

2P010 ジエチルエーテルおよび硫化ジエチル正イオンの赤外分光： 同族原子置換による CH 伸縮振動数の変化

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

三上直彦¹, 藤井朱鳥¹

Infrared spectroscopy of cations of diethylether and diethylsulfide: Effect of homogenous element substitution on the polarity of the ethyl group

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

【序】最近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(DEE)正イオンにおいて、酸素原子の非共有電子軌道と酸素原子に隣接する CH の σ 軌道の相互作用により、CH の酸性度が増加することを見出した。[1] この相互作用した CH 結合の伸縮振動バンドは、強度が増大するとともに大きく低振動数シフトして観測される。

硫黄原子は酸素原子の同族元素であるが、その非共有電子対の軌道と CH の σ 軌道のエネルギー差は、酸素に比べ大きくなる。よって DEE の酸素原子を硫黄原子に置換した硫化ジエチル(DES)の正イオンでは、非共有電子軌道と CH の σ 軌道の相互作用が、DEE 正イオンと比べ弱くなることが予想される。またこの相互作用の減少により、DES 正イオンの CH 伸縮振動バンドは、大きな低波数シフトを示さないと考えられる。

本研究では、真空紫外光イオン化によって生成したアルゴン(Ar)付加 DEE 正イオンと Ar 付加 DES 正イオンの赤外解離分光を行った。またそれら正イオンについて構造最適化、基準振動計算、NBO 解析等の量子化学計算を行った。それらの結果から、DEE 正イオンと DES 正イオンの赤外スペクトルの比較および非共有電子軌道と σ 軌道との相互作用の違いについて議論する。

【実験】Ar 付加正イオンの赤外スペクトルは、タンデム型四重極質量分析計を用いた真空紫外光イオン化検出赤外解離分光法[2]によって観測した。この分光法では、まず超音速ジェット中に生成した分子を真空紫外一光子イオン化し正イオンを発生する。初段の四重極質量フィルターにより対象イオンを質量選別し、赤外解離分光を行う。赤外遷移によって誘起された振動前期解離によるフラグメントイオンを二段目の四重極質量フィルターを通して観測することにより、対象イオンの赤外解離スペクトルを観測することができる。

構造最適化、基準振動計算、NBO 計算には、Gaussian 09 を用いた。

【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(a)Ar 付加 DEE 正イオンと(b)Ar 付加 DES 正イオンの赤外スペクトルを示す。図 1(a)の Ar 付加 DEE 正イオンの赤外スペクトルには、 2700 cm^{-1} に強度の強い CH 伸縮振動バンドが観測される。このバンドは、酸素原子の非共有電子軌道と CH の σ 軌道の相互作用により酸性度が大きくなった CH の伸縮振動に帰属される。

一方、図 1(b)の Ar 付加 DES 正イオンの赤外スペクトルには、 2800 cm^{-1} 以下にはバンドが観測されず、また CH 伸縮振動バンド間の強度差も小さい。よって硫黄原子の非共有電子軌道

と CH の σ 軌道間の相互作用が、DEE 正イオンに比べ小さいことが示唆される。

図 2 に(a)DEE 正イオンと(b)DES 正イオンの酸素または硫黄原子に隣接する CH の伸縮振動数の COCH または CSCH 二面角依存性を示す。それらの二面角は、非共有軌道と相互作用する CH を含むエチル基の内部回転の角度に相当する。DEE 正イオンの CH 伸縮振動数は、両端からの CCOC 二面角および COCC 二面角を固定し、他の構造パラメーターを最適化することによって得られた構造について、基準振動計算を行って求められた。DES 正イオンの CH 伸縮振動数も同様に求められた。図 2(a)に見られるように、DEE 正イオンの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 軌道の相互作用の大きさが、エチル基の内部回転によって大きく変化することに起因する。すなわちこの相互作用により、CH 結合の強さがエチル基の内部回転によって変化する。

一方、図 2(b)に示される DES 正イオンの CH 伸縮振動数は、2900 から 3000 cm^{-1} の範囲で変化し、その変化は一般的な CH 伸縮振動領域内である。この結果は、図 1(b)の DES 正イオンの赤外スペクトルに、2800 cm^{-1} より低波数領域にバンドが観測されなかったことに対応している。

上記の結果をより詳細に理解するため、正イオンにおける各原子の電荷分布や、非共有電子軌道と CH の σ 軌道の相互作用エネルギーのエチル基の内部回転依存性について、NBO 計算を行なっている。

ポスターでは、それら量子化学計算の結果と上記の赤外分光の結果を併せて、DEE 正イオンと DES 正イオンにおける非共有電子軌道と CH の σ 軌道の相互作用の大きさの違いについて、議論する予定である。

[1] 松田ら、分子科学討論会 2012、1A03

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

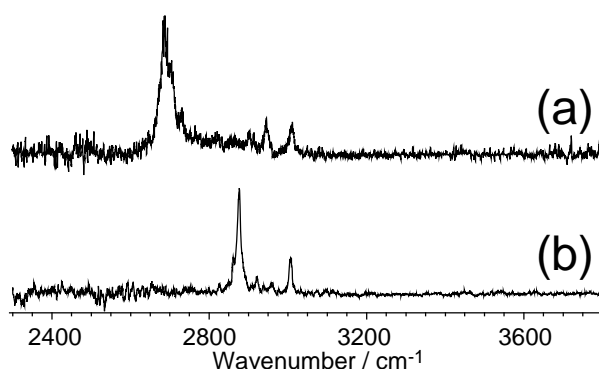


図 1 118 nm 光イオン化により生成された(a)Ar 付加 DEE 正イオンと(b)Ar 付加 DES 正イオンの赤外スペクトル

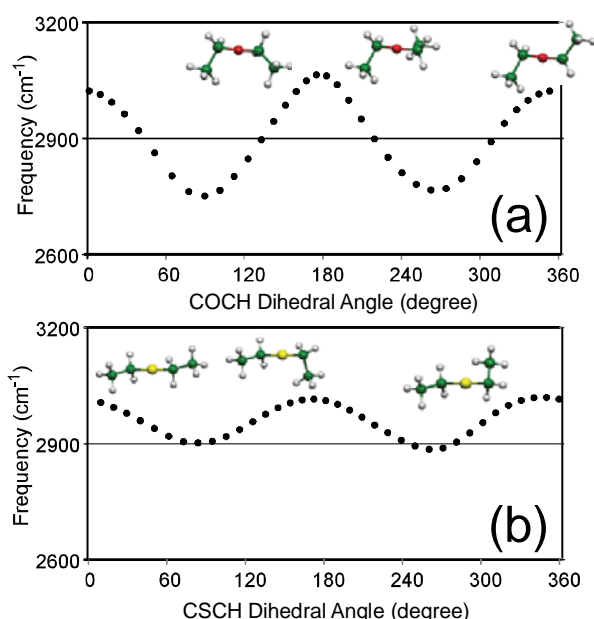


図 2 B3LYP/6-31++G**レベルの DFT 計算で得られた(a)DEE 正イオンと(b)DES 正イオンの酸素(硫黄)に隣接する CH の伸縮振動数のエチル基の内部回転(COCH または CSCH 二面角)依存性。