

エチレングリコールのイオン化後続過程の赤外分光研究

¹東北大院理○松田欣之¹, 松浦歩¹, 神山貴大¹, 藤井朱鳥¹

Infrared spectroscopic study on ionization process of ethylene glycol

○Yoshiyuki Matsuda¹, Ayumu Matsuura², Takahiro Kamiyama, Asuka Fujii³¹Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, Japan

【Abstract】 The isomerization processes of ionized ethylene glycol have not been clarified, although its fragment ion (protonated methanol), which is formed through double proton transfer, has been observed. To understand its isomerization processes, we carry out IR spectroscopy for ionized ethylene glycol and its partially deuterated isotopomer (OHCD₂CD₂OH⁺). While the vibration of a shared proton is observed in the IR spectrum of ionized ethylene glycol, such a band is not observed for the deuterated one. This indicates that a proton is transferred from a CH bond and is shared upon the ionization. Therefore, it is shown that the final products, protonated methanol, is formed through proton transfer reactions involving that from CH₂ to OH. We will discuss the isomerization of ionized ethylene glycol with IR spectroscopic results and theoretical calculations.

【序】 10.7 eV 以下のエネルギーの真空紫外光によるエチレングリコールの光イオン化において、エチレングリコール正イオンの質量ピークとともに、フラグメントとしてプロトン付加メタノールが観測される。このプロトン付加メタノールの生成には、エチレングリコールのイオン化後、二段階のプロトン移動が必要とされる。そのため、エチレングリコールのイオン化後続過程(異性化反応)に興味をもたれ、これまでフラグメントイオン出現の波長依存性、重水素置換体の質量分析、光電子コインシデンス分光によるイオン化後の解離速度の解析、量子化学計算等の研究が行われてきた。

[1-3] それらにより、図 1 に示す 2 つの異性化反応経路が提案されている。Burgers らの質量分析研究と理論計算により、反応経路(a)が提案された。

[1] 続いて Audier らは、重水素置換体のイオン化による質量スペクトルの解析により、異性化反応経路(b)を支持している。[2] 一方 Li らは、光電子コインシデンス分光によって得られるイオンの解離速度が、経路(b)に対する量子化学計算に基づく RRKM 計算で見積もられる解離速度より、かなり遅いことを報告している。そのため彼らは、経路(b)に対して否定的な考察をしている。[3]

本研究では、真空紫外光イオン化後のエチレングリコールの異性化反応経路を明らかにすることを目的として、エチレングリコール正イオンおよびその重水素置換体(OHCD₂CD₂OH)の赤外分光を行った。我々はエチレングリコール正イオンの赤外スペクトルを第 10 回分子科学討論会でポスター発表[4]しているが、今回得られた重水素

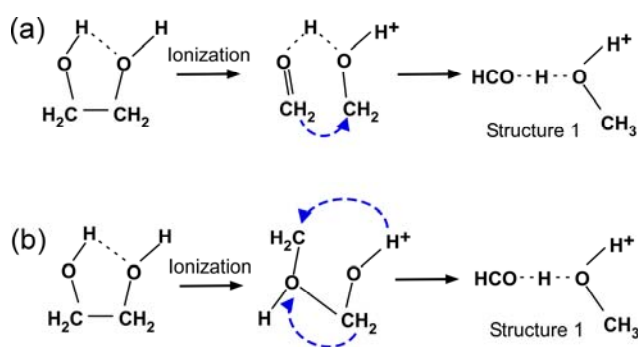


図 1 提案されているエチレングリコールの光イオン化後の異性化反応経路 [1-3]

置換体の赤外スペクトルおよび理論的な反応経路探索により、エチレングリコールの光イオン化後の異性化反応経路について最終的な結論が得られたので、本学会において口頭発表する。

【実験】エチレングリコールの赤外スペクトルは、10.5 eV の真空紫外光イオン化検出による赤外解離分光法により観測した。構造最適化、振動計算には Gaussian16 を用いた。反応経路探索には、Global Reaction Route Mapping (GRRM)法[5]を用いた。

【結果】図 2 に、エチレングリコール正イオンに相当する質量チャンネル($m/z=62$)をモニターして観測した正イオンの赤外スペクトルと、図 1 の反応経路に現れる Structure 1 の最適化構造と基準振動計算の結果を示す。実測スペクトルには、自由 OH 伸縮振動バンドと 3200 cm^{-1} より低波数の領域にブロードな成分が観測された。このブロードなバンドは、Structure 1 における共有されたプロトンの振動に帰属される。このようにエチレングリコールは光イオン化後、プロトン付加メタノールと OCH に解離し、Structure 1 のようなプロトンを共有した構造を形成することがわかる。図 3 に重水素置換エチレングリコールの質量チャンネルをモニターして観測された正イオンの赤外スペクトルを示す。重水素置換体正イオンの赤外スペクトルには、自由 OH 伸縮振動が観測されるが、図 2 のスペクトルに観測されたブロードな成分が観測されない。このことは、共有されるプロトンが重水素であることを示している。図 1 の反応経路(b)では、 CH_2 から酸素原子へプロトン移動が起こり、そのプロトンが、Structure 1 において共有される。よって図 3 のスペクトルは、イオン化されたエチレングリコールが反応経路(b)に沿って異性化をしていることを示す。講演では、上記のエチレングリコール正イオンおよびその重水素置換体の赤外スペクトルと理論計算の結果をもとに、エチレングリコールのイオン化後の異性化反応について議論する。

【参考文献】

- [1] Burgers *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 7315 (1987).
- [2] Audier *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 2020 (1992).
- [3] Y. Li and T. Baer, *J. Phys. Chem A*, **106**, 8658 (2002).
- [4] 松浦, 松田, 神山, 第 10 回分子科学討論会, 2P006 (2016).
- [5] Ohno and Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **384**, 277 (2004).

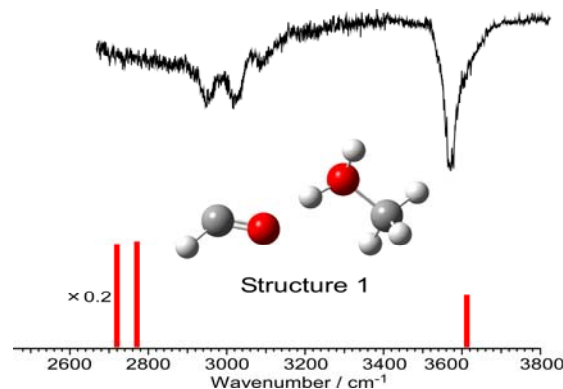


図 2 エチレングリコールのイオン化生成物 ($m/z=62$)の赤外スペクトルと、エチレングリコールの光イオン化後に生成される Structure 1 の $\omega\text{B97X-D/6-311++G(3df,3pd)}$ レベルで得られた安定構造と振動計算(scaled by 0.95)の結果。

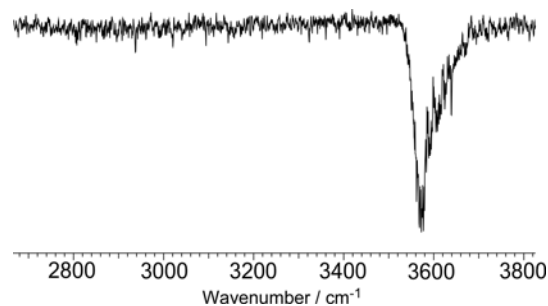


図 3 エチレングリコール-d₄(OHCD₂CD₂OH) をイオン化して得た正イオン($m/z=66$)の赤外スペクトル