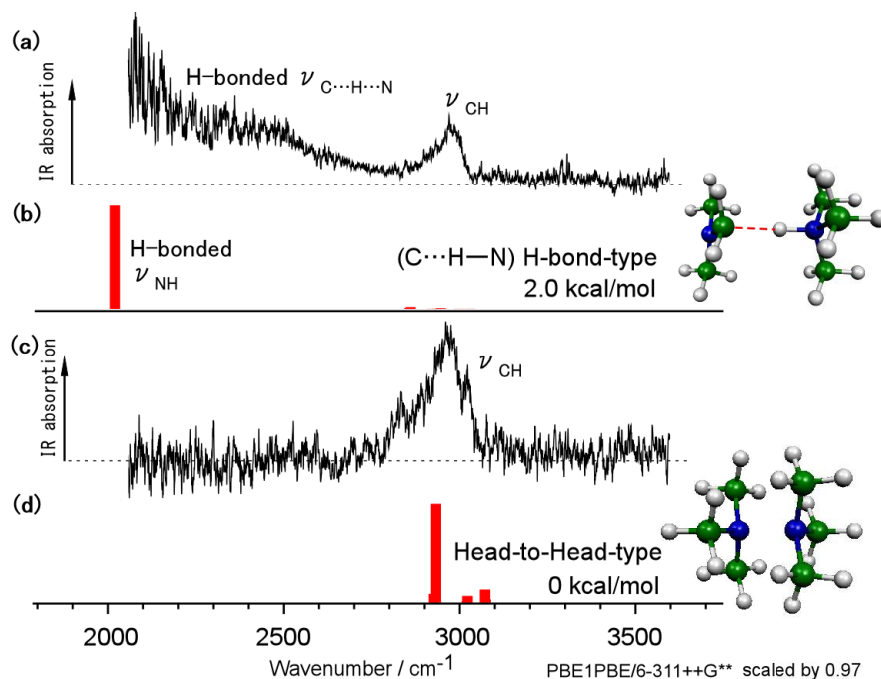


図1 118 nm 光イオン化によって生成された TMA 二量体正イオンの(a)(c)赤外スペクトルと(b)(d)図中に示される安定構造についての基準振動計算の結果

へ供与されている。一方(c)のスペクトルでは 2836 cm^{-1} 、2966 cm^{-1} 、3023 cm^{-1} に CH 伸縮振動バンドが観測されたが、(a)とは違い 3000 cm^{-1} 付近から低波数領域にかけてのブロードなバンドは観測されなかった。このことは(c)の赤外スペクトルのキャリアである TMA 二量体正イオンが水素結合を形成しておらず、(a)の赤外スペクトルに対応する TMA 二量体正イオンとは異なる構造であることを示している。

TMA 二量体正イオンの異性化反応経路を探索した結果、(b)に示す炭素原子と窒素原子がプロトンを共有した水素結合型の異性体に加え、(d)に示す窒素原子同士が向かい合った head-to-head 型の異性体が存在することが分かった。調和振動子近似に基づく基準振動計算の結果では、水素結合型には炭素原子と窒素原子によって共有されたプロトンの振動に由来する強度の大きいバンドがあるが、head-to-head 型は水素結合を形成しておらず、対応するバンドが存在しない。このことから、(a)の赤外スペクトルは水素結合型の異性体、(c)の赤外スペクトルは head-to-head 型の異性体に対応すると結論づけた。水素結合型の異性体からはフラグメントとして H^+ TMA が生成され、head-to-head 型の異性体からは TMA⁺が生成されることは、振動励起後に大きな構造の再編が起きずに解離することを示している。また、水素結合型の異性体において炭素原子と窒素原子によって共有されたプロトンは窒素原子の方に近いことが示唆される。

以上の結果のほか、TMA⁺の溶媒和クラスターとして TMA と水およびアンモニアの1対1クラスター正イオンの赤外分光と構造解析を行った。ポスター発表では、異性体分離と併せて、TMA 溶媒和クラスター正イオンにおける水素結合についても議論する。

[1] 第5回分子科学討論会 2011 2A17

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