

## 1P006

ヨウ化メチルの C-I 結合伸長に伴うメチル基の立体構造変化の赤外分光による観測  
(東北大院理) ○千葉 崇, 藤井 朱鳥

Infrared spectroscopic observation of structure change of the methyl group in methyl iodide  
along with C-I bond extension

(Graduate School of Science, Tohoku Univ.) ○Takashi Chiba, Asuka Fujii

### 【序】

ヨウ化メチル(CH<sub>3</sub>I)中のメチル基は sp<sup>3</sup> 混成軌道により立体的な構造を取るが、CH<sub>3</sub>I のメチル基とヨウ素原子の結合が切れると、孤立したメチル基は混成が sp<sup>2</sup> に変化して平面になる。直感的には、CH<sub>3</sub>I の C-I 結合長を増大させると、その長さに応じてメチル基はその混成を変化させ立体から平面に近づいた中間的な構造をとると考えられるが(図 1)、そのような中間構造は実験的に観測されていない。

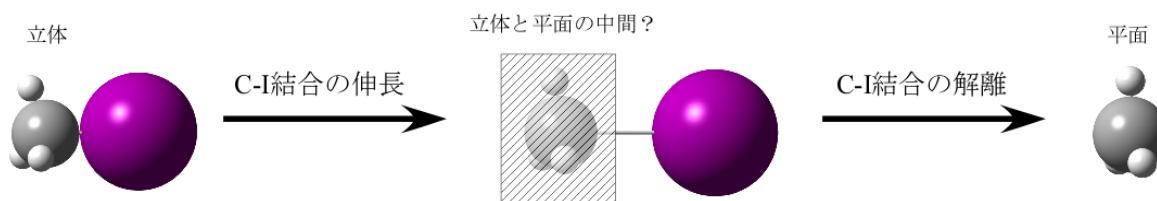


図 1 C-I 結合伸長に伴うメチル基の立体構造変化

このような中間的な構造は、CH<sub>3</sub>I 正イオン(CH<sub>3</sub>I<sup>+</sup>)の C-I 結合の伸長においても同様に存在すると考えられる。そこで、本研究では CH<sub>3</sub>I と様々な分子 X からなるカチオンのクラスター [CH<sub>3</sub>I-X]<sup>+</sup>を対象として赤外光解離分光実験を行い、C-I 結合の伸長に伴うメチル基の構造変化の観測を試みた。クラスター中の CH<sub>3</sub>I の構造は、X との分子間相互作用に応じて電子状態とともに変化するため、分子 X が異なれば CH<sub>3</sub>I の構造も異なる。とくに C-I 結合長は、CH<sub>3</sub>I における C-I 結合エネルギーが 231kJ/mol と小さいため<sup>1)</sup>、相互作用の影響を受けやすいと期待される。また、クラスター中のメチル基の CH 伸縮振動数を測定することで、メチル基の立体構造を推測することが可能である。平面になったメチル基の CH 伸縮振動数は、CH<sub>3</sub>I<sup>+</sup>の振動数よりも高いため、[CH<sub>3</sub>I-X]<sup>+</sup>の CH 伸縮振動数がこれらの値の中間の振動数であるならば、メチル基の構造が平面に近づいている可能性がある。また本研究では量子化学計算により各クラスターの赤外スペクトルのシミュレーションも行い、実験と比較した。

### 【実験と計算】

真空槽中のジェット噴流に対する放電によって生成したクラスター[CH<sub>3</sub>I-X]<sup>+</sup> (X=CO<sub>2</sub>, Ar, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>I)に対して、二段階四重極質量分析器と波長可変赤外レーザーを用いた赤外光解離分光法を適用した。実験ではクラスター[CH<sub>3</sub>ICH<sub>3</sub>-X]<sup>+</sup> (X=CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O)の存在も観測されたため、[CH<sub>3</sub>I-X]<sup>+</sup>の系と同様に赤外光解離分光法を適用した。量子化学計算は、[CH<sub>3</sub>I-X]<sup>+</sup>の系に対してUMP2/6-31+G(d,p), [CH<sub>3</sub>ICH<sub>3</sub>-X]<sup>+</sup>の系に対してMP2/6-31+G(d,p)レベルで行った。ただし、どちらの場合もヨウ素原子の基底関数にはDGDZVPを用いた。

【結果】

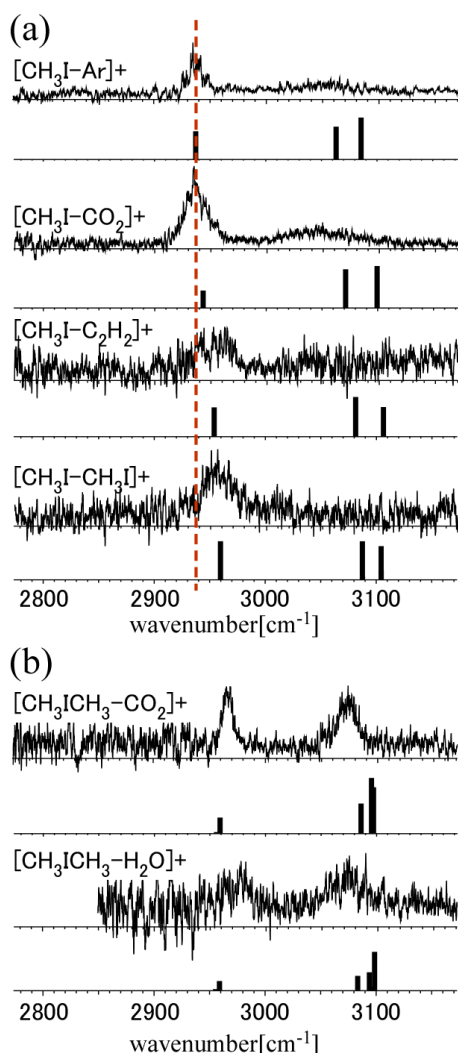


図 2 (a)  $[\text{CH}_3\text{I-X}]^+$  クラスタ (上から  $\text{X}=\text{Ar}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$ ) (b)  $[\text{CH}_3\text{ICH}_3\text{-X}]^+$  クラスタ (上から  $\text{X}=\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) の赤外光解離スペクトルと計算によって得られた赤外スペクトル。上段が実測、下段が計算。点線は  $\text{CH}_3\text{I}^+$  の sym 振動数を示す。

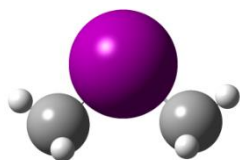


図 3 予想される  $\text{CH}_3\text{ICH}_3$  の構造

$[\text{CH}_3\text{I-X}]^+$  ( $\text{X}=\text{Ar}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$ )それぞれのCH伸縮振動領域における赤外光解離スペクトルと計算により得られた赤外スペクトルの比較を図 2 (a)に示す。まず、いずれの赤外光解離スペクトルにおいても、 $2900\sim 3000\text{cm}^{-1}$  に対称伸縮振動(sym)バンドが観測されたが、 $3000\sim 3100\text{cm}^{-1}$  の非対称伸縮(antisym)バンドは $[\text{CH}_3\text{I-C}_2\text{H}_2]^+$ , $[\text{CH}_3\text{I-CH}_3\text{I}]^+$ において観測されなかった。これは、ノイズに信号が隠れてしまったためだと考えられる。このため、sym バンドのみで比較を行った。 $\text{CH}_3\text{I}^+$ 単体の sym 振動数<sup>[2]</sup>を点線で図に示す。この振動数が  $\text{X}=\text{Ar}$ ,  $\text{CO}_2$  クラスタの sym 振動数とほぼ一致することから、これらのクラスタ中の  $\text{CH}_3\text{I}$  の構造は  $\text{CH}_3\text{I}^+$  とほぼ同じであると考えられる。一方、 $\text{X}=\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$  クラスタの sym 振動数はこれより高い。これは、これらのクラスタ中の  $\text{CH}_3\text{I}$  では  $\text{CH}_3\text{I}^+$  よりも C-I 結合が伸長しており、またメチル基も平面型に近い構造を取っていることを示唆する結果である。 $[\text{CH}_3\text{ICH}_3\text{-X}]^+$  ( $\text{X}=\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) クラスタについても同様の観測と解析を行った(図 2 (b))。このクラスタ中の  $\text{CH}_3\text{ICH}_3$  は図 3 の様な構造をしていると考えられる。この 2 つのクラスタにおいて、実験で得られた sym バンドは、 $[\text{CH}_3\text{I-X}]^+$  のどのクラスタの sym バンドよりもさらに高波数側に位置することがわかった。このことから、これらのクラスタ中の  $\text{CH}_3\text{ICH}_3$  部分では、 $[\text{CH}_3\text{I-X}]^+$  の系よりもさらに C-I 結合が伸長し、メチル基の傘がより平面型に近づいている可能性がある。しかしながら、 $[\text{CH}_3\text{ICH}_3\text{-X}]^+$  の系の sym バンドと antisym バンドの強度比が、 $[\text{CH}_3\text{I-X}]^+$  の場合と大きく異なることを考えると、これらの系を同列に扱えるかどうかについては慎重な議論が必要である

ことは疑いない。 $[\text{CH}_3\text{I-X}]^+$  および  $[\text{CH}_3\text{ICH}_3\text{-X}]^+$  の系のそれぞれのクラスタについて計算された赤外スペクトルは実測のスペクトルをある程度は再現したが、どちらの系においても sym と antisym バンドの間の強度比あるいはクラスタ間のバンドシフトの傾向について実測との一致に難があり、計算レベルおよび基底関数の選択にはまだ改善の余地がある。

[1] 日本化学会編 化学便覧 基礎編 改訂 5 版 (2004)

[2] X.Xing et al. *J. Chem. Phys.*, **128**, 104306 (2008)