

1A03 ジエチルエーテル正イオンの赤外分光：内部回転による CH 結合の極性の変化

(東北大院・理¹, 台湾中研院・原分所²) 松田欣之¹, 高橋開人², 遠藤寛也¹,
三上直彦¹, 藤井朱鳥¹

Infrared spectroscopy of diethylether cations: Internal rotational angle dependence of the polarity of the CH bond

(Tohoku University¹, Institute of Atomic and Molecular Science²) Yoshiyuki Matsuda¹, Kaito Takahashi², Tomoya Endo¹, Naohiko Mikami¹, Asuka Fujii¹

【序】 化学反応における反応物の幾何構造の重要性は、Diels-Alder 反応や生体反応における分子認識等、さまざまな化学反応過程において認識されてきた。立体化学という言葉の確立とともに、反応物の非可換な異性体構造が、得られる反応生成物や反応収率に大きな影響を及ぼす多くの例が示されている。

一方、単結合まわりの内部回転による構造異性体などの可換な構造異性体間の物性や反応性の違いは、反応機構や反応速度を微視的に理解するのに重要な情報の一つと考えられる。しかしながらこれまで立体化学分野において主に行われてきた反応生成物の収率の検出などの化学的手法では、可換な構造異性体の反応性の違いを探ることは困難である。

最近我々は非プロトン性分子のクラスターの光イオン化において、通常非プロトン性の官能基と考えられているアルキル基がプロトン供与体として働く、プロトン移動反応が起こることを見出してきた。[1,2] また真空紫外(VUV)光イオン化によって生成されたジエチルエーテル(DEE)単量体の正イオンの赤外スペクトルにおいて、エチル基の高いプロトン供与性を示唆する幅広いバンドが 2700 cm^{-1} 付近に観測された。[2]

本研究では、上記の DEE 単量体正イオンの赤外スペクトルに観測されたバンドの帰属および理解を目的として、アルゴンが付加した DEE-Ar クラスター正イオンの赤外スペクトルの観測、および構造最適化、基準振動計算、NBO 解析等の量子化学計算を行った。それらの結果得られた赤外スペクトルの帰属を基に、DEE 正イオンのエチル基の内部回転による酸性度の変化について議論する。

【実験】 中性および正イオンの DEE と Ar 付加 DEE 正イオンの赤外スペクトルの観測には、VUV 光イオン化検出赤外分光法 [3]を用いた。同分光法では、超音速ジェット中に生成した分子を VUV 一光子イオン化しイオン信号をモニターすることにより、その分布数を検出する。赤外光を入射し、振動遷移によって誘起された振動前期解離による分布数の変化を、モニターするイオン信号強度の変化として観測する。赤外光を VUV 光イオン化より時間的に先に入射することにより中性分子の赤外スペクトルが観測でき、後に入射すると正イオンの赤外分光ができる。

構造最適化、基準振動計算、NBO 計算は、Gaussian 09 を用いて行われた。

【結果】 図 1 に VUV 光イオン化検出赤外分光法によって観測された中性 DEE の赤外スペクトルと、構造最適化と基準振動計算の結果を示す。実測スペクトルにおいて、CH 伸縮振動

領域にのみバンドが観測されていることから光イオン化による DEE 正イオン生成の前駆体は、中性 DEE であることが確認される。図に見られるように基準振動計算の結果は、全体的な実測のスペクトル構造を再現しているが、細部には相違が見られる。それらの相違は、非調和共鳴に起因すると考えられる。

図2に(a)DEE 正イオンと(b)Ar 付加正イオンの赤外スペクトルを示す。図2(a)のスペクトルには、2900~3000 cm^{-1} 付近に CH 伸縮振動バンドと 2700 cm^{-1} を中心に広がる強度の強いブロードなバンドが観測された。Ar 付加体のスペクトルでは、イオンの内部温度が低いため、バンド幅がより細くなって観測されている。またブロードなバンドは、Ar 付加により低波数成分に最も強度が大きく狭帯化し観測された。

図3に B3LYP/6-31++G**レベルの DFT 計算で得られた酸素原子に隣接する CH 結合の伸縮振動数の COCH 二面角依存性を示す。COCH 二面角の角度は、エチル基の内部回転の角度に相当する。酸素原子に隣接する CH 結合の伸縮振動数は、COCH 結合の二面角に強く依存し、2700 から 3100 cm^{-1} の間で大きく変化する。この振動数変化は、酸素原子の非共有電子軌道と CH の σ 軌道の相互作用が COCH 結合の二面角に大きく依存することに起因する。このことは、正イオン状態における CH のプロトン供与性が、可変な CH の内部回転の影響を強く受けることを意味している。この相互作用のエチル基の内部回転角度依存性は、NBO 計算による軌道間の相互作用エネルギー評価によって支持される。

講演では、CH 伸縮振動バンドの振動数と遷移強度、電荷分布等についての量子化学計算と、上記の赤外分光の結果を併せて、DEE 正イオンにおける非共有電子軌道と CH の σ 軌道の相互作用およびそのエチル基の内部回転角度依存性について議論する。

[1] Matsuda et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 14, 712 (2012).

[2] 松田ら、第5回分子科学討論会 2011、3P008

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

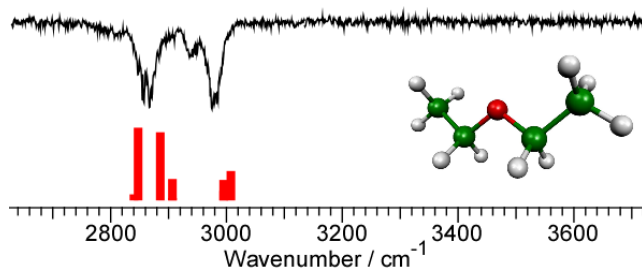


図1 中性 DEE の赤外スペクトルおよび MP2/6-31++G**レベルの量子化学計算によって得られた最安定構造と基準振動計算の結果

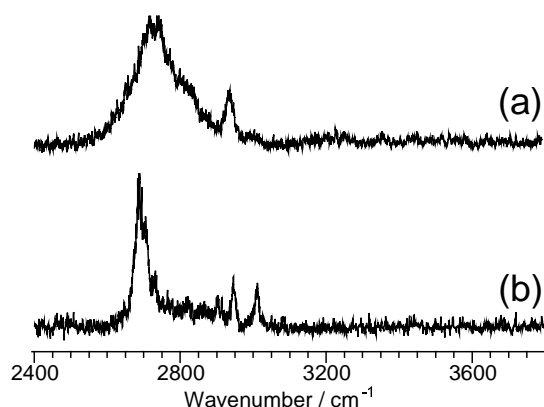


図2 118 nm 光イオン化によって生成された (a)DEE 正イオンと(b)Ar 付加 DEE 正イオンの赤外スペクトル

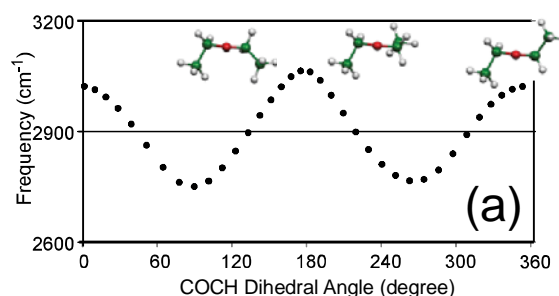


図3 B3LYP/6-31++G**レベルの DFT 計算で得られた DEE 正イオンにおける、酸素に隣接する CH 結合の伸縮振動数の、エチル基の内部回転(COCH 二面角)依存性。