

# 1P040 光イオン化質量分析法によるアルカリ金属原子 ビニル化合物クラスターの異性体構造の研究

(東北大院理) 中川原 若奈、古屋 亜理、角山 寛規、美齊津 文典、大野 公一

【序】アルカリ金属などの触媒からの電子移動によって、溶液中でビニル化合物がアニオン重合反応を開始してポリマーを生成することが知られている。一方、アルカリ金属原子 (Li, Na, K) がビニル化合物 (アクリロニトリル;  $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ 、アクリル酸エステル;  $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$  など) によって溶媒和された気相クラスターで、重合環化反応が起きることが最近明らかとなった [1,2]。さらに、3 重結合を有する化合物であるプロピオール酸メチル ( $\text{HC}\equiv\text{CCOOCH}_3$ ; MP) もアルカリ金属 (K, Na, Cs) との反応によって重合環化することが見出されており、特に Cs-MP 系ではイオン化効率曲線によって溶媒和型構造と環状構造のイオン化ポテンシャルの差を観測し、環状構造の生成量の方が多いたことが推測されている [3]。本研究では、アルカリ金属原子 M (M=K, Cs) アクリロニトリル (AN) 系における異性体の存在を調べることを目的として、 $\text{M}(\text{AN})_n$  ( $n=1-9$ ) の光イオン化効率 (PIE) 曲線を測定した。さらに、反射型飛行時間質量分析計 (リフレクトロン) を用いることによって光イオン化で生成した  $\text{K}^+(\text{AN})_n$  ( $n=1-12$ ) の準安定解離の観測を行い、このクラスター生成条件における反応生成物の異性体構造の存在比について検討した。

【実験】加熱によってアルカリ金属 M (M=K, Cs) のパルス原子線を生成し、直交する方向から He で希釈した AN 分子をパルス噴射して金属蒸気と反応させ、M-AN クラスターを生成した。生成したクラスターにレーザー光を照射して 1 光子イオン化し、飛行時間質量分析計で検出した。PIE 曲線は、イオン強度をモニターしながらレーザー光の波長を掃引することによって得た。準安定解離の観測の際には、リフレクトロンを用いてイオンの検出を行った。イオンの加速エネルギー ( $U_0$ ) を +3195 V に固定して反射電極の電位 ( $U_k$ ) を変化させることにより、第 1 飛行領域で準安定な親イオンから解離した娘イオンを選別して観測した。

【結果と考察】図 1 に 220 nm (5.64 eV) の光で 1 光子イオン化して得られた  $\text{K}(\text{AN})_n$  の質量スペクトルを示す。質量スペクトルには  $n=3k$  ( $k=1, 2, 3, \dots$ ) の魔法数が観測され、Cs を用いた場合も同様であった。これは、異なるクラスター生成法を用いて観測した以前の結果 [1] をよく再現しており、AN が 3 分子単位で重合環化していると考えられる。図 2 に (a)  $\text{K}(\text{AN})_3$  と (b)  $\text{Cs}(\text{AN})_3$  の PIE 曲線を示す。曲線の立ち上がり位置から  $\text{K}(\text{AN})_3$  と  $\text{Cs}(\text{AN})_3$  のイオン化のしきい値をそれぞれ 3.49 eV、3.82 eV と決定した。図 2 (a)  $\text{K}(\text{AN})_3$  の PIE 曲線はイオン化

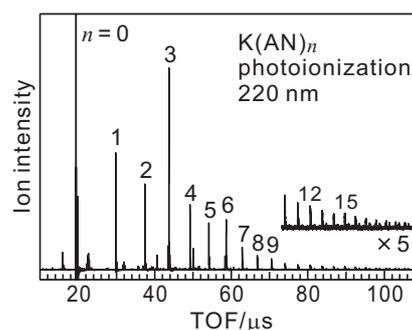


図 1.  $\text{K}(\text{AN})_n$  の光イオン化質量スペクトル

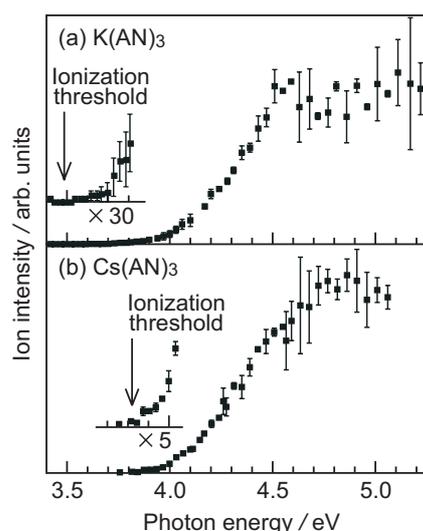


図 2. (a)  $\text{K}(\text{AN})_3$  と (b)  $\text{Cs}(\text{AN})_3$  の PIE 曲線

のしきい値をそれぞれ 3.49 eV、3.82 eV と決定した。図 2 (a)  $\text{K}(\text{AN})_3$  の PIE 曲線はイオン化

のしきい値の近くでは徐々に、4 eV 付近では急激に立ち上がっている。密度汎関数法 (B3LYP/6-31+G(d)) を用いて  $K(AN)_3$  の構造最適化計算を行い、溶媒和型と環状異性体の安定構造を得た。それらのイオン化ポテンシャルはそれぞれ 3.63 eV、3.88 eV と見積もられ、PIE 曲線におけるイオン化のしきい値と急激な立ち上がり位置におおよそ一致した。イオン化効率の問題は残されているが、この結果は環状異性体が溶媒和型異性体に比べて極めて多く生成していることを示していると考えられる。

$U_k$  を +3180 V にして親イオンを通過させ、娘イオンのみを反射して検出することによって得られた  $K(AN)_n$  の光イオン化質量スペクトルを図 3 に示す。このスペクトルには、次式で表される準安定解離による娘イオン  $K^+(AN)_m$  のピークのみが観測されている。



図 4 に、娘イオン  $K^+(AN)_m$  の分岐比を親イオン  $K^+(AN)_n$  のサイズ  $n$  ( $n=3-12$ ) ごとに示した。全ての親イオン ( $n=3-12$ ) から AN 1 分子、 $n \geq 4$  からは AN 3 分子、 $n \geq 5$  からは AN 4 分子の脱離が観測された。本実験における光イオン化による余剰エネルギーの大きさは複数の過程を起こすには不十分であるため、観測された AN 分子の脱離は単一の過程であると考えられる。このため、AN 3 分子の脱離は環状 3 量体の脱離であると考えられる。図 4 より、 $m = 3k$  ( $k=1-3$ ) の娘イオン及び AN 3 分子が脱離した娘イオンの分岐比が比較的大きいことがわかる。

このことから、高い割合で環化反応が起こっていると考えられる。特に、図 3 で親イオン  $K^+(AN)_3$  から AN 1 分子が脱離した娘イオンは他のサイズの親イオンからの脱離に比べて少なく、ほとんどの  $K^+(AN)_3$  が環状構造となっている可能性がある。また、図 4 の結果はレーザー蒸発法で K 原子を生成した以前の結果 [1] に比べて、AN 2 分子以上が脱離する割合がより大きくなっている。この違いは、加熱法とレーザー蒸発法によって生成されるクラスタの温度の違いとそれに伴う重合反応の進行度の違いが反映されていると考えられる。

[1] K. Ohshimo, F. Misaizu, and K. Ohno, *J. Chem. Phys.* **117**, 5209 (2002).

[2] H. Tsunoyama, K. Ohshimo, F. Misaizu, and K. Ohno, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 683 (2001).

[3] H. Tsunoyama, F. Misaizu, and K. Ohno, *J. Phys. Chem. A*, **108**, 5944 (2004).

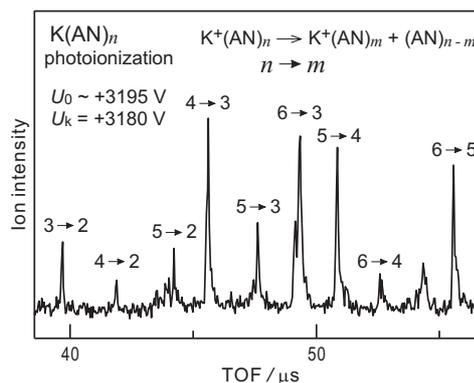


図 3.  $K(AN)_n$  の光イオン化後にリフレクトロンの第 1 飛行領域で (1) の準安定解離によって生じた娘イオンの質量スペクトル (イオン化光のエネルギー: 5.64 eV)

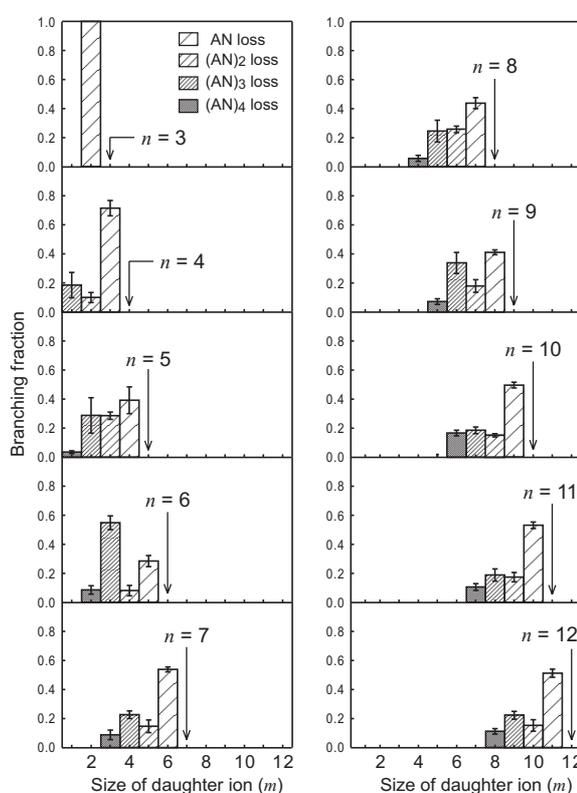


図 4. 親イオン  $K^+(AN)_n$  ( $n=3-12$ ) の準安定解離によって生成された娘イオン  $K^+(AN)_m$  の分岐比