

電子衝撃法による 2-フルオロピリジンの内殻励起・解離

(広島大院理) ○堺 真通, 岡田 和正

【緒言】当研究グループでは、分子の内殻励起により誘起される特異的な化学反応に興味をもって研究を進めている。2-, 3-, および 4-メチルピリジンの内殻励起では、窒素内殻イオン化で窒素原子近傍での選択的結合開裂が観測された。一方、簡単なモデルに基づく分子軌道計算から、この選択的結合開裂は窒素内殻領域で観測される特徴的なオージェ終状態を経て進行できることを見出した[1]。そこで、本研究では、置換基を変えてオージェ終状態の相対エネルギーを変化させることにより、どのように解離生成物とのエネルギー相関図が変わり、解離チャンネルに影響を及ぼすかを、2-フルオロピリジンの内殻イオン化で調べた。

【実験】電子衝撃反応実験装置を用いて 2-フルオロピリジンの内殻イオン化・解離の実験を行った。装置には四重極型質量分析計を備え、質量分析計の外で生成した解離イオンを取り込んで質量選別・検出する。2-フルオロピリジンの解離イオン種の質量スペクトル測定は、F 1s イオン化, N 1s イオン化, C 1s イオン化が起こる励起エネルギーで行った。次に各内殻励起より低いエネルギーで取得したスペクトルを差し引いて、F, N, C それぞれの K 端における解離イオンの質量スペクトルを得た。

【計算】電子衝撃により解離生成したイオンの基底状態での構造最適化、ポピュレーション解析および基準振動数計算を行った。また、自己重畳局所状態密度(LDOS)計算による N KVV オージェスペクトルから窒素内殻領域で観測される特徴的な終状態を見積もった。つづいて、 n_N , π_2 および π_3 軌道を活性空間とした 4 電子 3 軌道 CASSCF-MP2 計算を行い、2-フルオロピリジンの 2 価イオン基底エネルギーを基準としたオージェ終状態の相対エネルギーを求めた。ここで、 n_N は N 上の非共有電子の分子軌道である。これらの計算は 6-31++G(d,p)基底関数を用いて行った。

【結果と考察】2-フルオロピリジンの解離イオンの質量スペクトルを図1に示す。上段からF 1s 領域, N 1s 領域, C 1s 領域で測定したスペクトルである。内殻励起との比較のため、下段に価電子イオン化領域でのスペクトルを示す。解離イオン種はどの励起エネルギー領域においても同じであるが、N 1s 領域において特徴的な解離イオン収量の増加が観測された。この増減を定量化したエンハンスメント・スペクトル[1]を図2

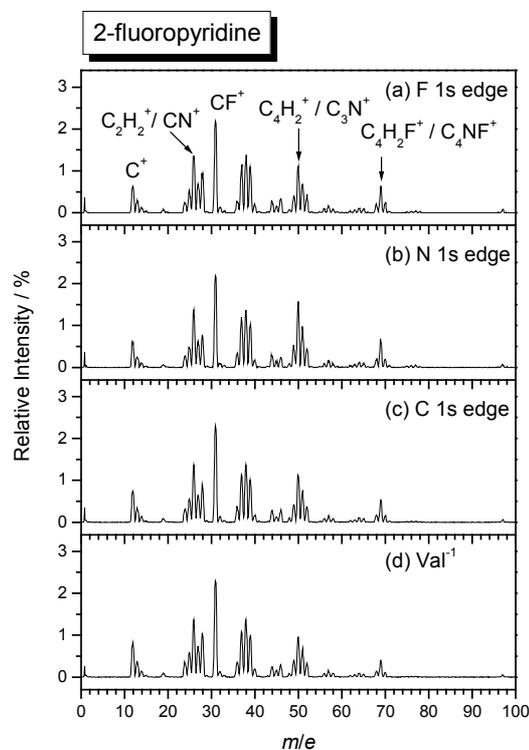


図1 各励起エネルギーでの解離イオンの質量スペクトル

に示す。(a)~(c)は順にF 1s領域, N 1s領域, C 1s領域でのスペクトルである。図2bより, N 1sイオン化で $m/e = 50$ や $m/e = 69$ の収量が増加している。これらのピークはそれぞれ, N-C6結合とC2-C3結合が開裂して生成した $C_4H_2^+$ と, N-C2結合とC5-C6結合が開裂して生成した $C_4H_2F^+$ である。これらの開裂は2-メチルピリジンでも観測された仕方である。2-フルオロピリジンについても, N 1sイオン化で窒素原子周りでの結合開裂が誘起されることがわかった。一方, 2-メチルピリジンのN 1s領域で観測された $m/e = 39(C_2HN^+)$ の収量の増加が, 2-フルオロピリジンにおいては観測されなかった。

上で考察した開裂反応を順にA, B, Cとし, 2-フルオロピリジンと2-メチルピリジンのオーজে終状態と解離イオンの相対エネルギーを計算した。その結果を図3に示す。基準となるエネルギーはそれぞれの基底状態での中性分子のエネルギーである。また, \bar{X} は2価イオンの基底状態である。LDOS計算から, 2-フルオロピリジンのN 1sイオン化で特徴的に観測されるオーজে終状態は $n_N^1\pi_2^1\pi_3^2(a)$ および $n_N^0\pi_2^2\pi_3^2(b)$ であった。これらの電子配置は2-メチルピリジンと同じである。しかし, $n_N^0\pi_2^2\pi_3^2$ の相対エネルギーは2-フルオロピリジンの方が2-メチルピリジンよりも約2 eV低い。 C_2HN^+ を生成する開裂チャンネルが開かない理由は, このオーজে終状態の相対エネルギーが下がったことで, 2-フルオロピリジンの開裂反応Cの相対エネルギーよりも低くなったためと解釈できる。このように, 置換基の種類によってオーজে終状態と開裂反応の相対エネルギーが変化し, 開裂経路に影響を及ぼしていることが明らかになった。同時に本手法の有用性も示すことができた。

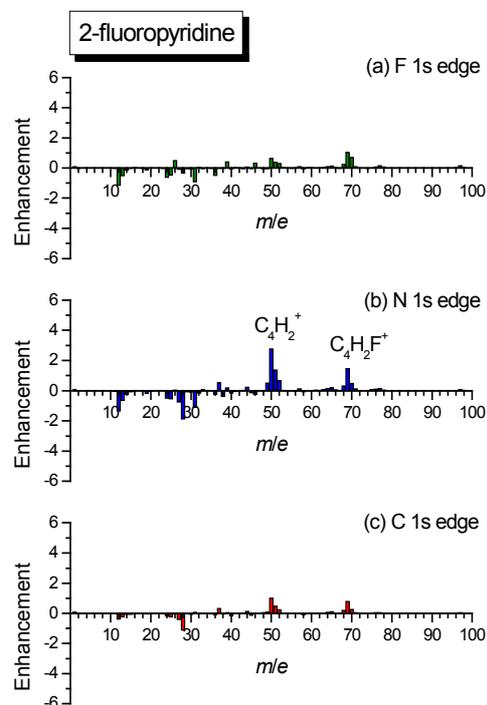


図 2 各内殻領域における解離イオンのエンハンスメント

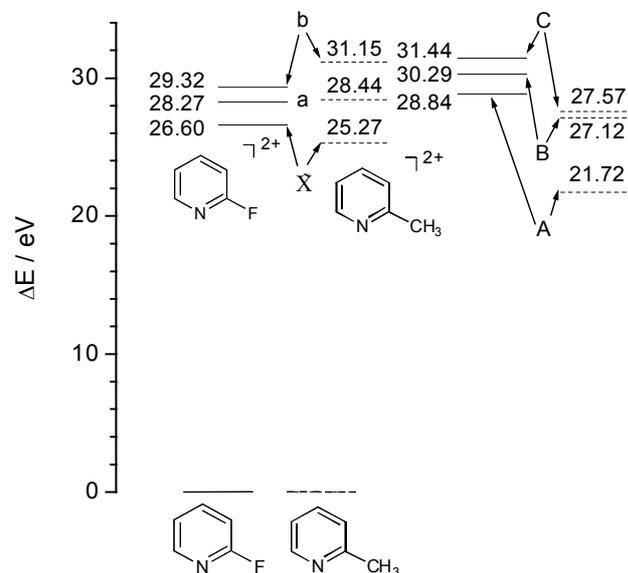


図 3 分子軌道で見積ったエネルギー準位図 (実線:2-フルオロピリジン, 破線:2-メチルピリジン)