

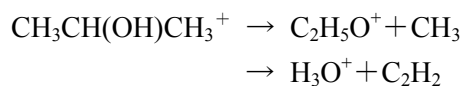
強レーザー場励起によるアルコール類からの H_3O^+ 脱離過程

(新潟薬科大学) ○城田起郎、真野匠智、柘植雅士、星名賢之助

【序】エーテル、アルコールなどの有機分子の高励起状態では、分子内水素移動により $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$ を中間体とした H_3O^+ 放出が起こることが知られている[1]。しかしながら、その反応機構は明らかになっていない。一方で、近年有機分子を強いレーザー場 ($\sim 10^{14} \text{ W/cm}^2$) と相互作用させると、解離に先立ち極めて短い時間で水素原子が分子内を移動することが知られるようになり、同時に H_3O^+ フラグメントの放出も確認された[2]。そこで本研究では、強レーザー場励起によるアルコール類からの H_3O^+ 脱離反応に関する同位体置換効果に着目し、量子化学計算とあわせて H_3O^+ 脱離機構の解明を試みた。

【実験】再生増幅フェムト秒パルスレーザー出力 (795 nm, 100 fs, 0.6 ~ 6.4 mJ/pulse) を分子線として導入した試料に集光照射し、強レーザー場 ($3.3 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ at 1 mJ/pulse) を生成した。単一親分子からの解離過程を抽出するため、チェンバー内を超高真空 ($< 1.0 \times 10^{-5} \text{ Pa}$) に保ち、フラグメントイオンを飛行時間 (TOF) 型質量分析装置内のマイクロチャンネルプレート (MCP) により測定した。また、レーザー強度は ND フィルターで調節した。試料として、2-プロパノール、2-プロパノール- d_8 、2-プロパノール- d_6 、2-プロパノール-2- d 、2-プロパノール(*ol-d*) の5種を用いた。

【結果・考察】図1に2-プロパノール、2-プロパノール-2- d 、2-プロパノール- d_6 、2-プロパノール- d_8 、2-プロパノール-(*ol-d*)に、それぞれフェムト秒レーザーを照射して得られた TOF スペクトルを示す。 H_3O^+ のピーク ($m/z = 19$) は高質量側にテールを引いており、遅い脱離によって生成する成分があることを示している。また、 H_3O^+ イオンの飛行時間シミュレーションより、遅い成分は $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$ を経由した段階的脱離



であることが確認された。2-プロパノールからの H_3O^+ シグナルの脱離寿命は約 150 ns、2-プロパノール- d_8 からの D_3O^+ シグナルの脱離寿命は約 250 ns、2-プロパノール-2- d から H_3O^+ 及び H_2DO^+ シグナルの脱離寿命がともに約 200 ns であった。すなわち D 置換により H_3O^+ 脱離速度が遅くなり、同位体効果があることが分かった。このことは、 H_3O^+ 脱離過程の律速段階が分子内

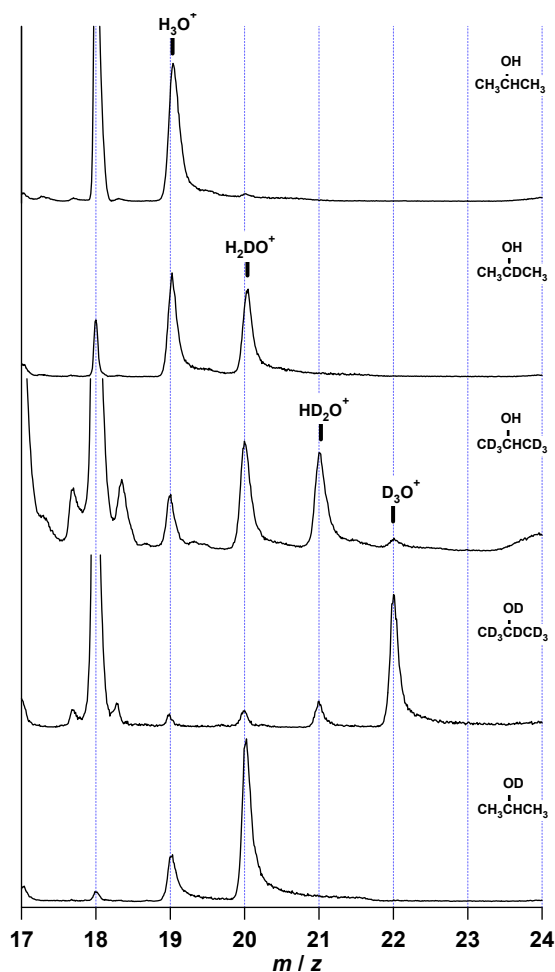


図1：2-プロパノール類の MS スペクトル

水素移動であることを示唆している。

表 1 に 2-プロパノールおよび各同位体置換体を用いた際に生成する $H_nD_{3-n}O^+$ の相対的な生成比を示す。 $CH_3CD(OH)CH_3$ から CH_3CDOH^+ を中間体として生成する H_3O^+ と H_2DO^+ の比が 1 : 1、また、 $CD_3CH(OH)CD_3$ からの CD_3CHOH^+ を中間体として生成する H_2DO^+ と HD_2O^+ の生成比がほぼ 1 : 1 であった。このことは、OH 基の H を除く残りの 4 つの H(D) 原子から統計的に 2 つの H(D) 原子が選ばれ $H_nD_{3-n}O^+$

表 1 : $H_nD_{3-n}O^+$ の生成比

	H_3O^+ (19)	H_2DO^+ (20)	HD_2O^+ (21)	D_3O^+ (22)
$CH_3CH(OH)CH_3$	1.0	-	-	-
$CH_3CD(OH)CH_3$	1.0	1.0	-	-
$CD_3CH(OH)CD_3$	-	1.0	1.1	0.1
$CD_3CD(OD)CD_3$	-	-	-	1.0
$CH_3CH(OD)CH_3$	0.2	1.0	-	-

が生成するという Van Raalte らの主張[1]と一致する。これに従えば、 $CH_3CH(OD)CH_3$ からは CH_3CHOD^+ を中間体として H_2DO^+ のみが観測されるはずであるが、今回の実験から H_3O^+ と H_2DO^+ が生成比 0.2 : 1.0 で観測された。すなわち、OH 基の H 原子も交換されることが実験から示された。

図 2 に量子化学計算 (B3LYP/6-31++G(d,p)) によって得られた $C_2H_5O^+$ から H_3O^+ 脱離へ至る反応エネルギー図を示す。遷移状態(s2)を経て親分子イオン(s1)とプロトン化エチレンオキサイド(s4)を行き来することにより、OH 基の H を除いた 4 つの H の高速な交換が起こりうることを示す。また、反応障壁の最も高い OH 基への水素移動(s3)が律速段階であることがわかり、D 置換による脱離過程速度の低下を支持する。 $CH_3CH(OD)CH_3$ において観測された OH 基の H 交換は、s2 と s5 間の行き来によって β 位水素と交換可能であるが、中間体が生成する段階において交換が起こり CH_3CHOH^+ を経由している可能性も考えられる。

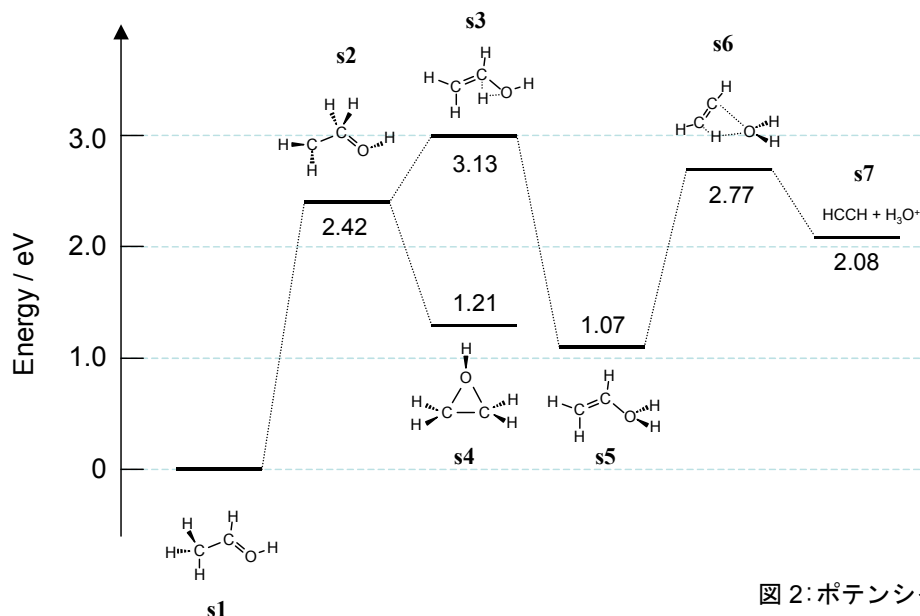


図 2: ポテンシャルエネルギー図

[1] D. Van Raalte, A. G. Harrison, *Can. J. Chem.* **41**, 3118 (1963).

[2] T. Okino et al., *Chem. Phys. Lett.* **419**, 223 (2006).