

Br⁻(CH₃Br)錯体及び I⁻(CH₃Br)錯体の構造に及ぼす 水分子溶媒和効果の研究

(広島大院・理) 樽野 英二郎, 土井 啓右, 井口 佳哉, 江幡 孝之

Effect of the solvation by water on the structures of Br⁻(CH₃Br) and I⁻(CH₃Br) complexes

(Hiroshima Univ.) Eijiro Togano, Keisuke Doi, Yoshiya Inokuchi, Takayuki Ebata

【序】ハロゲン化物イオン X⁻とハロゲン化メチル CH₃Y の反応



は, S_N2 反応の代表的な例であり, 凝縮相および気相でその反応速度定数が測定されている¹. 凝縮相における本反応は, 水等のプロトン性極性溶媒の混入により反応が大きく阻害されることが知られている². 我々はこの反応性に対する溶媒効果を分子レベルで理解することを目的としている. 当研究室では, これまでに赤外光解離分光法と量子化学計算により I⁻(CH₃I)(H₂O)_n (n = 0–3) の構造を決定し, 水分子が I⁻ + CH₃I の反応を阻害するメカニズムについて研究を行ってきた. さらに, Br⁻(CH₃Br)(H₂O)_n について同様の実験を行い, ハロゲンアニオン X⁻のイオン半径が水分子の溶媒和効果に及ぼす影響を考察した. 今回はその延長として, I⁻(CH₃Br)(H₂O)_n を対象に実験し, 主にハロゲン化メチル(CH₃Y)側のハロゲンの種類と水分子溶媒和効果の関係性について考察した.

【実験】パルスノズルにより CH₃I 及び CH₃Br(0.1–0.5%)/H₂O(0.1–0.6%)/Ar の混合ガスを真空中に導入し, 電子銃によりイオン化し分子クラスターイオンを生成した. 生成したイオンを飛行時間型質量分析計により質量選別し, マスゲートにより目的のイオン X⁻(CH₃Y)(H₂O)_n (X, Y = I or Br, n = 0–3)を取り出した. このイオンに波長可変の IR レーザを照射して振動励起し, 生成したフラグメントイオンをリフレクトロンで質量分析し検出した. 検出したフラグメントイオンの収量を IR レーザの波数に対してプロットすることにより赤外光解離スペクトルを得た. また, 量子化学計算により X⁻(CH₃Y)(H₂O)_n の構造最適化および振動解析を行い, 計算で得られた振動スペクトルと実測の赤外光解離スペクトルを比較することにより, その構造を決定した.

【結果と考察】まず n = 1 について, 図 1 に (a) I⁻(CH₃I)(H₂O)₁, (b) Br⁻(CH₃Br)(H₂O)₁, (c) I⁻(CH₃Br)(H₂O)₁ の赤外光解離スペクトルを示す. これまでの研究で, I⁻(CH₃I)(H₂O)₁ には安定な異性体が 2 種類存在することが分かっている. 図 1 (a) の 3369 cm⁻¹ と 3432 cm⁻¹ のバンドはそれぞれ異なる異性体の H-bonding した OH 伸縮振動に帰属される. また, 3230 cm⁻¹ の小さなバンドは H-bonding した OH 伸縮振動と水分子の変角振動(約 1600 cm⁻¹)の二倍音の

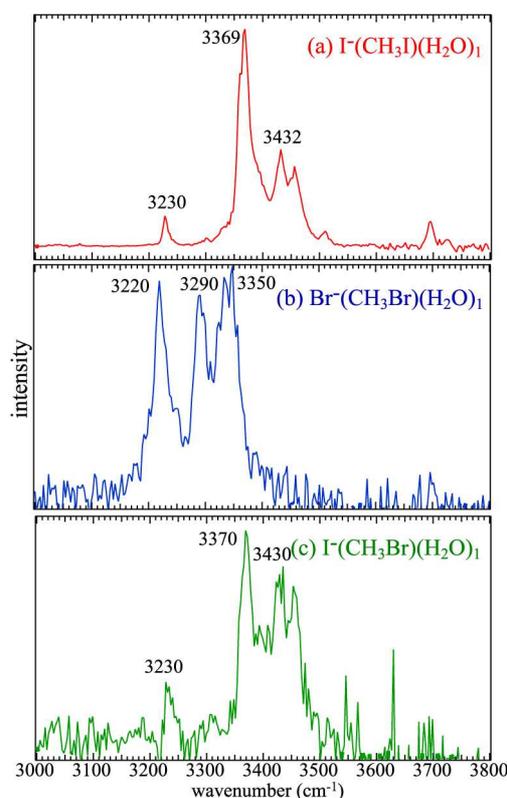


図 1. (a) I⁻(CH₃I)(H₂O)₁, (b) Br⁻(CH₃Br)(H₂O)₁, (c) I⁻(CH₃Br)(H₂O)₁ の赤外光解離スペクトル

Fermi 共鳴により現れたもので、 3369 cm^{-1} のバンドと対になっていると考えられる³。次に (b) の $\text{Br}^-(\text{CH}_3\text{Br})(\text{H}_2\text{O})_1$ では、(a) と比べてバンドが全体に 80 cm^{-1} 程度レッドシフトしている。このことから $\text{Br}^-(\text{CH}_3\text{Br})$ クラスタイオンは $\Gamma(\text{CH}_3\text{I})$ クラスタイオンよりも強く水分子と相互作用しているといえる。(b) では Fermi 共鳴により出現した 3220 cm^{-1} 付近のバンドの強度が (a) と比べて明らかに大きくなっている。これは水分子が水素結合しているハロゲンアニオンを Γ から Br^- に替えることで OH 伸縮振動がより振動数低下し、水分子の変角振動の二倍音との Fermi 共鳴が強くなったためである³。(c) $\Gamma(\text{CH}_3\text{Br})(\text{H}_2\text{O})$ の赤外スペクトルを見ると、 $\Gamma(\text{CH}_3\text{I})(\text{H}_2\text{O})$ とほぼ同じ波数にバンドが現れている。よって $\Gamma(\text{CH}_3\text{I})(\text{H}_2\text{O})$ と $\Gamma(\text{CH}_3\text{Br})(\text{H}_2\text{O})$ の水和構造は類似しており、水和構造はハロゲン化メチルの種類に依存しないことがわかる。

このことは水分子の配位数を増やしても同様である。図 2 は水分子を 2 個付着させたクラスタイオンの赤外光解離スペクトルである。過去の研究で (a) における

主要な 4 本のバンド ($3210, 3290, 3355, 3505\text{ cm}^{-1}$) については安定な 2 種類の異性体によって既に帰属がなされている。(b) のスペクトルはピークが比較的にブロードであるため、振動数計算の値と比較しても正確な帰属が困難であるが、(a) と比較して全体的によりレッドシフトしていることで Fermi 共鳴が強くなり、OH 変角振動の 2 倍音に相当する 3200 cm^{-1} 付近のピーク強度が大きくなっていると考えられる。一方、(a) と (c) のスペクトルを比較すると、ピーク強度は異なるものの、それぞれのバンドの構造はほぼ同じである。つまり水分子が 2 つ存在する場合でも、2 つの水分子はどちらもハロゲンアニオンとのみ強く相互作用しており、ハロゲン化メチル中のハロゲン原子の種類の違いはクラスタ構造にあまり影響を与えていないことがわかる。

以上のことから分子クラスタイオン $\text{X}^-(\text{CH}_3\text{Y})$ が水和する際、少なくとも水分子数が 2 までの場合では、水分子はほとんどハロゲンアニオン側に配位し、ハロゲン化メチルとの相互作用は非常に小さいことがわかった。これは水等のプロトン性極性溶媒が反応物の求核試薬に溶媒和して反応物を安定化させるという一般的な認識と矛盾しない結果である。

今後は分子クラスタイオン $\text{X}^-(\text{CH}_3\text{Y})$ に対して更に多くの水分子を溶媒和させたクラスタの構造を決定し、水分子がいくつ溶媒和したときにハロゲン化メチルとの相互作用が重要になるのか、また $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応座標に対するポテンシャルエネルギー曲面はどの様に変化するのかを調査する予定である。

【参考文献】¹ Mikosch et al., *Science* 2008, 319, 183–186.

² For instance, Vollhardt, K.P.C.; Schore, N.E., *Organic Chemistry*, 4th ed; W.H.Freeman and Co.: New York and Basingstoke, 2003.

³ Ayotte et al., *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 12361–12362

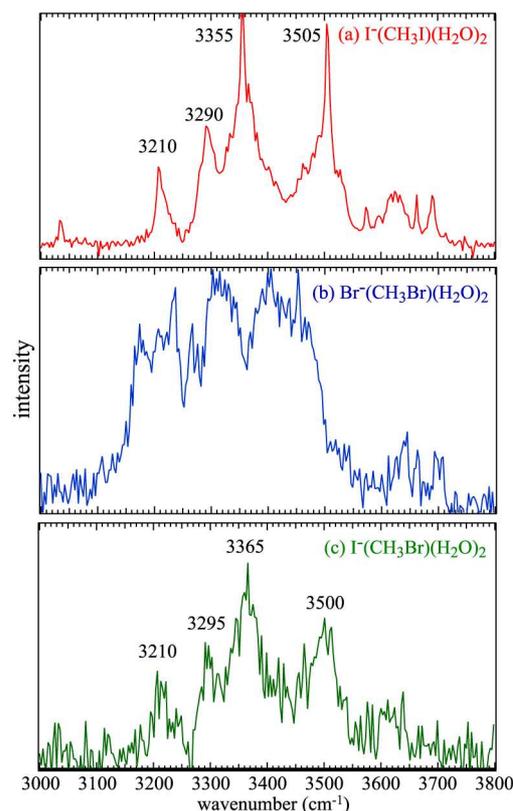


図 2. (a) $\Gamma(\text{CH}_3\text{I})(\text{H}_2\text{O})_2$, (b) $\text{Br}^-(\text{CH}_3\text{Br})(\text{H}_2\text{O})_2$, (c) $\Gamma(\text{CH}_3\text{Br})(\text{H}_2\text{O})_2$ の赤外光解離スペクトル