

## 強レーザー場によるエタンからの $\text{H}_3^+$ 生成と水素転位

(新潟薬大・薬<sup>1</sup>, 新潟薬大・応用生命<sup>2</sup>) 川村春菜<sup>1</sup>, 柘植雅士<sup>1</sup>, 〇星名賢之助<sup>1</sup>,  
田宮実<sup>2</sup>, 石黒政路<sup>2</sup>

【序】レーザー光吸収や電子衝撃により高励起状態に生成した有機分子イオンでは、水素転位による異性化障壁が低くなり分子内水素移動が高速で進行する。水素転位は一般に分子骨格の切断よりも速い時間スケールで進行し、 $\text{H}_3^+[1,2]$ や $\text{H}_3\text{O}^+[3,4]$ 脱離反応に先立つ H/D スクランプリングに代表される。これまでの研究から、比較的進行の遅い 1 価有機分子イオンからの  $\text{H}_3\text{O}^+$ 脱離反応では、量子化学計算によるポテンシャルに基づき水素転移の経路や時間スケールの定性的解釈が可能であった。一方で、安定構造が少なくダイナミクスが高速に進行する 2 価有機分子イオンでは、分子ポテンシャルに基づいた水素の挙動の解釈は難しくなる。本研究では、 $\text{H}_3^+$ 脱離効率の高いエタン分子の解離性イオン化に伴う水素転位機構について、重水素置換体を用いた実験をもとに明らかにすることを目的とした。

【実験】Ti:Sapphire レーザー (800 nm, 100 fs, 10 Hz) をリニア型飛行時間 (TOF) 型質量分析器中の分子線に集光し、生成したイオン種を検出した。集光点におけるレーザー電場強度は最大で  $10^{15} \text{ W/cm}^2$  とした。レーザーの強度調整は  $\lambda/2$  波長板と偏光子により行い、エタン (背圧 < 10 kPa) の分子線は、パルスバルブによって真空槽中に導入することにより生成し、試料導入時におけるチェンバーの真空度は  $10^{-5} \text{ Pa}$  以下にした。 $\text{C}_2\text{H}_6$  および  $\text{C}_2\text{D}_6$  は酢酸ナトリウム水溶液の電気分解により合成し、 $\text{CH}_3\text{CD}_3$  は有機合成した[5]。

【結果・考察】図 1 にレーザー電場強度  $10^{14} \text{ W/cm}^2$  で測定した質量スペクトルを示す。レーザー偏光方向は検出器方向に対して垂直にした。図 1(a),(b)のように、 $\text{C}_2\text{H}_6$  からは  $\text{H}_n^+ (n = 1, 2, 3)$  が、また、 $\text{C}_2\text{D}_6$  からは  $\text{D}_n^+ (n = 1, 2, 3)$  が観測される。それぞれの信号は生成イオンの反跳により分裂している。ピーク群の中でシャープな形状をもつ反跳エネルギー 3.5 ~ 4 eV 程度のピークが共通して観測され、これらは  $\text{C}_2\text{H}_6^{2+}$  のクーロン爆発によって生成するものである。

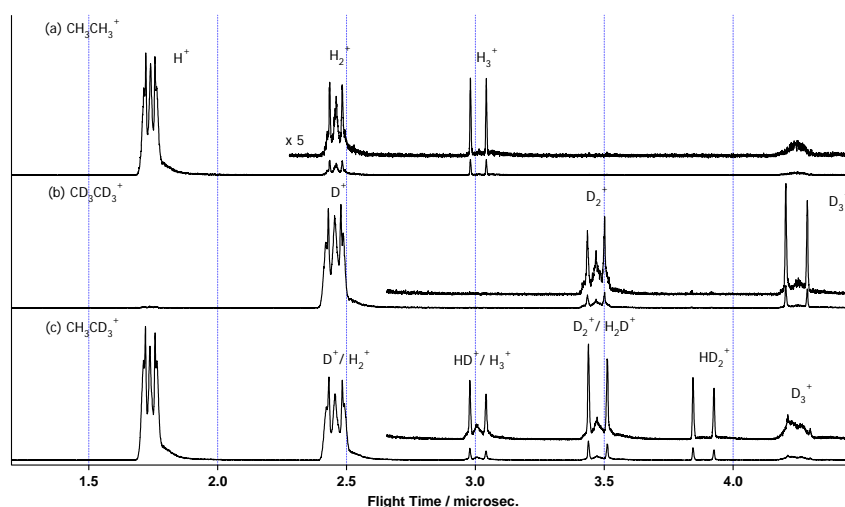


図 1 : 強レーザー場励起によりエタンから生成する  $\text{H}_n^+$  イオンの TOF スペクトル。  
(a)  $\text{CH}_3\text{CH}_3$ , (b)  $\text{CD}_3\text{CD}_3$ , (c)  $\text{CH}_3\text{CD}_3$

特に、 $\text{H}_3^+$ および $\text{D}_3^+$ ではこのシャープなピークのみ観測され、 $\text{C}_2\text{H}_6^{2+} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{H}_3^+$ が唯一の $\text{H}_3^+$ 生成経路であることが分かる。

試料を $\text{CH}_3\text{CD}_3$ にすると、図1(c)のように生成しうるイオン種 $\text{H}_3^+$ 、 $\text{H}_2\text{D}^+$ 、 $\text{HD}_2^+$ 、 $\text{D}_3^+$ がすべて観測された。 $\text{H}_3^+$ 脱離が初期水素配置を反映した単純な解離ではないことを示している。スペクトル解析から得たシャープなピークの面積比は、 $\text{H}_3^+(\text{HD}^+) : \text{H}_2\text{D}^+(\text{D}_2^+) : \text{HD}_2^+ : \text{D}_3^+ = 8 : 14 : 9 : 1$ であった。ここで、 $\text{H}_3^+$ と $\text{HD}^+$ 、 $\text{H}_2\text{D}^+$ と $\text{D}_2^+$ を分離するために、① 図1(a), (b)の解析から得た $\text{H}_n^+$ および $\text{D}_n^+$ の面積比、 $\text{H}^+ : \text{H}_2^+ : \text{H}_3^+ = \text{D}^+ : \text{D}_2^+ : \text{D}_3^+ = 62 : 19 : 19$ が、 $\text{CH}_3\text{CD}_3$ で観測される生成比 $\text{H}^+ + \text{D}^+ : \text{H}_2^+ + \text{HD}^+ + \text{D}_2^+ : \text{H}_3^+ + \text{H}_2\text{D}^+ + \text{HD}_2^+ + \text{D}_3^+$ において成立する、②  $\text{H}_2^+$ と $\text{D}_2^+$ の生成量が同じである、と仮定すると、 $\text{H}_3^+ : \text{H}_2\text{D}^+ : \text{HD}_2^+ : \text{D}_3^+ = 1 : 8 : 9 : 1$  (1 : 9 : 9 : 1) および  $\text{H}_2^+ : \text{HD}^+ : \text{D}_2^+ = 1 : 1.17 : 1$  (1 : 3 : 1)となる。ここで、かっこ内の比は、統計的に水素原子が選ばれたときの比である。この観測された生成比は $\text{CH}_3\text{CD}_3^{2+}$ におけるH/Dスクランブリングが完全におきてから $\text{H}_{3-n}\text{D}_n^+$  ( $n = 1, 2, 3$ )が脱離することを示している。一方、 $\text{H}_{2-n}\text{D}_n^+$  ( $n = 1, 2$ )脱離は、スクランブリングが統計的になる前により高速に進行すると推測される。このことは、レーザー偏光方向に対するイオンの射出方向の異方性を [レーザー偏光方向に垂直に射出されたイオン量] / [レーザー偏光方向と平行方向に射出されたイオン量] としたときに、その値が $\text{H}_3^+ 0.85$ 、 $\text{H}_2^+ 0.50$ となり、 $\text{H}_2^+$ の方が異方性が大きいことから支持される。すなわち、 $\text{H}_2^+$ 脱離速度はメタノール[1]などで見られるように分子の回転運動と競合するサブピコ秒程度の時間スケールであり、水素のスクランブリングはそれと競合すると予想される。

水素転位機構を明らかにするために量子化学計算を行った。 $\text{C}_2\text{H}_6^{2+}$ の安定構造として、図2に示すような $\text{C}_s$ 対称性を持つ $\text{CH}_4\text{-CH}_2$ タイプの構造(1)、および $\text{C}_{2v}$ 対称性を持つボラン型の構造(2)が知られている[6]。我々は、これらを結ぶ遷移状態 (TS 1/2) を計算した。図2に示す安定構造1と2の間の異性化による2つの炭素サイト間の水素交換と、構造1におけるねじれ回転による同一サイト内の水素交換によって、6つの水素のスクランブリングが進行すると推測される。

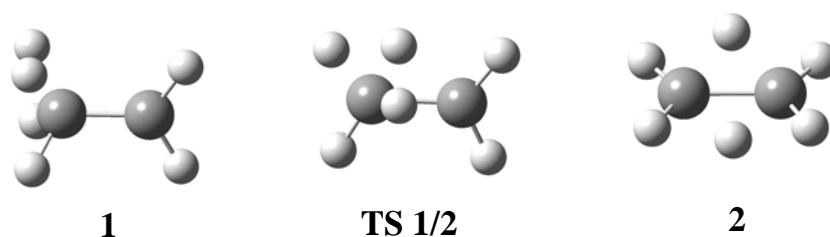


図2： 量子化学計算 (B3LYP 6-31G+G(d,p)) による $\text{C}_2\text{H}_6^{2+}$ の2つの安定構造1,2と、それら結ぶ遷移状態 TS 1/2の構造。

- [1] Furukawa, Hoshina, Yamanouchi, Nakano, *Chem. Phys. Lett.* **414**, 112(2005). [2] Hoshina, Furukawa, Okino, Yamanouchi, *J. Chem. Phys.* **129**, 104302(2008). [3] Shirota, Mano, Tsuge, Hoshina, *Rapid Comm. Mass Spectrom.* **24**, 679(2010). [4] Hoshina, Tsuge, *Chem. Phys. Lett.* **489**, 158(2010). [5] Bailey, Bates, J. Labelled, Compound and Radiopharmaceuticals **25**, 1267( 1988). [6] G.Rasul, G.K.S.Prakash, G.A.Olah, *J.Phys. Chem. A* **109**, 798(2005).