有機偶数電子イオンの標準生成熱の見積り法

Estimation of Standard Heats of Formation
of Organic Even-electron Cations.中 田 尚 男*・小 林 と も 子*†
Hisao Nakata and Tomoko Kobayashi

(昭和59年10月24日受理)

A method for the estimation of standard heats of formation ΔH_f of some organic, even-electron cations is proposed. The estimation procedure is essentially the same with the one previously reported (Bowen-Williams method), except for substituting a hydrogen atom, instead of a methyl group, of the standard alkyl ion to other functional groups such as OH or NH_2 . The present method has wider applicability than the Bowen-Williams method, because it can also give ΔH_f of higher homologous alkyl ion itself, which, in turn, can be used as a standard value for larger organic ions.

1. 序

有機化合物のマススペクトルにおけるフラグメンテーションを議論するにあたって、気相イオンの熱化学的情報をもとに考察することは以前から行われてきたが、¹⁻³⁾最近とくに、各イオンの標準生成熱(ΔH_f)や出現エネルギー(AE)の値を用いてフラグメンテーションのポテンシャルエネルギー曲面を見積もり、それによってそのフラグメンテーションの機構が妥当かどうかを検討することがしだいに一般化してきた。⁴⁻⁷⁾例えば、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}^+$ の組成をもつオキシニウムイオンについては、Bowen, Williamsらを中心とした数多くの研究があり、⁸⁾各イオンのエネルギー関係が詳細に議論されている。また、最近になって、マススペクトルそのものの理解にも ΔH_f を利用する試みが報告されている。^{9,10)}

これらの考察において、関連する各イオンの ΔH_f の値は、確実な実測値¹¹⁻¹³⁾があればそれを用いるのが最も望ましいと考えられるが、比較的簡単なイオンについてさえも信頼できる実測のデータは一般にそれほど多くないので、何らかの手段によって見積らなければならないことが多い。この場合、量子化学的な計算を利用するのも一つの方法であり、例えばTable Iのように、簡単なイオンについてはかなりよい結果が得られている。しかし、現在のところまだ誰もが手軽にこれらの計算を行い得る状況とは言えず、また、酸素や窒素のようなヘテロ原子が入ったイオンや、少し複雑な構造のイオンになった場合、どの程度信頼できる値が得られるかは計算の経済性とのかね合いにもなってしまうのが実情であろう。

1977年、BowenとWilliamsは、通常の有機分子の ΔH_f の近似計算に用いられるFranklinの“group

*愛知教育大学 化学教室(刈谷市井ヶ谷町広沢1)
Department of Chemistry, Aichi Kyoiku University (Kariya, Aichi 448, Japan)

†現姓: 寺沢とも子

Table I. Molecular Orbital Calculations of ΔH_f of Some Simple Alkyl Cations (kJ/mol)

	MINDO/2 ^{a)}	MINDO/3 ^{b)}	ab initio ^{c)}	Observed ^{d)}
CH_3^+	1155	1089	...	1095
CH_3CH_2^+	941	898	916	916
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^+$	904	...	874	868
$\text{CH}_3\text{-CH}^+$ CH_3	799	780	803	800

^{a)} N. Bodor, M. J. S. Dewar, and D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 5303 (1972).

^{b)} R. C. Bingham, M. J. S. Dewar, and D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1285, 1294 (1975).

^{c)} L. Radom, J. A. Pople, and P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 5935 (1972): STO-3G.

^{d)} H. M. Rosenstock, K. Draxl, B. W. Steiner, and J. T. Herron, *J. Phys. Chem. Reference Data*, **6**, Supplement No. 1 (1977).

equivalent 法”^{14,15)}を気相の偶数電子イオンに拡張し、経験的に種々のイオンの ΔH_f の値を見積る方法を報告した。¹⁶⁾以下この方法の問題点と、われわれの改良法の概略、ならびに ΔH_f の他の見積り法について述べる。

2. Bowen・Williamsの方法(BW法)

Bowen, Williamsが報告した方法¹⁶⁾は、アルキルイオン(炭化水素イオン)の ΔH_f の実測値を基準に用い、そのイオンのメチル基をOHやNH₂などで置換したときできるイオンの ΔH_f を、同じ炭素数の、イオンでない通常の有機分子(中性分子)における同じ構造変化に対応させて、その ΔH_f の変化から見積るものである。この方法は中性分子の ΔH_f を適切に見積ることのできる、いわゆる“group equivalent 法”^{14,15)}の拡張であるが、中性分子の場合と異なりイオンでは正電荷に対してOHやNH₂の誘起効果による影響があるので、この補正として形式電荷をもつ炭素原子(α 炭素)の隣りの炭素(β 位)での置換に対し42 kJ/mol、 γ 位について13 kJ/molの不安定化を考慮している。

例えばTable IIに示したように、3-ヒドロキシプロピルイオン(a)の ΔH_f としては、1-ブチルイオン(b)の ΔH_f の実測値839 kJ/molを基準とし、中性分子である1-プロパノール(c)とブタン(d)の ΔH_f の差-132をこれに加え、上記の補正值として13 kJ/molをさらに加えて720 kJ/molと見積ることができる。

このBW法では、アルキルイオンのメチル基を他の置換基でおきかえるという考え方を採用しているために、 ΔH_f を見積ろうとするイオンよりも炭素数が一つ多いアルキルイオンの ΔH_f の実測値がなければ見積りは不可能となる。一般に中性化合物の ΔH_f の実測値はかなり多いが、炭素数の多いアルキルイオンの場合にはイオンそのものの異性化のため確実な構造に対応したデータが得にくいことも生じてくるので、 ΔH_f の信頼できる実測値のデータ数はあまり多くない。このことは、炭素数の増加と共にBW法の適用が急速に困難となってくることを示している。そこでわれわれは、アルキルイオンのメチル基を置換する代りに、水素原子を他の置換基でおきかえると考えて ΔH_f を見積る方法を検討した。

Table II. Estimation of ΔH_f of 3-Hydroxypropyl Cation by Bowen-Williams Method (kJ/mol)

HO-CH ₂ CH ₂ CH ₂ ⁺ (a)	CH ₃ -CH ₂ CH ₂ CH ₂ ⁺ (b)
839 + [(-258) - (-126)] + 13 = 720	839
HO-CH ₂ CH ₂ CH ₃ (c)	CH ₃ -CH ₂ CH ₂ CH ₃ (d)
-258	-126

3. 小林・中田の方法 (KN 法)

ΔH_f の見積りの手続きは、アルキルイオンの水素原子を他の置換基でおきかえると考えること以外 BW 法と全く同じである。ただ、いくつかのイオンについてこの KN 法による見積り値と実測値とを比較したところ、見積り値の方が常に平均約 8 kJ/mol 大きくなることがわかったので、この値を補正することにした。

例えば Table II と同じ 3-ヒドロキシプロピルイオン (a) の見積りには、1-プロピルイオン (e) の ΔH_f の値 868 kJ/mol を基準とし、1-プロパノール (c) とプロパン (f) の ΔH_f の差 -154 をこれに加え、BW 法と同じ γ -置換による補正值 13 kJ/mol と、上記の補正值 -8 kJ/mol を加えて 719 kJ/mol という値を得ることができる (Table III)。Table IV には、これら二つの方法による数種のイオンの ΔH_f の見積り値を比較して示した。両者はかなりよく一致している。

KN 法の特徴の一つは、目的とするイオンと同じ炭素数のアルキルイオンの ΔH_f の実測値があれば見積りが可能であるという点である。すでに述べたように、アルキルイオンの ΔH_f の実測値¹¹⁻¹³⁾ のデータ数は、炭素数の増加と共に急激に減少するので、このことは

KN 法が BW 法よりも広い適用範囲をもつことを示すものである。例えば Table V はいくつかの $C_4H_9O^+$ イオンの ΔH_f の KN 法による見積り値であるが、BW 法では基本となる $C_5H_{11}^+$ イオンの確実なデータがないので見積ることができない例である。

KN 法のもう一つの特徴は、メチル基そのものを一種の置換基と考えアルキルイオンの ΔH_f を見積ることができることである。したがって、構造が不明確で実測値のはっきりしないアルキルイオンの ΔH_f も確実に見積ることができる。実際にこのことがどの程度可能かを調べるため、プロピルイオンを基準として三種のブチルイオンの ΔH_f を計算した結果を Table VI に示した。実測値との一致は極めてよい。なお、メチル基は OH や NH_2 と異なり正電荷に対する誘起効果の影響が小さいので、置換位置による不安定化の補正は必要としない。

4. プロトン親和力から算出する方法

(PA 法)

OH をもった $C_4H_9O^+$ イオンには、Table V に示したもの他に Table VII のような三種がある。これ

Table III. Estimation of ΔH_f of 3-Hydroxypropyl Cation by Kobayashi-Nakata Method (kJ/mol)

HO-CH ₂ CH ₂ CH ₂ ⁺ (a)	H-CH ₂ CH ₂ CH ₂ ⁺ (e)
868 + [(-258) - (-104)] + 13 - 8 = 719	868
HO-CH ₂ CH ₂ CH ₃ (c)	H-CH ₂ CH ₂ CH ₃ (f)
-258	-104

Table IV. Comparison of Estimated ΔH_f of Relevant Organic Ions (kJ/mol)

	Bowen-Williams ^{a)}	Kobayashi-Nakata
HO-CH ₂ CH ₂ CH ₂ ⁺	720	719
HO-CH ₂ CH ₃ ⁺	678	680
CH ₃		
HO-CH-CH ₂ ⁺	736	733
CH ₃		
C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ CH ₂ ⁺	975	972
H ₂ N-CH ₂ CH ₂ CH ₂ ⁺	908	906

^{a)} Data from ref. 16).

Table V. Estimated ΔH_f of Some $C_4H_9O^+$ Ions (kJ/mol)

$\begin{array}{c} \text{HO} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^+ \end{array}$	683	$\begin{array}{c} \text{HO} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}^+ \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	624
$\begin{array}{c} \text{HO} \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2^+ \end{array}$	672	$\begin{array}{c} \text{HO} \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCH}^+ \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	630
$\begin{array}{c} \text{HO} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_2^+ \end{array}$	701	$\begin{array}{c} \text{HO} \\ \\ \text{CH}_2\text{CHCH}^+ \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	654
$\begin{array}{c} \text{HO} \\ \\ \text{CH}_2\text{CHCH}_2^+ \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	686	$\begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_2\text{C}^+ \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	582
$\begin{array}{c} \text{HO} \\ \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2^+ \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	673		

らはいずれも、ブチルイオン、イソブチルイオン、二級ブチルイオンの正電荷をもつ炭素原子上の水素をOHで置換した構造をもっているが、このようなイオンの ΔH_f をOHを置換基として上述のBW法やKN法で見積ることは好ましくない。なぜなら、非共有電子対をもつOHと正電荷との直接の相互作用が大きすぎるからである。

しかし幸いなことに、このような型のイオンは、構造上いずれもカルボニル化合物のプロトン付加体とみなすことができるので、その ΔH_f を求めることは困難ではない。すなわち、これら三種のイオンは、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、メチルエチルケトンのそれぞれのカルボニル酸素にプロトンが付加した構造となっているので、対応するカルボニル化合物のプロトン親和力(PA)のデータがあればその ΔH_f

は次の式から簡単に求めることができる。なお、種々の有機化合物のPAの値は成書¹⁷⁻¹⁹⁾や総説²⁰⁾を参考にすればよい。

$$\begin{aligned} \Delta H_f(\text{AH}^+) &= \Delta H_f(\text{A}) + \Delta H_f(\text{H}^+) - \text{PA}(\text{A}) \\ &= \Delta H_f(\text{A}) + 1528 - \text{PA}(\text{A}) \\ &\quad (\text{kJ/mol}) \end{aligned}$$

一方、イオンgおよびhは、もう一つ炭素数の少ないプロトン化プロピオンアルデヒド(j)のメチル置換体ともみなすことができるので、この場合にはプロトン化プロピオンアルデヒド(j) ($\Delta H_f = 549$ kJ/mol)を基準にしてKN法でも見積ることができる。同様にイオンiはプロトン化アセトン(k) ($\Delta H_f = 499$ kJ/mol)を基準にして計算できる。これらの見積り値の比較をTable VIIに示した。

Table VI. Estimated and Observed ΔH_f of Some $C_4H_9^+$ Ions (kJ/mol)

	Estimated	Observed ^{a)}
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^+$	838	839
$\text{CH}_3\text{CH}-\text{CH}_2^+$	829	830
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}^+ \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	770	768

^{a)} Data from ref. 12).

なお、イオンiはイオンjの正電荷をもつ炭素原子にメチル基が置換したとみなすこともできる。BowenとWilliamsは、このような構造変化に対して20~30 kJ/molの安定化を仮定²¹⁾しているが、これは少し小さすぎるように思われる。事実、Table VIIの比較からわかるように、j→iでは約75 kJ/molの安定化となっている。このほか、一連のアルキルイオンおよび

Table VII. Estimated and Observed ΔH_f° of Some $C_nH_{2n+1}O^+$ Ions (kJ/mol)

	Proton Affinity Method	Kobayashi- Nakata	Observed
$CH_3CH_2CH_2-\overset{+}{C}H-OH$ (g)	529	528	...
$CH_3-\overset{+}{C}H-\overset{+}{C}H-OH$ (h)	512	514	...
$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3-CH_2-\overset{+}{C}-OH \\ \\ CH_3 \end{array}$ (i)	466	471	473 ^{a)}

^{a)} Re-calculated from the data of ref. 22).

酸素原子を含む $C_nH_{2n+1}O^+$ イオンの同族系列における ΔH_f° の系統的な変動については Lossing の報告²²⁾ が参考となる。

5. 結 語

気相偶数電子イオンの ΔH_f° の見積りに対して今回われわれが提案した KN 法は、従来の BW 法よりも次の点で優れている。

- 1) 基準となるアルキルイオンが、目的とするイオンと同じ炭素数でよい。
- 2) アルキルイオンそのものの ΔH_f° も見積ることができる。
- 3) したがって、確実な実測値のある $C_3H_7^+$ や $C_4H_9^+$ などのアルキルイオンを基準として順次炭素数の大きな各種イオンの ΔH_f° を見積っていくことができ、BW 法よりも広い適用範囲をもつ。

中性分子の ΔH_f° は、Franklin の方法^{14,15,23)} によってかなり正確に求められるので、本報告で述べた KN 法および PA 法を組み合わせれば、通常の有機分子のフラグメンテーションで現れるようなイオンの ΔH_f° はそのほとんどを見積ることができるものと思われる。したがって、それらフラグメンテーションの理解に大いに役立つと期待できる。

文 献

- 1) A. G. Harrison, in "Topics in Organic Mass Spectrometry," A. L. Burlingame, ed., Wiley-Interscience, New York, p. 121-166 (1970).
- 2) D. H. Williams and R. D. Bowen, *Org. Mass Spectrom.*, **11**, 223 (1976).
- 3) R. K. Boyd and J. H. Beynon, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **23**, 163 (1977).
- 4) D. H. Williams, *Accounts of Chem. Research*, **10**, 280 (1977).
- 5) R. D. Bowen, D. H. Williams, and H. Schwarz, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **18**, 451 (1979).
- 6) R. D. Bowen and D. H. Williams, in "Rearrangements in Ground and Excited States," P. de Mayo, ed., Vol. 1, Academic Press, New York p. 55-93 (1980).
- 7) 解説としては、中田尚男, "有機マスマススペクトロメトリー入門," 講談社, 東京, p. 147-153 (1981).
- 8) Ref. 1-22) in R. D. Bowen, *J. Chem. Soc., Perkin II*, **1982**, 403.
- 9) A. Maccoll, *Org. Mass Spectrom.*, **17**, 1 (1982).
- 10) R. D. Bowen and A. Maccoll, *Org. Mass Spectrom.*, **18**, 576 (1983).
- 11) J. L. Franklin, J. G. Dillard, H. M. Rosenstock, J. T. Herron, K. Draxl, and F. H. Field, "Ionization Potentials, Appearance Potentials, and Heats of Formation of Gaseous Positive Ions," National Bureau of Standards, NSRDS-NBS 26, Washington, D. C. (1969).
- 12) H. M. Rosenstock, K. Draxl, B. W. Steiner, and J. T. Herron, *J. Phys. Chem. Reference Data*, **6**, Supplement No. 1 (1977).
- 13) R. D. Levin and S. G. Lias, "Ionization Potential and Appearance Potential Measurements, 1971-1981," National Bureau of Standards, NSRDS-NBS 71, Washington, D. C. (1982).
- 14) J. L. Franklin, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 1070 (1949).
- 15) J. L. Franklin, *J. Chem. Phys.*, **21**, 2029 (1953).
- 16) R. D. Bowen and D. H. Williams, *Org. Mass Spectrom.*, **12**, 475 (1977).
- 17) P. Kebarle, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **28**, 445 (1977).
- 18) D. H. Aue and M. T. Bowers, in "Gas Phase Ion Chemistry," M. T. Bowers, ed., Vol. 2, Academic Press, p. 1-51 (1979).

- 19) K. N. Hartman, S. Lias, P. Ausloos, H. M. Rosentock, S. S. Schroyer, C. Schmidt, D. Martinsen, and G.W.A. Milne, "A Compendium of Gas Phase Basicity and Proton Affinity Measurements," National Bureau of Standards, NBSIR 79-1777, Washington, D. C. (1979).
- 20) R. Walder and J. L. Franklin, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **36**, 85 (1980).
- 21) R. D. Bowen and D. H. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 6822 (1977).
- 22) F. P. Lossing, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 7526 (1977).
- 23) Ref. 11), p. 285.

Keywords

Standard heats of formation
Organic even-electron ion
Proton affinity
Heat of formation
Estimation method of ΔH_f