

3P010

トリメチルアミンのイオン化によるプロトン供与性の増大に関する 赤外分光研究

東北大院理

○遠藤寛也, 松田欣之, 藤井朱鳥

Infrared spectroscopic study on acidity enhancement of trimethylamine with ionization

○Tomoya Endo, Yoshiyuki Matsuda, Asuka Fujii

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, Japan

【Abstract】

Recently, we have found that the barrierless proton transfer occurs from a CH bond in the ionized trimethylamine (TMA) dimer. This indicates the acidity enhancement of CH in cationic TMA. In this study, to investigate its mechanism, we carried out the infrared (IR) spectroscopy of the bare TMA cation in the CH stretch region, of which frequency correlates with the CH bond strength. In the observed IR spectrum, a broad feature appears in the region from 2900 to 2650 cm^{-1} which is out of the typical alkyl CH stretch frequency region. The broad component is attributed to the stretch band of CH which is hyperconjugated with the singly occupied molecular orbital (SOMO) of the N atom. The vibrational simulations indicated that this hyperconjugation is largely enforced when the CN bond is shortened by its stretching vibration.

【序】 最近我々は、トリメチルアミン (TMA) 二量体の光イオン化過程において、イオン化された TMA の CH 結合から他方の TMA へプロトン移動が、エネルギー障壁なしで起こることを見出した。[1] この結果は、TMA 正イオンの CH のプロトン供与性が増大していることを示している。

また我々は赤外分光と量子化学計算により、ジエチルエーテル ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$) 正イオンの CH のプロトン供与性の増大が、その伸縮振動数とその振動遷移強度に反映されることを見出した。[2] これにより、正イオンの CH 結合のプロトン供与性の大きさを調べるのに赤外分光が有効であることが示された。

本研究では、TMA 正イオンのプロトン供与性の増大の機構を理解することを目的として、真空紫外(VUV)光イオン化によって生成した TMA 単量体正イオンの赤外解離分光を行った。さらにその正イオンについて構造最適化、ポテンシャルエネルギー計算、基準振動計算、NBO 解析等の理論計算を行った。これらの結果から、TMA 正イオンにおける CH 結合のプロトン供与性増大の機構について議論する。

【方法 (実験・理論)】

TMA 正イオンの赤外スペクトルは、VUV 光イオン化検出赤外解離分光法によって観測した。[3] 超音速ジェット中の TMA に、VUV 光 (118 nm) を照射して、TMA 正イオンを生成し、飛行時間型質量分析計により観測した。TMA 正イオンに、赤外光を照射し、振動前期解離によって生じるフラグメントイオン ($\text{C}_3\text{H}_8\text{N}^+$) の強度をモニターすることにより赤外スペクトルを観測した。

構造最適化、ポテンシャルエネルギー計算、基準振動計算、NBO 解析は、 $\omega\text{B97X-D/6-311++G(3df,3pd)}$ レベルで行った。

【結果・考察】 Fig.1 に、TMA 単量体正イオンの赤外スペクトルと最安定構造についての基準振動計算結果を示す。実測スペクトルに、 2900 cm^{-1} から 2650 cm^{-1} まで広がったブロードなバンドが観測された。通常のアルキル CH 伸縮振動バンドの振動数は $2850\sim 3050\text{ cm}^{-1}$ であり、またこのようなブロードニングを示さないことを考えると、このブロードな成分は TMA 正イオンの CH に大きな変化が生じていることを示している。また最安定構造についての基準振動計算は、実測の低波数成分を再現せず、この低波数成分は、光イオン化における余剰エネルギーによって生じていることが示唆される。

Fig. 2 に、TMA 正イオンについて計算される最も低い振動数の CH 伸縮バンドの振動数の C-N 結合長依存性を示す。CH 伸縮振動数は、一つのメチル基の内部回転を固定するため一つの CNCH 二面角を固定し、C-N 結合長を変えながら他の構造パラメーターを最適化することによって計算した。図に見られるように、TMA 正イオンの CH 伸縮振動数は C-N 結合長の変化に応じて大きく変化する。その振動数は、最安定構造の C-N 結合長 1.43Å では 2840 cm^{-1} であり、 1.25Å では 2620 cm^{-1} まで低波数シフトする。この低波数シフトは、CH と N 原子上の SOMO の間の超共役が C-N 結合が短くなることによって増強されることに起因する。VUV 一光子イオン化における余剰エネルギーの下限は、垂直イオン化エネルギーと断熱イオン化エネルギーの差であり、TMA 正イオンについての量子化学計算では 15.5 kcal/mol と計算される。実測の赤外スペクトルにおいて観測されたブロードなバンドの低波数成分は、イオン化の際生じる余剰エネルギーによって C-N 伸縮振動が激しく励起され、その振動に伴い結合長が短くなった時の構造の寄与によるものであると帰属した。CH 伸縮振動数は CH 結合強度と相関するので、結果的に CH 酸性度とも相関する。よって TMA 正イオンのプロトン供与性の増大は、振動励起による一時的な C-N 結合長の短縮が引き起こす超共役の増強に起因すると結論した。

現在、TMA 正イオンの構造変化に関するポテンシャルエネルギーの計算や、軌道間の相互作用エネルギーの C-N 結合長依存性について NBO 計算を行っている。講演では、それら量子化学計算の結果と上記の赤外分光実験の結果と合わせて、TMA 正イオンのプロトン供与性増大の機構について議論を行う予定である。

【参考文献】

- [1] Matsuda et al. Phys. Chem. Chem. Phys., **16**, 9619(2014).
- [2] Matsuda et al. J. Phys. Chem. A, **119**, 4885 (2015).
- [3] Matsuda et al. Phys. Chem. Chem. Phys., **11**, 1279 (2009).

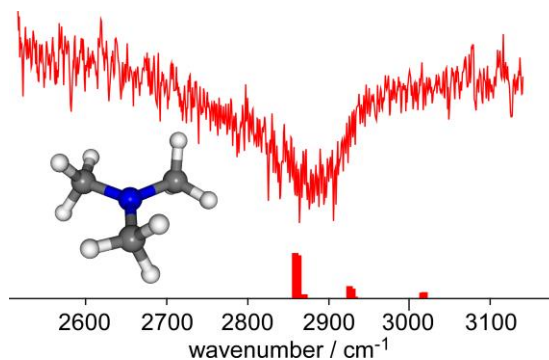


Fig.1 The observed IR spectrum of TMA⁺ and the calculated vibrational spectrum of its most stable structure at the ω B97X-D/6-311++G(3df,3pd) level. The simulated frequencies are scaled by 0.945.

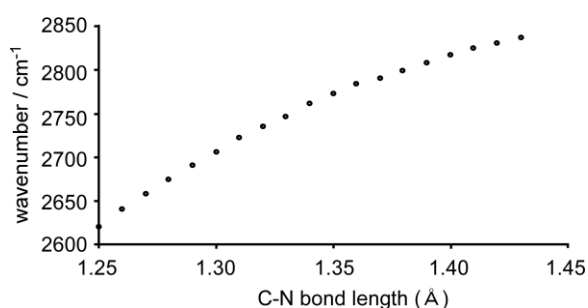


Fig.2 The dependency of the CH stretching vibrational frequency of the lowest CH stretch band on the C-N bond length. These frequencies are calculated at ω B97X-D/6-311++G(3df,3pd) level. The frequencies are scaled by 0.945.