

1P017 Br⁻(CH₃Br)錯体に及ぼす水分子溶媒和効果の研究

(広島大院・理) 梅野 英二郎, 井口 佳哉, 土井 啓右, 江幡 孝之

【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、気相両方でその反応速度定数が測定されている¹. 溶液中の研究によると、プロトン性極性溶媒中での本反応は活性化エネルギーの上昇により速度定数が低下するということが知られている². 我々の目標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である. 我々はこの問題に対してこれまでに赤外光解離分光法と量子化学計算を用いて I(CH₃I)(H₂O)_n (n = 0-4)の構造を決定し、(I + CH₃I)の S_N2 反応を H₂O 分子がどのようにして阻害するのかを考察してきた. 本研究では、Br⁻(CH₃Br)について同様の実験を行うことによりハロゲンの種類の違いが H₂O 分子による溶媒効果にどのような影響を及ぼしているのかを考察した.

【実験】パルスノズルにより 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た. 生成した分子クラスター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 Br⁻(CH₃Br)(H₂O)_n のみを取り出した. この親イオンに波長可変の IR レーザー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

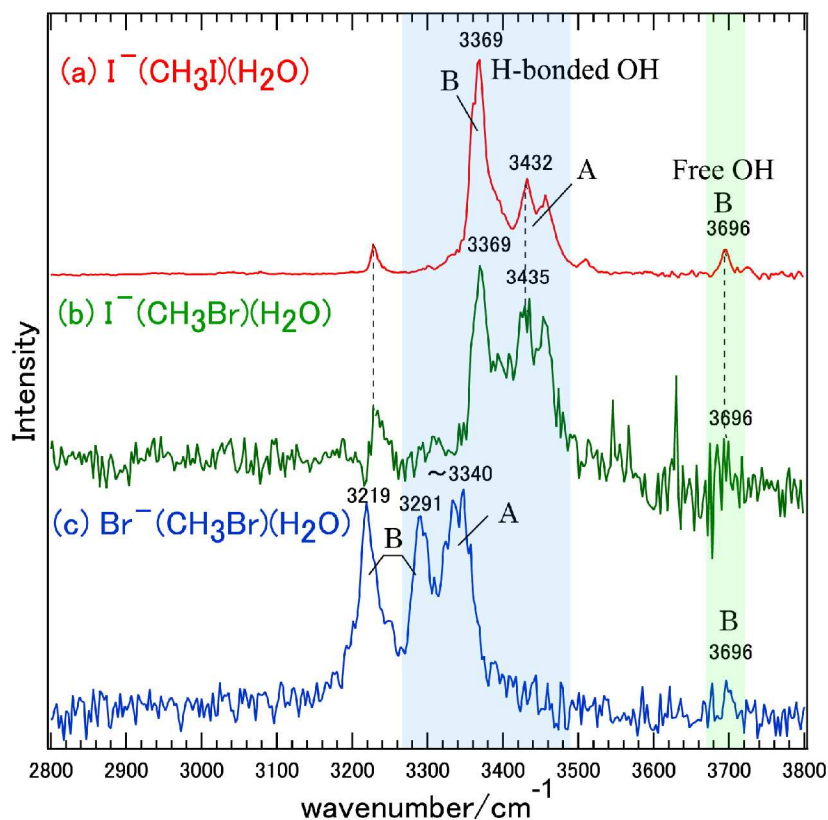


図 1. (a) I⁻(CH₃I)(H₂O)(赤), (b) I⁻(CH₃Br)(H₂O)(緑), (c) Br⁻(CH₃Br)(H₂O)(青) の赤外光解離スペクトル

クトロンで質量分析して検出した。検出したフラグメントイオンの収量を IR レーザー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、サンプルガスに極微量の $\text{CH}_3\text{I} (<0.01\%)$ を混入させ、 $\text{I}(\text{CH}_3\text{Br})(\text{H}_2\text{O})_n$ の赤外光解離スペクトルもあわせて測定した。量子化学計算により $\text{Br}^-(\text{CH}_3\text{Br})(\text{H}_2\text{O})_n$ の構造最適化および振動解析を行い、得られた理論赤外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】 図 1 に(a) $\text{I}(\text{CH}_3\text{I})(\text{H}_2\text{O})$, (b) $\text{I}(\text{CH}_3\text{Br})(\text{H}_2\text{O})$, (c) $\text{Br}^-(\text{CH}_3\text{Br})(\text{H}_2\text{O})$ の赤外光解離スペクトルを示す。まず過去の研究で $\text{I}(\text{CH}_3\text{I})(\text{H}_2\text{O})$ には安定な異性体が 2 種類存在することが分かっており(図 2), 赤外スペクトル中 3369 cm^{-1} と 3696 cm^{-1} のバンドは異性体 B に、 3432 cm^{-1} は異性体 A に帰属される。 $\text{I}(\text{CH}_3\text{Br})(\text{H}_2\text{O})$ の赤外スペクトルを見ると、 $\text{I}(\text{CH}_3\text{I})(\text{H}_2\text{O})$ とほぼ同じ位置にバンドを示しており、その水和構造は $\text{I}(\text{CH}_3\text{I})(\text{H}_2\text{O})$ と $\text{I}(\text{CH}_3\text{Br})(\text{H}_2\text{O})$ でほとんど変化がなく、ハロゲン化メチルの種類には依存しないことがわかる。それに対し $\text{Br}^-(\text{CH}_3\text{Br})(\text{H}_2\text{O})$ ではバンドが全体に 200 cm^{-1} 程度レッドシフトしており、Br を含むクラスター中での H_2O との相互作用は I を含むクラスターに比べ強くなっていることを示している。 3219 cm^{-1} と 3291 cm^{-1} のバンドは異性体 B に由来すると考えられ、Br に水素結合した OH 伸縮振動がレッドシフトすることによって、 H_2O の変角振動の二倍音との Fermi 共鳴の寄与が大きくなり、その結果 2 本の強いバンドを与えることと解釈した。また $\sim 3340\text{ cm}^{-1}$ のバンドは異性体 A に対応すると考えられる。この異性体 A の B に対する相対強度が $\text{Br}^-(\text{CH}_3\text{Br})(\text{H}_2\text{O})$ では増大していることから、ハロゲン化物イオンを I から Br に代えることでイオン半径が小さくなるために異性体 A の構造を取り易くなっていると考えられる。以上のことから分子クラスターイオン $\text{X}(\text{CH}_3\text{X})(\text{H}_2\text{O})_n$ におけるハロゲンの種類はクラスターの構造異性体の存在比に大きく関わっているといえる。今後は $\text{Br}^-(\text{CH}_3\text{Br})$ 及び $\text{I}(\text{CH}_3\text{Br})$ に対して複数の H_2O を溶媒和させたクラスターの構造を決定し、既に $\text{I}(\text{CH}_3\text{I})(\text{H}_2\text{O})_n (n = 0-4)$ で決定した構造と比較することで $\text{Br}^-(\text{CH}_3\text{Br})$ 錯体特有の水の溶媒効果を調査していく予定である。

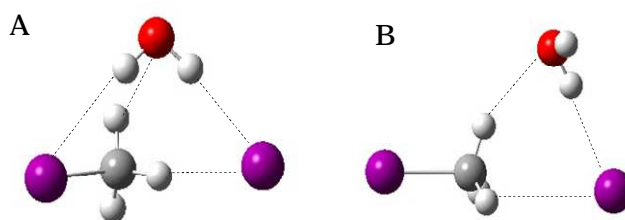


図 2. $\text{I}(\text{CH}_3\text{I})(\text{H}_2\text{O})$ の安定構造
(MP2/ECP/aug-cc-pVDZ+diff)

【参考文献】

¹ Mikosch, J.; Trippel, S.; Eichhorn, C.; R. Otto, Lourderaj, U.; Zhang, J.X.; Hase, W. L.; Weidemüller, M.; Wester, R. *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.