

ジオール正イオンにおけるCH結合のプロトン供与性の増大に関する 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 the acidic enhancement of the CH bond in the ionized diols

Ayumu Matsuura, Yoshiyuki Matsuda, Takahiro Kamiyama, Asuka Fujii
Department of Chemistry, Tohoku University, Japan

【Abstract】 Recently, extremely-high acidities of cationic CH bonds have been shown for cationic alkanes, amines, ethers, and so on. This finding raises a question; in cationic states, which is more acidic, CH or OH? To answer this question, we have performed infrared spectroscopic investigation of cationic diols, which have two OH and several CH bonds. We have found that after the ionization, the diols isomerize to the structures, in which the vinyl alcohol cation and water are hydrogen-bonded. The deuteration experiments and theoretical reaction path search indicate these cationic structures are formed through the proton transfer from CH in their ionization process. These results demonstrate the higher proton donor ability of CH than that of OH in the cationic diols.

【序】 中性の CH 結合は通常、非プロトン性とみなされる。一方正イオンにおいて、CH のプロトン供与性が非常に増大していることが、近年見出されている。トリメチルアミン二量体のイオン化において、イオン化されたトリメチルアミン分子の CH から他方の分子の窒素原子へ、プロトン移動がエネルギー障壁なく起こることが示された。[1] またエーテルやアルコールなどの正イオンにおいて、CH のプロトン供与性の増大を示唆する赤外(IR)分光結果が報告されている。[2] そこで CH と中性状態でもプロトン性と定義される OH では、どちらが正イオン状態において、よりプロトン供与性が大きいのか、という疑問が生じる。

本研究では正イオンの OH と CH のプロトン供与性を比較することを目的として、分子内に CH と 2つの OH を持つ分子であるエチレングリコールとプロパンジオールの正イオンの赤外分光研究を行った。その結果、これらの分子がイオン化を経て、ビニルアルコール正イオンと水が水素結合した構造へと異性化することがわかった。この異性化において、CH のプロトンが OH へ移動することが、重置換体の赤外分光と理論的な反応経路探索によって示された。これらの結果は、ジオール正イオンにおいて、CH のプロトン供与性が OH よりも優位であることを示す。

【方法 (実験・理論)】 ジオール正イオンは、超音速ジェット中のジオールを 118 nm の真空紫外 (VUV) 光イオン化することにより生成した。VUV 光と同軸に IR 光を入射し、IR 光の波長掃引に対するイオン信号強度の変化を観測することにより IR 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、イオン化前後に対応する中性分子と正イオンのスペクトルをそれぞれ観測した。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[3]を用いた。

【結果・考察】

Fig.1 にエチレングリコール正イオンの赤外スペクトルと、Fig.2 に示した安定構造についての基準振動計算の結果を示す。Fig.2 の構造は、量子化学計算によって得られたビニルアルコール型とプロトン移動型の最適化構造を示す。ビニルアルコール型構造は最安定である。この構造は、CH から OH へのプロトン移動によって生じた水分子が解離し、移動することによって生成する構造である。プロトン移動型は、OH 基間でプロトン移動した構造である。実測のスペクトルにおいて 3600 cm^{-1} の水素結合していない 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、強く水素結合した OH 基の伸縮振動に帰属される。

Fig.3 にエチレングリコールの CH の水素をすべて重水素に置換した、 $\text{CD}_2\text{OHCD}_2\text{OH}$ 正イオンの赤外スペクトルを示す。Fig.1 の実測のスペクトルに見られる 3200 cm^{-1} より低波数側に広がるブロードなバンドが消失している。これにより $\text{CD}_2\text{OHCD}_2\text{OH}$ 正イオンでは、プロトン移動が起きていないことがわかる。この Fig.1 と Fig.3 の実測のスペクトルの違いは、エチレングリコール正イオンにおけるプロトン移動がトンネリングによるものであることを示唆する。GRRM 法による反応経路探索では、ビニルアルコール型構造への異性化においてプロトン移動に対する高い反応障壁が計算されるが、プロトン移動型への異性化にはそのような高い反応障壁が計算されない。よって、Fig.1 の IR スペクトルに観測されたブロードな成分は、CH から OH へのプロトン移動がトンネリングで起こることにより生成した、ビニルアルコール型構造の水素結合 OH であると結論した。尚、 3600 cm^{-1} 付近の自由 OH は非対称線形を示し、理論予測の 2 本のバンドを含むものと解釈される。

プロパンジオール正イオンの赤外分光および反応経路探索においても、同様に CH からのプロトン移動により生成するビニルアルコール型構造の生成が示される。このようにジオール正イオンにおいて、CH からのプロトン移動が優先的に起こることが見出された。

【参考文献】

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

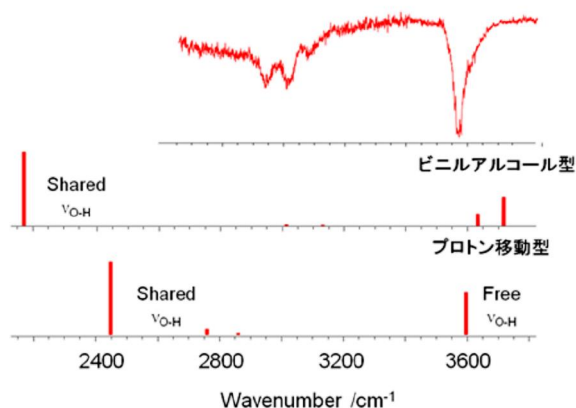


Fig.1 IR spectrum of ethylene glycol cation and simulated spectra for the optimized structures in Fig. 2. The simulated frequencies are scaled by 0.95.

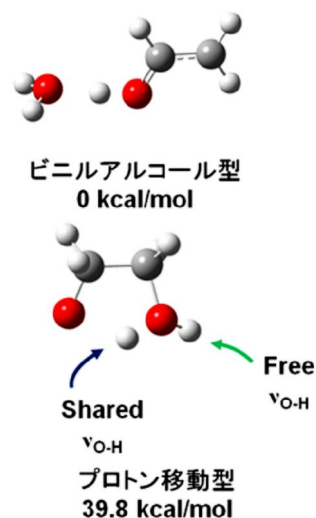


Fig.2 Optimized structures of ethylene glycol cation at the B97X-D/6-311++G(3df,3pd) level.

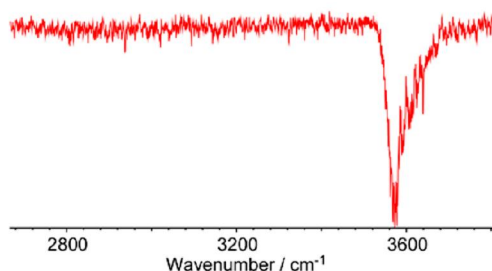


Fig.3 IR spectrum of deuterated ethylene glycol ($\text{CD}_2\text{OHCD}_2\text{OH}$) cation