

(広島大院・理<sup>1</sup>, 東大院・総合<sup>2</sup>) ○土井 啓右<sup>1</sup>, 井口 佳哉<sup>1</sup>,中西 隆造<sup>2</sup>, 永田 敬<sup>2</sup>, 江幡 孝之<sup>1</sup>**【序】**

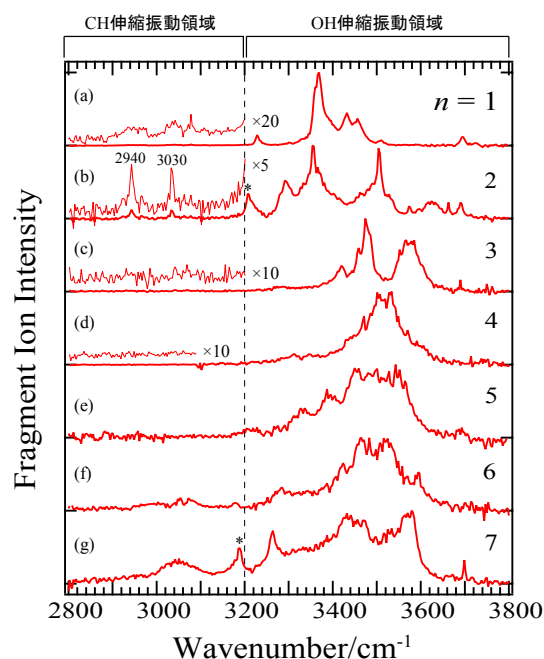
ハロゲン負イオンとハロゲン化メチル ( $X^- + CH_3Y \rightarrow XCH_3 + Y^-$ ) の反応は、有機化学においてよく知られている反応の一つである。この反応でプロトン性極性溶媒を用いると、X<sup>-</sup>のまわりを溶媒が強い水素結合によって囲んでしまい、反応の進行を阻害すると言われている。我々は、この溶媒和した構造を分子レベルで調べることににより、反応が阻害されるメカニズムを明らかにすることを目標とした。本研究では、ハロゲン負イオンとハロゲン化メチルに水分子が少数溶媒和したイオン-分子クラスター  $I(CH_3I)(H_2O)_n$  ( $n = 1-7$ ) を生成し、赤外光解離分光法によるCHおよびOH伸縮振動領域の赤外スペクトルと量子化学計算を用いて反応物の溶媒和構造を決定した。

**【実験】**

実験は飛行時間型質量分析計を用いて行った。0.5% CH<sub>3</sub>I / Arの混合ガスを水の入ったリザーバを通し、パルスノズルにより真空チャンバーに導入し、電子衝撃によりイオン化した。生成したクラスターイオンは加速電極によって加速され、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ゲートにより取り出し、この親イオンに赤外レーザー(2800 - 3800 cm<sup>-1</sup>)を照射することで、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、GAUSSIAN09を用いて、 $I(CH_3I)(H_2O)_n$ の構造最適化および振動解析の計算を行った。(MP2/ECP/aug-cc-pVDZ+diff)<sup>1</sup>

**【結果と考察】**

図1に、 $I(CH_3I)(H_2O)_n$  ( $n = 1-7$ )の赤外光解離スペクトルを示す。3200 cm<sup>-1</sup>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。 $n = 2$ で2940と3030 cm<sup>-1</sup>付近に明瞭に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。この結果は、クラスター中のCH<sub>3</sub>Iに対する分子間相互作用が、 $n = 3$ から大きく変化していることを示唆している。また、3200 cm<sup>-1</sup>付近のバンド(\*で印した)はH<sub>2</sub>Oの変角振動の2倍音と帰属され、それよりも高波数側のバンドは、OH伸縮振動と帰属でき水和構造の情報を含む。このOH伸縮振動領域のスペクトルは、 $I(H_2O)_n$ クラスター<sup>2,3</sup>の赤外スペクトルに非常に類似している。これにより、本クラスターにおいてCH<sub>3</sub>Iは $I(H_2O)_n$ の水和構造にほとんど影響を与えないことがわかる。そこで、 $I(H_2O)_n$ クラスターの構造をもとに、 $I(CH_3I)(H_2O)_n$ の安定構造と赤外スペクトルについて量子化学計算を行った結果を図2と図3に示す。

図1  $I(CH_3I)(H_2O)_n$  ( $n = 1-7$ )の赤外光解離スペクトル

$n = 1$ は、水分子がIとCH<sub>3</sub>Iの側面から付着した2種類の構造(1A,1B)がほぼ同じエネルギーで得られた。これらの構造の理論スペクトルは実測のスペクトル(図1(a))をよく再現していることから、実験で得られたクラスターにはこの2種類の異性体が存在することが考えられる。

$n = 2$ では、Iと水分子2個が三角形の水和構造を作り、その三角形の上にCH<sub>3</sub>Iが乗った構造(2A)と、三角形の各頂点にメチル基のHを向けた構造(2B)の2種類が得られた。実測のスペクトル(図1(b))は、この2種類の異性体の赤外スペクトルの和として再現することができる。従って、実験で得られたクラスターには、この2種類の異性体が共存することがわかる。 $n = 1$ および2の構造のいずれの構造においてもIとH<sub>2</sub>Oが形成する水和構造はほぼ同一であり、CH<sub>3</sub>Iの配向だけが異なる。図2からわかるように $n = 1, 2$ で、Iは[ $\cdot\cdot\text{CH}_3\cdot\cdot$ ]反応中間体の直線構造から外れている。しかし、いずれのCH<sub>3</sub>もIと直接分子間結合を形成しているため、水和構造がCH<sub>3</sub>IとIの反応を大きく阻害しているとは言えない。

それに対し $n = 3$ では、クラスターの中におけるCH<sub>3</sub>IとIの相対位置に大きな違いが見られる。計算ではIと水分子3個が四面体構造のI-(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>を形成し、その四面体の側面の各頂点にメチル基のHを向けてCH<sub>3</sub>Iが溶媒和した構造(3A)に加え、四面体の底面にCH<sub>3</sub>Iが溶媒和した構造(3B)が得られた。この構造(3B)では、CH<sub>3</sub>IとIの間の直接の分子間結合を水和構造が完全に遮蔽している。これらの理論赤外スペクトルの和スペクトルを考えると、実測のスペクトルを良く再現している。このことから、水分子が3個になると水和構造がCH<sub>3</sub>IとIの間の反応を阻害し始めることがわかる。

$n = 4$ では、実験と理論の比較がまだ完全にできていないものの、少なくとも水分子がCH<sub>3</sub>IとIの間に入り込み、完全にIを遮蔽している構造が最安定となった。

以上をまとめると、反応物に水分子がわずか3個溶媒和するだけで[ $\cdot\cdot\text{CH}_3\cdot\cdot$ ]反応中間体の形成を妨害するような構造を取り始め、4個になると完全にIとCH<sub>3</sub>Iが水和構造により分離された構造が安定になることがわかった。

## 【Reference】

- [1] Han Myoung Lee and Kwang S. Kim, *J. Chem. Phys.*, **114**, 4461 (2001)  
 [2] P. Ayotte *et al.* *J.Phys.Chem.A*, **103**, 443 (1999)  
 [3] P. Ayotte *et al.* *J.Phys.Chem.A*, **102**, 3067 (1998)

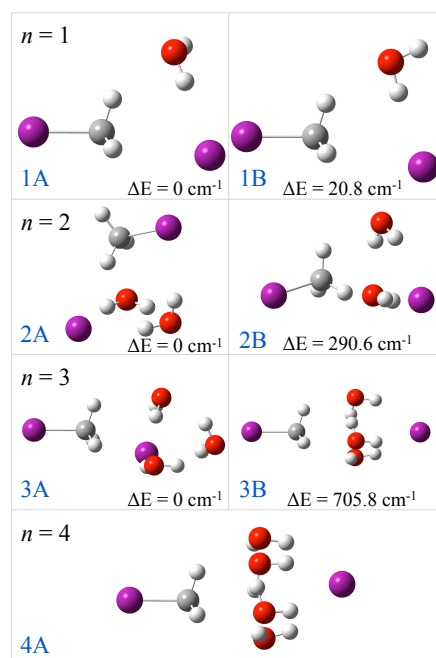


図2 I(CH<sub>3</sub>I)(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> ( $n = 1-4$ )の最適化構造

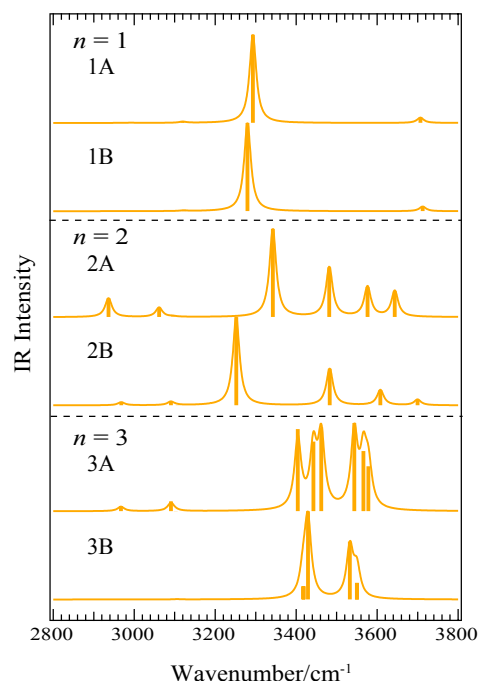


図3 I(CH<sub>3</sub>I)(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> ( $n = 1-3$ )の理論赤外スペクトル