

ジオールのイオン化誘起プロトン移動反応の赤外分光研究

(東北大院理) 針谷裕行, 神山貴大, 松田欣之, 藤井朱鳥

Infrared spectroscopic investigations of proton-transfer reaction of ionized diol

(Graduate School of Science, Tohoku University) Hiroyuki Harigaya,

Takahiro Kamiyama, Yoshiyuki Matsuda, Asuka Fujii

【序】近年我々は、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光イオン化誘起異性化反応について赤外分光研究を行ってきた。図1にメタノール二量体の光イオン化前後の構造を示す。メタノール二量体の光イオン化においては、プロトン供与側のメタノールがイオン化される。イオン化後、イオン化されたメタノールのOH基から受容側の酸素原子へ、分子間プロトン移動が起こり、メトキシラジカルとプロトン付加メタノールが水素結合した構造を形成する。[1] このことから、ポリオールや糖などの分子内に二つ以上のOH基を持つ分子をイオン化すると分子内でプロトン移動が起こることが示唆される。

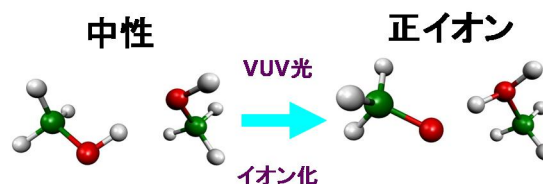


図1 メタノール2量体の光イオン化過程における異性化反応

そこで本研究では、分子内に2つのOH基を持つエチレングリコールを対象として、光イオン化前後に相当する中性のエチレングリコールおよびエチレングリコール正イオンの赤外分光を行った。赤外分光の結果と量子化学計算による構造最適化、基準振動計算、反応経路探索[2]の結果に基づき、エチレングリコールの光イオン化ダイナミクスについて議論する。

【実験および計算法】真空紫外光イオン化検出赤外分光法[3]により、中性および正イオンのエチレングリコールの赤外分光を行った。この分光法では、超音速ジェットとして真空中に噴出したエチレングリコールを118 nmの真空紫外光でイオン化し、イオン信号を飛行時間型質量分析計でモニターする。中性分子の赤外分光では、赤外光をイオン化光より時間的に先に入射する。一方、正イオンの赤外分光では、赤外光をイオン化光より遅延させて入射する。赤外振動励起による親イオンまたはフラグメントイオンのイオン信号強度の変化を検出することにより、対象分子および正イオンの赤外スペクトルをそれぞれ観測することができる。

構造最適化と基準振動計算は、Gaussian 09プログラムを用いてM06-2X/6-311++G**レベルで行った。振動計算で得られた振動数は、0.95でスケーリングした。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法[2]を適用した。

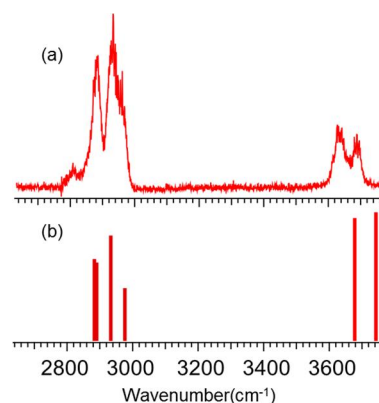


図2 中性エチレングリコールの(a)赤外スペクトルと(b)図3に示す安定構造についての基準振動計算の結果

【結果】図 2 に、中性のエチレングリコールの(a)実測赤外スペクトルと(b)図 3 に示した最安定構造についての基準振動計算の結果を示す。2800 cm^{-1} から 3000 cm^{-1} の領域に CH 伸縮振動バンドが、そして 3700 cm^{-1} 付近に 2 本の OH 伸縮振動バンドが観測される。後者の高波数側のバンドは、プロトン受容側の OH 伸縮振動、低波数側のバンドは、プロトン供与側の OH 伸縮振動に帰属される。よってエチレングリコールは、図 3 に示す分子内で弱い水素結合を形成した構造を持つことがわかる。

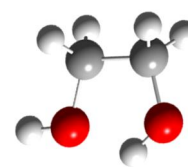


図 3 M06-2X/6-311++G**レベルの量子化学計算で得られた中性のエチレングリコールの最安定構造

図 4 に、(a)エチレングリコール正イオンの赤外スペクトルおよび(b)図 5 に示した最安定構造についての基準振動計算の結果を示す。実測スペクトル中には 3600 cm^{-1} に OH 伸縮振動、2900-3100 cm^{-1} に数本の CH 伸縮振動バンドが見えるが、それらバンドと共に、3200 cm^{-1} から低波数域にブロードな吸収が広がることが観測された。このブロードな吸収の低波数域での強度減少は、観測に用いた赤外光のパワーの減少によるものであり、吸収は実際にはさらに低波数の領域まで広がっている。図 5 に示す構造は、エチレングリコール正イオンの最安定構造であり、プロトン供与側の OH 基のプロトンが、受容側の OH 基に分子内で移動したプロトン移動型構造である。この構造では、移動したプロトンが、二つの酸素原子により共有されている。3200 cm^{-1} から低波数域に現れたブロードな吸収は、同領域の CH 伸縮振動バンドとは明らかに線幅が異なり、またアルキルの CH 伸縮振動領域よりもさらに低波数域まで広がっている。よってこのブロードな吸収は、プロトン移動型構造における共有されたプロトンの振動に帰属される。この結果は、エチレングリコールのイオン化において、OH 基間で分子内プロトン移動が起こっていることを示している。

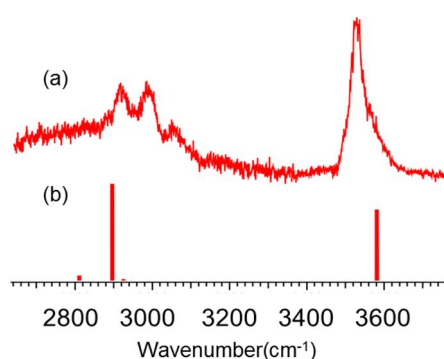


図 4 エチレングリコールの正イオンの(a)赤外スペクトルおよび(b)図 4 に示す安定構造についての基準振動計算の結果

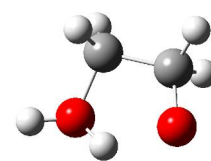


図 5 M06-2X/6-311++G**レベルの量子化学計算で得られた安定構造

講演では、観測した赤外スペクトル、量子化学計算に基づく反応経路探索、質量スペクトル観測によるフラグメントイオンの分布から、エチレングリコールのイオン化誘起異性化反応について詳細に議論する。

【参考文献】

- [1] M. Hachiya *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **125**, 164320 (2006). [2] K. Ohno and S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.*, **384**, 277 (2004). [3] Y. Matsuda *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 1279 (2009).