

3A17 ペンタン二量体正イオンの赤外分光研究

(東北大院・理) 松田欣之, 遠藤寛也, 藤井朱鳥

Infrared spectroscopy of pentane dimer cation

(Tohoku University) Yoshiyuki Matsuda, Tomoya Endo, Asuka Fujii

【序】これまで我々は、トリメチルアミン二量体やジエチルエーテル二量体のイオン化において、エネルギー障壁なく CH 結合からのプロトン移動が起こることを明らかにしてきた。[1,2] このエネルギー障壁のないプロトン移動反応は、それら非プロトン性分子のイオン化において CH のプロトン供与性が著しく増大していることを示す。また最近、飽和炭化水素であるペンタン正イオンの水和クラスターにおいて、CH から水分子へプロトン移動という、ペンタン正イオンにおける CH のプロトン供与性の増大を示す結果を得た。[3] 前例のトリメチルアミンやジエチルエーテルはプロトン受容原子であるヘテロ原子を持つが、ペンタンは炭素と水素のみで構成された飽和炭化水素であり、プロトン受容原子を持たない。しかしながら上記のペンタン正イオンの水和クラスターの研究において、ペンタン二量体正イオンが安定に生成することが質量分析により確認され、ペンタン二量体正イオンがどのような構造を形成するのかという疑問が生じた。

そこで本研究では、ペンタン二量体正イオンの構造解析を目的として、VUV 光イオン化検出赤外解離分光法を用いて、ペンタン二量体正イオンの赤外分光を行った。またペンタン二量体のイオン化過程における異性化反応を理解するため、前駆体である中性のペンタン二量体の赤外スペクトルの観測及び異性化反応経路の量子化学計算も行った。それらの結果を基に、ペンタン二量体正イオンの構造、異性化反応、解離反応について考察する。

【実験】中性および正イオン状態のペンタン二量体の赤外スペクトル観測には、VUV 光イオン化検出赤外解離分光法 [3]を用いた。この方法では、超音速ジェット中に生成した分子を VUV 一光子(118 nm)でイオン化し、イオン信号を質量分析計によりサイズ選別してモニターする。赤外光を入射することにより誘起された振動遷移は、続いて起こる振動前期解離により、モニターするイオン信号強度の変化として観測される。赤外光を VUV 光イオン化より時間的に先に入射することにより中性分子の赤外スペクトルが観測できる。赤外光を VUV 光イオン化より遅延させて入射することにより正イオンの赤外分光ができる。

構造最適化、基準振動計算、NBO 計算には、Gaussian 09 を用いた。イオン化誘起異性化反応経路の計算は、GRRM 法[4]を用いて行った。

【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中性ペンタン二量体の赤外スペクトルを示す。この領域のスペクトルにおいて、CH 伸縮振動バンドのみが観測されていることから光イオン化によるペンタン二量体正イオン生成の前駆体は、中性のペンタン二量体であることが確認できる。

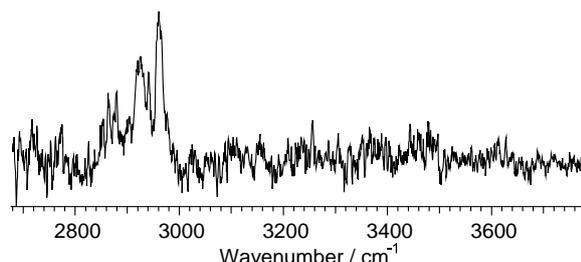


図 1 中性のペンタン二量体の赤外スペクトル

図 2 に(a)ペンタン二量体正イオンの赤外スペクトルと(b)図中の最安定構造についての振動スペクトルの計算結果を示す。図 2(a)のスペクトルには、2800~3000 cm^{-1} 付近に構造を持つ CH 伸縮振動バンドと 3000 cm^{-1} から低波数域に広がる強度の強い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、図に示す最安定構造の 2 つの水素原子の振動モード(1859 cm^{-1})に帰属される。この構造は、3 位の炭素と結合している水素原子が互いに分子間で接近した構造であり、1859 cm^{-1} の振動はそれら 2 つの水素原子が同位相で振動するモードである。Natural Bond Orbital (NBO)計算により、それら 2 つの水素原子間に共有結合性の相互作用があり、正電荷が 2 量体内で共有されていることが示された。このように、ペンタン二量体正イオンは、異なる分子間の二つの水素原子が部分的な共有結合性を帯びて結ばれるという特異な構造を持つ。

図 3 に 118 nm 光イオン化により観測された質量スペクトルを示す。ペンタン二量体正イオンの質量ピーク($m/z=144$)とともに、水素 2 原子が解離した質量ピーク($m/z=142$)が観測された。118 nm の光子エネルギーとペンタン二量体の断熱イオン化エネルギーのエネルギー差を考慮すると 2 つの水素原子が独立に解離することは出来ない。よって $m/z=142$ の質量ピークは、ペンタン二量体正イオンから水素分子が解離して生じたフラグメントと帰属される。このようにペンタン二量体のイオン化においては、異なる分子の二つの水素原子間に共有結合性の相互作用が生じ、続いて水素分子の脱離が起きることが分かった。水素分子脱離は有機分子のイオン化に伴ってしばしば観測される過程であるが、本研究ではその前駆体構造を捉えることに成功したといえる。

講演では、赤外分光結果と共に、構造最適化、基準振動計算、NBO 計算の結果を合わせて考察し、イオン化過程における上記の安定構造への異性化反応経路や水素分子脱離反応について、詳細な議論を行う予定である。

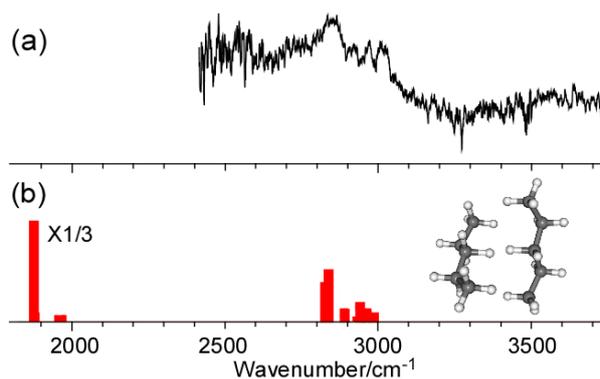


図 2 (a)ペンタン二量体の赤外スペクトルと(b)wB97X-D/6-311++G(3pd,3df) レベルの DFT 計算で得られた図中の最安定構造についての振動計算の結果。計算された振動数のスケールリング因子は、0.945。

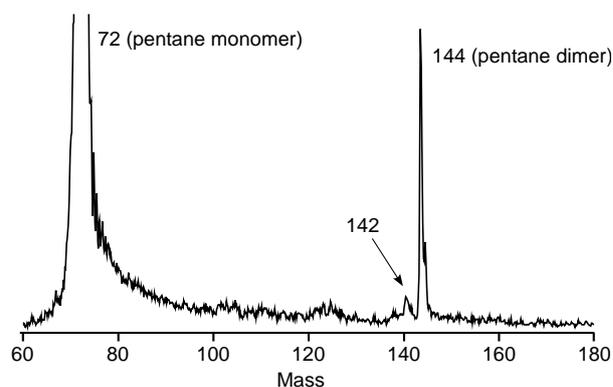


図 3 ペンタン単量体および二量体の質量スペクトル