

ジオールのイオン化誘起分子内プロトン移動反応に関する赤外分光研究

(東北大院・理) ○松浦 歩、松田 欣之、神山 貴大、藤井 朱鳥

Infrared spectroscopic study on ionization-induced intramolecular proton-transfer reaction in ethylene glycol and 1,3-propanediol

(Graduate School of Science, Tohoku University) ○Ayumu Matsuura, Yoshiyuki Matsuda, Takahiro Kamiyama, Asuka Fujii

【序論】近年真空紫外光イオン化検出赤外分光法の開発により、不安定なラジカル正イオンやクラスター正イオンの振動分光研究が可能になった。[1] その結果、メタノールやアンモニアなどのプロトン性分子のクラスターのイオン化において、水素結合性官能基間で直ちに分子間プロトン移動が起こることが明らかになった。[1] この結果は糖やポリオールなど、分子内に複数の水酸基を持つ分子のイオン化において、分子内でプロトン移動が起こる可能性を示唆する。一方、アミンやエーテルのイオン化においては、CH 結合からのプロトン移動や CH のプロトン供与性の増大を示す赤外分光結果も得られている。[2, 3] 以上の結果から、正イオン状態において、OH や NH などの元来のプロトン性官能基と中性では非プロトン性であった CH のどちらのプロトン供与性が大きいのか疑問が生じる。

本研究では、分子内に二つの水酸基と複数の CH 結合を持つエチレングリコールと 1,3-プロパンジオール(以下、プロパンジオール)を対象に、イオン化過程における分子内プロトン移動反応の理解を目的として、赤外分光実験と量子化学計算を行った。イオン化によって生成したジオール正イオンの構造およびイオン化過程における異性化反応経路について議論する。

【実験と計算】超音速ジェット中の中性のジオール分子を 118 nm の真空紫外光照射によりイオン化し、生成イオンを飛行時間型質量分析計により観測した。真空紫外光と同軸に赤外光を入射し、イオン量の変化の測定から赤外解離スペクトルを観測した。2つの光の相対入射時間を変えることによって、イオン化の前後の中性分子と正イオンのスペクトルをそれぞれ観測することができる。構造最適化および振動計算には Gaussian 09 を、異性化反応経路の探索には GRRM 法[4]を用いた。

【結果と考察】図 1 に、118 nm 光イオン化により観測された(a)エチレングリコール正イオンと(b)プロパンジオール正イオンの質量スペクトルを示す。

エチレングリコール正イオンの質量スペクトルでは親イオン($m/z=62$)の信号が強い強度で観測され、イオン化においてエチレングリコールはほとんど解離していないことが分かる。一方、プロパンジオール正イオンの質量スペクトルにおいては、親イオン ($m/z=76$)の信号強度

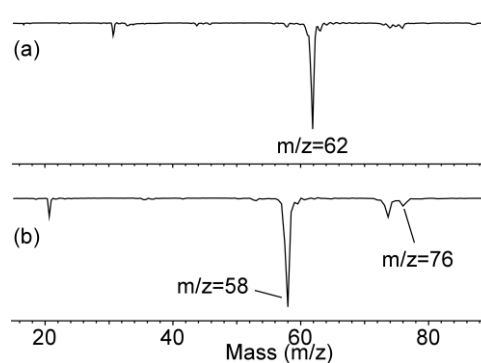


図 1 エチレングリコール正イオン(a)と 1,3-プロパンジオール正イオン(b)の質量スペクトル

は非常に弱く、水分子の脱離に相当する質量のフラグメントイオン($m/z=58$)が強く観測された。これは、プロパンジオールのイオン化過程において、分子内でプロトン移動が起こり、水分子が生成していることを示唆している。

図2にエチレングリコール正イオンの赤外スペクトルとその最適化構造であるビニルアルコール型とプロトン移動型についての基準振動計算の結果を示す。計算はwB97X-D/6-311++G(3df, 3pd)レベルで行い、対応する構造は図3に示した。ビニルアルコール型が最安定構造であり、CHからOHへのプロトン移動が起きて生じた水分子が他方のOH基へと移動して水素結合した構造である。プロトン移動型は、OH基間でプロトンが移動した構造である。実測のスペクトルには、 3600 cm^{-1} の自由OH伸縮振動と 3000 cm^{-1} 付近の複数のCH伸縮振動とともに、 3200 cm^{-1} から低波数側にかけて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、強く水素結合したOH基の伸縮振動に帰属される。 3600 cm^{-1} のバンドは、非対称的な形をしているので、2つ以上のバンドが重なっていると考えられる。以上のスペクトルの特徴により、エネルギー的にも大きく安定なビニルアルコール型の構造の形成が示唆される。

現在エチレングリコールのイオン化における異性化反応経路を探索中である。また同様にプロパンジオールについても赤外分光を行っている。講演では、エチレングリコール正イオンとプロパンジオール正イオンの構造および異性化反応経路について、赤外分光と理論計算の結果を併せて議論を行う。

参考文献

- [1] Y. Matsuda *et al.* Phys. Chem. Chem. Phys. **11**, 1279 (2009).
- [2] Y. Matsuda *et al.* Phys. Chem. Chem. Phys. **16**, 9619 (2014).
- [3] Y. Matsuda *et al.* J. Phys. Chem. A, **119**, 4885 (2015).
- [4] K. Ohno and S. Maeda, Chem. Phys. Lett., **384**, 277 (2004).

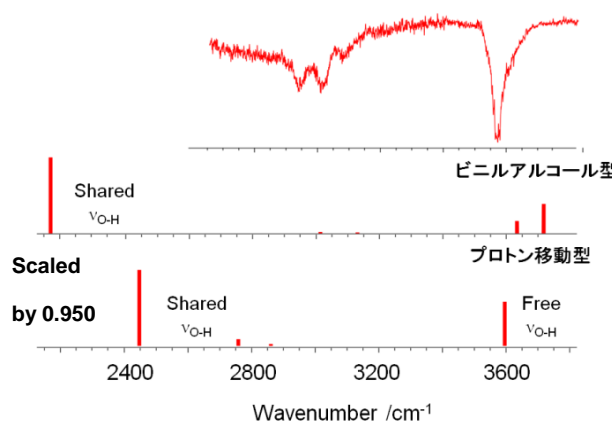


図2 エチレングリコール正イオンの赤外スペクトルと図3に示す最適化構造についての基準振動計算の結果。

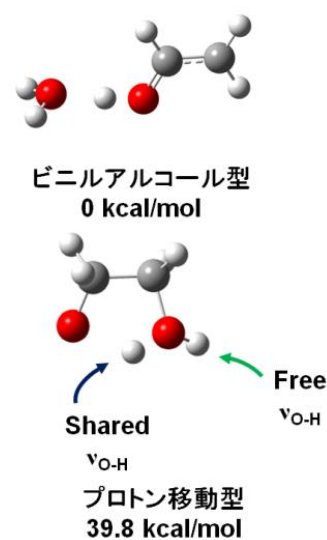


図4 wB97X-D/6-311++G(3df, 3pd)レベルで最適化されたビニルアルコール型とプロトン移動型の構造