

1P013

プロトン付加ジエチルエーテルの解離過程に関する赤外分光研究

(東北大院・理¹) ○遠藤寛也¹, 松田欣之¹, 藤井朱鳥¹

Infrared spectroscopic investigation on the dissociation process of the protonated diethylether

(Tohoku University¹)○Tomoya Endo¹, Yoshiyuki Matsuda¹, Asuka Fujii¹

【序】真空紫外(VUV)光イオン化検出赤外分光法[1]では、赤外光と真空紫外光の入射時間を変えることによって垂直イオン化前後の中性分子および正イオンの赤外分光ができる。したがってこの分光法は、分子及びクラスターのイオン化ダイナミクス研究に有効である。これまで同分光法はプロトン性分子および非プロトン性分子のクラスターのイオン化によって誘起される異性化反応の研究に応用されてきた。その結果、プロトン性分子クラスターであるアンモニア二量体やメタノール二量体において、それぞれ OH および NH から分子間でプロトン移動が起こることを見出した。[2,3] また、最近、非プロトン性分子であるジエチルエーテル(DEE)二量体の光イオン化過程においても、エチル基からプロトン移動が起こり、プロトン付加ジエチルエーテル(H⁺DEE)と中性ラジカルが水素結合した構造に異性化することを見出した。さらにその異性化反応を経て生成される H⁺DEE の自発解離過程において、プロトン付加エタノールの質量数に相当する解離生成物が主に観測されることを見出した。一方、同様に真空紫外光イオン化によって生成された DEE⁺の自発解離過程では、メチル基が解離したフラグメントイオンが主解離生成物である。

本研究では、H⁺DEE の解離過程を明らかにするため、真空紫外イオン化によって生成した Ar 付加 H⁺DEE の赤外分光、および GRRM 法(Global Reaction Route Mapping method)[4]による反応経路探索を行った。それらの結果から H⁺DEE の解離ダイナミクスについて議論する。

【実験】Ar 付加 H⁺DEE 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する。初段の四重極質量フィルターにより生成した対象正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。真空紫外光には、118 nm の光を用いた。

構造最適化、基準振動計算、GRRM 法[4]による反応経路探索には、Gaussian09 を用いた。

【結果と考察】図 1 に真空紫外光イオン化によって生成した(a)DEE⁺および(b)H⁺DEE の自発解離によるフラグメントの質量スペクトルを示す。この質量スペクトルにおいて DEE⁺の自発解離過程では、メチル基の解離した質量数 59 のイオンが優先的に観測された。一方 H⁺DEE の自発解離過程の質量スペクトル 1(b)では、解離フラグメントとして、質量数 47 のフラグメントイオンが強い強度で観測される。このように DEE⁺と H⁺DEE の自発解離過程において、解離フラグメントが大きく異なる。

図 2 に真空紫外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 H⁺DEE の赤外スペクトル、(b)H⁺DEE 及び (c) H⁺DEE と同じ質量数であるプロトン付加エタノール-エチレンクラスターの最安定構造と基準振動計算の結果を示す。実測のスペクトルでは、2850~3050 cm⁻¹の領域に CH 伸縮振動バンド、3450 cm⁻¹に OH 伸縮振動に帰属されるバンドが観測される。また、2700 cm⁻¹ の低波数領域に強度の強いバンドが観測された。

図 2(c)の基準振動計算の結果において、エチレンのπ電子と水素結合した OH 伸縮振動バンドが 2620 cm⁻¹に強い強度で計算された。したがって赤外スペクトルに観測された 2700 cm⁻¹の強度の強いバンドは、図 2 (c)の構造に由来していると考えられる。プロトン付加エタノールの質量数は 47 である。よって H⁺DEE の自発解離過程において、まず図 2(c)の構造へ異性化し、プロトン付加エタノールとエチレンが解離することによって、質量数 47 のフラグメントイオンが優先的に観測されると考えられる。

講演では、H⁺DEE の解離過程について、上記の赤外分光の結果と GRRM 法による反応経路探索の結果を併せて議論する。

- [1] Matsuda et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 11, 1279 (2009)
- [2] Matsuda et al., J. Chem. Phys. 125, 164320 (2006).
- [3] Matsuda et al., J. Chem. Phys. 129, 094306 (2008).
- [4] Ohno and Maeda, Chem. Phys. Lett. 384, 277 (2004).

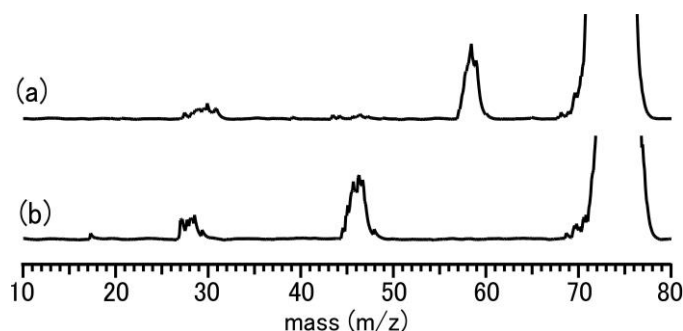


図 1. 118 nm 光イオン化で生成された(a)DEE⁺ (b)H⁺DEE の自発解離フラグメントの質量スペクトル：タンデム型質量分析を用いて、初段の四重極質量フィルターにより H⁺DEE を選別し、二段目の四重極質量フィルターを掃引して観測

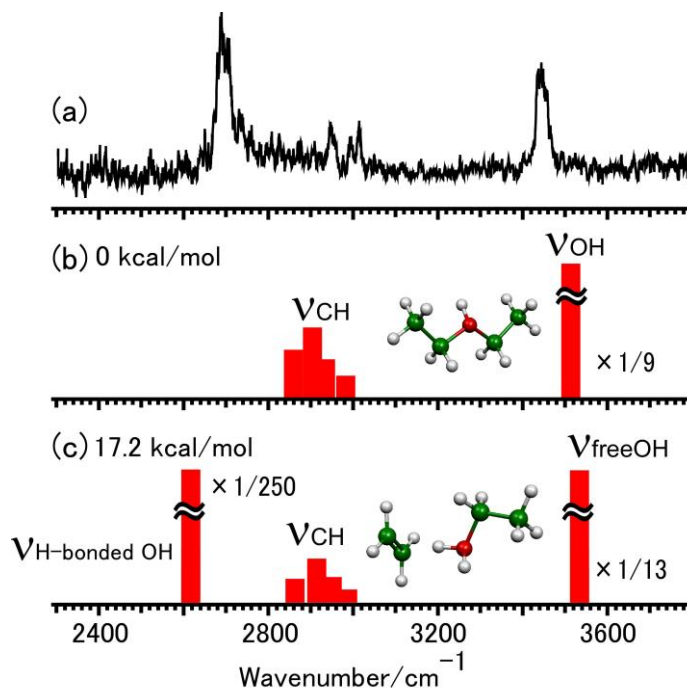


図 2. (a) Ar 付加 H⁺DEE の赤外スペクトル、(b)H⁺DEE と(c)プロトン付加エタノール-エチレンクラスターのωB97XD/6-311++G(3df,3pd)レベルの量子化学計算で求められた安定構造と振動スペクトルの計算結果計算スペクトル(b,c)の振動数は、0.934によりスケールされている。