

(広大院理) ○土井啓右, 井口佳哉, 江幡孝之

## 【序】

有機化学において非常に有名な反応の一つに、負イオン-ハロゲン化メチルの求核置換反応がある(図1)。この反応では、反応系から生成系へと反応が進行する際、 $\text{X}_1^-$ と $\text{CH}_3$ の間の結合形成と $\text{CH}_3$ と $\text{X}_2$ の間の結合切断がほぼ同時に起こるケース1 ( $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応)と、 $\text{CH}_3$ がいったん $\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$ 両方と弱い結合を形成した反応中間体が発生してから、生成系にいたるケース2 ( $\text{S}_{\text{N}}1$ 反応)の2つの機構が考えられる。この反応が、溶媒分子の種類や個数の違いによりどちらの反応機構をとるかを明らかにすることは、負イオン-ハロゲン化メチルの求核置換反応過程の微視的解明につながるテーマとして非常に興味深い。以前の分子軌道計算によると、 $\text{Cl}^-(\text{CH}_3\text{Cl})_1(\text{H}_2\text{O})_1$ においてケース2の反応中間体が安定構造として存在しているという報告もあり[1]、反応座標に対しどのような安定構造が存在するかを解明することでその反応機構を予測できると考えられる。本研究では、クラスターイオンによる求核置換反応の研究の第一歩として、赤外光解離分光法により $\Gamma(\text{CH}_3\text{I})_m(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $m = 1, n = 1-7$ )の赤外吸収スペクトルを測定し、その安定構造、反応中間体の存在について考察する。

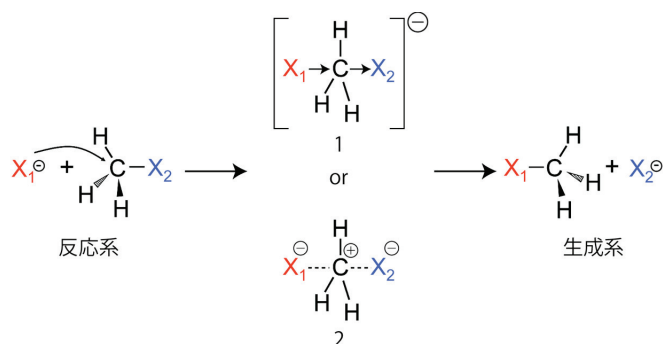


FIG. 1 Reaction scheme of a nucleophilic reaction of a methyl halide molecule with a negative ion.

の2つの機構が考えられる。この反応が、溶媒分子の種類や個数の違いによりどちらの反応機構をとるかを明らかにすることは、負イオン-ハロゲン化メチルの求核置換反応過程の微視的解明につながるテーマとして非常に興味深い。以前の分子軌道計算によると、 $\text{Cl}^-(\text{CH}_3\text{Cl})_1(\text{H}_2\text{O})_1$ においてケース2の反応中間体が安定構造として存在しているという報告もあり[1]、反応座標に対しどのような安定構造が存在するかを解明することでその反応機構を予測できると考えられる。本研究では、クラスターイオンによる求核置換反応の研究の第一歩として、赤外光解離分光法により $\Gamma(\text{CH}_3\text{I})_m(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $m = 1, n = 1-7$ )の赤外吸収スペクトルを測定し、その安定構造、反応中間体の存在について考察する。

## 【実験】

図2に赤外光解離分光法のための実験装置の概略を示す。サンプルガス( $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ )とアルゴンの混合ガスをパルスノズルにより真空中に導入し、電子衝撃により目的のクラスターイオンを得た。生成したクラスターイオンは飛行時間型質量分析

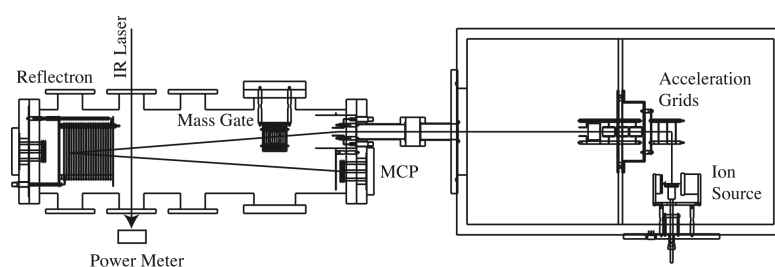


FIG. 2. Schematic drawing of the mass spectrometer for IR photodissociation spectroscopy.

計において加速され、目的のサイズのクラスターイオンのみを親イオンとしてマスクゲートにより取り出した。この親イオンに赤外レーザー( $2600-3800\text{ cm}^{-1}$ )を照射し、赤外光解離を誘起した。生成したフラグメントイオンはリフレクトロンにより質量分析され、MCPにより検出した。フラグメントイオンの収量を赤外レーザーの波数に対してプロットすることにより、親イオンの赤外光解離スペクトルを得た。また、GAUSSIAN03を用いて、 $\Gamma(\text{CH}_3\text{I})_1(\text{H}_2\text{O})_n^+$ の構造最適化および振動解析の計算を行った(MP2/LanL2DZ)。

## 【結果と考察】

図3に、 $\Gamma(\text{CH}_3\text{I})_m(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $m = 1, n = 1-7$ )の赤外スペクトルを示した。 $3200\text{ cm}^{-1}$ より

も高波数側のバンドは、 $\text{H}_2\text{O}$ のOH伸縮振動および変角振動の2倍音と帰属される。 $3200\text{ cm}^{-1}$ よりも低波数側に現れるバンドは、メチル基のCH伸縮振動である。 $n=1$ のスペクトルでは、 $2900\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ 付近にブロードながらCH伸縮振動が観測されている。 $n=2$ では $2940$ と $3030\text{ cm}^{-1}$ 付近に非常に明瞭にCH伸縮振動が出現している。それに対して $n=3$ 以上になると、CH伸縮振動領域の吸収がほとんど観測されなくなる。

このスペクトル変化の原因の一つとして考えられるのは、サイズ増加に伴いクラスター中でヨウ化メチルが大きく構造変化しているという可能性である。図3の下のパネルに $[\text{ICH}_3\text{I}]^-$ の最適化構造とそのCH伸縮振動領域の赤外スペクトルを示した。最安定構造は、Iにヨウ化メチルのメチル基が水素結合した $C_{3v}$ 構造である。この構造の赤外スペクトルは $3000\text{ cm}^{-1}$ 付近にCH伸縮振動を2本与え、これは $n=2$ のスペクトルとよく類似している。メチル基が平面となり、炭素原子と二つのヨウ素原子との距離が等しい構造( $D_{3h}$ 構造)は鞍点構造であるが、そのCH伸縮振動領域の赤外スペクトルを見ると、赤外強度が非常に弱く、 $C_{3v}$ 構造のCH伸縮振動の赤外強度よりも1桁以上弱い。 $n=3$ の赤外光解離スペクトルでCH伸縮振動のバンドが明瞭に観測されなかったのは、このサイズのクラスター内でメチル基が平面となり二つのヨウ素原子が等価に近くなった構造をとっているためではないかと考えている。現在、これらのクラスターイオンの光電子スペクトルの測定により、クラスター中の余剰電子の存在形態について調査することを計画している。

#### 【Reference】

[1] K. Morokuma, J. Am. Chem. Soc., **104**, 3732 (1982).

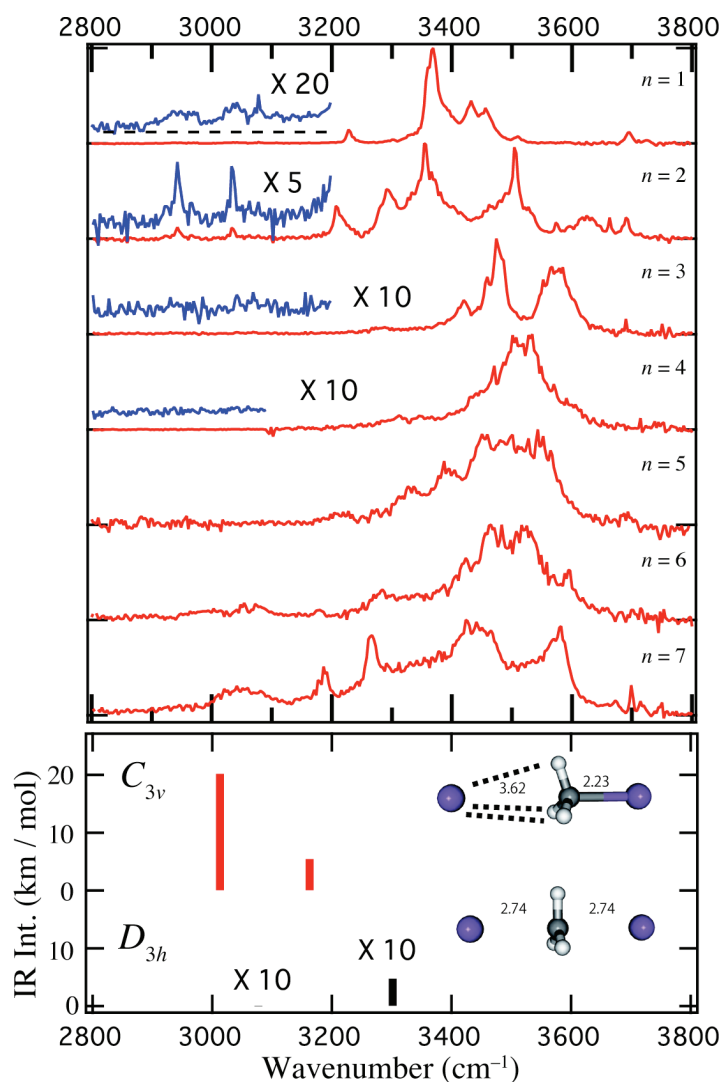


FIG. 3. IR photodissociation spectra of  $[\text{ICH}_3\text{I}(\text{H}_2\text{O})_n]$  ( $n = 1\text{--}7$ ) with optimized structures of  $[\text{ICH}_3\text{I}]^-$  and their IR spectra. A scaling factor of 0.9686 is employed for the calculated frequencies.