

4A03

真空紫外一光子イオン化により生成したアルコール正イオンの赤外分光

(東北大院・理¹, 東北大・高教機構²) ○針谷裕行¹, 松田欣之^{1,2}, 藤井朱鳥¹

Infrared spectroscopy of alcohol cations

generated by vacuum-ultraviolet one-photon ionization

(Graduate School of Science, Tohoku University¹, Institute for Excellence in Higher Education, Tohoku University²) ○Hiroyuki Harigaya¹, Yoshiyuki Matsuda^{1,2}, Asuka Fujii¹

【序】近年我々は、真空紫外光イオン化で生成される分子やクラスターの赤外分光研究を行ってきた。その結果、正イオンの OH 結合や NH 結合の酸性度が、中性状態に比べて大きく増大していることを見出した。[1] 一方中性分子の CH 結合は、通常酸性度が低いため非プロトン性とみなされる。しかしながら OH や NH と同様に、CH の酸性度もイオン化により増加することが予想される。最近我々はジエチルエーテル正イオンの赤外スペクトルの CH 伸縮振動領域において、CH 結合の高い酸性度を示す証拠を見出した。これは、酸素原子の SOMO(Singly Occupied Molecular Orbital)と CH の σ 軌道が超共役することにより、CH の σ 電子が非局在化することに起因する。この結果は、ラジカル正イオンの CH の酸性度が SOMO との相互作用によって大きく変化することを示唆している。

そこで本研究ではアルコール単量体正イオンを対象とし、アルキル鎖長の違いによるアルキル基と SOMO との相互作用の変化を調べることを目的とした。アルキル鎖の長さの異なる、エタノール正イオン、プロパノール正イオン、ブタノール正イオンの赤外分光の結果と、量子化学計算や基準振動計算の結果をもとに、これらのアルコール正イオンの CH の酸性度について議論する。

【実験および計算法】超音速ジェット中のアルコール分子を 118 nm の真空紫外光により光イオン化する。真空紫外光イオン化より遅延させて赤外光を照射し、対象正イオンの赤外解離によって生じるフラグメントイオンを観測することにより、正イオンの赤外スペクトルを観測した。

構造最適化と振動計算には Gaussian 09 プログラムを用いた。アルコール分子の光イオン化後の異性化反応経路の探索には GRRM 計算[2]を適用した。

【結果】図 1 にエタノール正イオンの(A)赤外スペクトルと(B)図中に示される最安定構造の基準振動計算の結果を示す。基準振動計算の結果は実測のスペクトルをよく再現しており、エタノール正イオンは図に示される構造を形成していると結論した。この構造では、C-C 結合の距離が 1.69 Å と、通常の結合よりもはるかに長くなっている。これは酸素原子の SOMO と C-C 結合との超共役により、C-C 結合の結合性 σ 電子の分布が減少するためである。

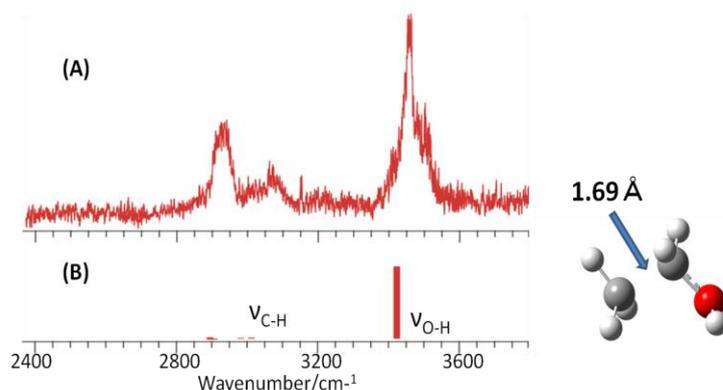


図 1 エタノール正イオンの(A)赤外スペクトルと
(B)最安定構造についての基準振動計算の結果

図2にプロパノール正イオンの(A)赤外スペクトルと(B)図中に示される最安定構造についての基準振動計算の結果を示す。基準振動計算の結果が実測のスペクトルをよく再現しているため、プロパノール正イオンは図に示される構造を形成していると結論した。最も低波数に観測された 2873 cm^{-1} のバンドは、図中の丸で囲まれた末端のメチル基のCH伸縮振動に帰属される。このCHとエチレン部分のC-C結合が超共役し、さらにC-C結合が酸素原子のSOMOと超共役する。この多段階の超共役により、C-C結合の σ 電子とCH結合の σ 電子がSOMOへ非局在化し、それらの結合が弱くなる。このためCH結合の伸縮振動のバンドが低波数シフトし、そのバンド強度が増大して観測される。このCH伸縮振動バンドのシフトと強度の増大は、CH結合の酸性度の増加を示唆している。

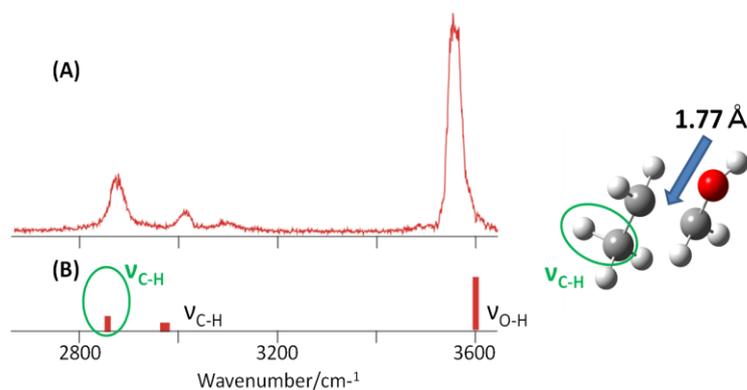


図2 プロパノール正イオンの(A)赤外スペクトルと(B)最安定構造について基準振動計算の結果

図3にブタノール正イオンの(A)赤外スペクトルと(B)図中に示される最安定構造についての基準振動計算の結果を示す。実測のスペクトルには、 3572 cm^{-1} の自由OH伸縮振動バンドと、 3200 cm^{-1} から低波数域に広がるブロードなバンドが観測された。このブロードなバンドは、水素結合した官能基の伸縮振動と帰属され、図に示される最安定構造の基準振動計算によってのみ再現される。よってブタノール正イオンはこの構造を形成すると結論した。この構造では、末端のメチル基のプロトンが酸素原子に移動し、炭素原子と酸素原子間でプロトンを共有している。この結果は、アルキル鎖が長いアルコールのイオン化において分子内でプロトン移動が起こることを示している。またこの構造において形成される、炭素原子がプロトン受容基として作用する水素結合は、極めて特異的な相互作用である。

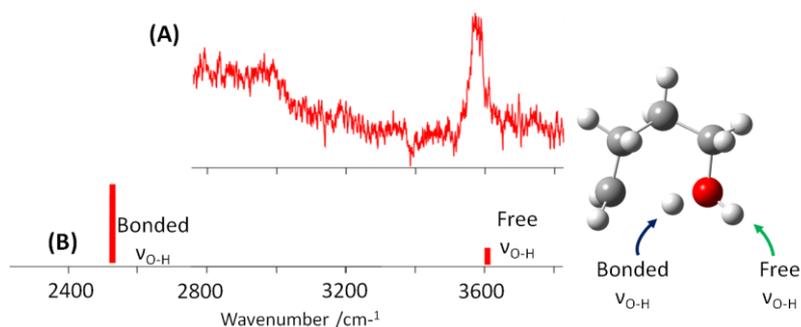


図3 ブタノール正イオンの(A)赤外スペクトルと(B)最安定構造の基準振動計算の結果

中性分子では通常アルキル鎖の長さの違いによって、アルキル基の電子押し出し効果の増加など系統的な性質の変化が見られるが、大きな性質変化は通常起こらない。一方、本研究結果のアルコール正イオンの場合、アルキル基の長さにより大きく性質が異なることが見出された。

中性分子では通常アルキル鎖の長さの違いによって、アルキル基の電子押し出し効果の増加など系統的な性質の変化が見られるが、大きな性質変化は通常起こらない。一方、本研究結果のアルコール正イオンの場合、アルキル基の長さにより大きく性質が異なることが見出された。

【参考文献】

- [1] Matsuda et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 1279 (2009).
- [2] Maeda and Ohno. *Chem. Phys. Lett.* **381**, 177 (2003)