

(広島大院・理¹, 東大院・総合²) ○土井 啓右¹, 井口 佳哉¹,
中西 隆造², 永田 敬², 江幡 孝之¹

【序】ハロゲン負イオンとハロゲン化メチルの反応 ($X^- + CH_3Y \rightarrow XCH_3 + Y^-$) は, S_N2 反応の代表的な例の一つである. この反応でプロトン性極性溶媒を用いると X⁻のまわりを溶媒が強い水素結合によって囲み, 反応の進行を阻害すると言われている. 本研究では, 水溶液中における (I⁻ + CH₃I) S_N2 反応に関連する系として I(CH₃I)(H₂O)_n クラスターの構造を赤外光解離分光法および量子化学計算により明らかにし, I⁻と CH₃I の相対位置が水分子数の増加に対し, どのように変化するかを調べた. また反応系 [I(H₂O)_n + CH₃I], イオン-分子クラスター I(CH₃I)(H₂O)_n, 遷移状態 [I⋯CH₃⋯I]⁻(H₂O)_n の間の相対エネルギーの水分子数依存性を求めた. これらの情報から, (I⁻ + CH₃I) 反応の反応性におよぼす水分子の溶媒効果を考察する. さらに, メタノール分子を溶媒和させた I(CH₃I)(CH₃OH)_m (m = 1,2) クラスターについても観測した.

【実験】実験は飛行時間型質量分析計を用いて行った. 0.5% CH₃I / Ar の混合ガスを水またはメタノール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た. 電子衝撃によりイオン化し, 生成したクラスター負イオンを加速電極で加速した. 目的のサイズのイオンのみを親イオンとしてマスゲートより取り出し, この親イオンに赤外レーザー (2600–3800 cm⁻¹) 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をリフレクトロンにより再度質量分析し, MCP で検出した. 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, I(CH₃I)(H₂O)_n および I(CH₃I)(CH₃OH)_m の構造最適化および振動数解析を量子化学計算 (MP2/ECP/aug-cc-pVDZ+diff¹) で行った.

【結果と考察】

1. I(CH₃I)(H₂O)_n (n = 1–4)

(a) IRPD スペクトル

図 1 に, I(CH₃I)(H₂O)_n (n = 1–4) の赤外光解離スペクトル (赤線) を示す. 比較のために, Johnson らが測定した I(H₂O)_n Ar₃ の赤外光解離スペクトル^{2,3,4} (青線) も示す. 3100 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 = 2 で 2943 と 3033 cm⁻¹ 付近に明瞭に CH 伸縮振動バンドが現れている. それに対して n = 3 以上になると, CH 伸縮振動領域のバンドがほとんど観測されなくなる. また, OH 伸縮振動領域 (3200–3800 cm⁻¹) のスペクトルは, I(H₂O)_n Ar₃ と同じ領域に吸収を示している. このことから, 本クラスターにおいて CH₃I

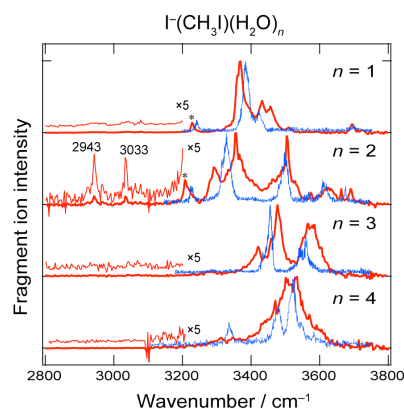


図 1 I(CH₃I)(H₂O)_n (n = 1–4) の IRPD スペクトル

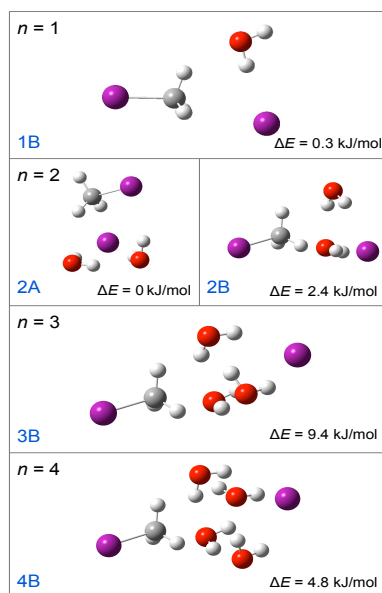


図 2 I(CH₃I)(H₂O)_n (n = 1–4) の最適化構造

は $\Gamma(\text{H}_2\text{O})_n$ の水和構造にあまり影響を与えないことがわかる。そこで、 $\Gamma(\text{H}_2\text{O})_n$ の最安定構造をもとに、 $\Gamma(\text{CH}_3\text{I})(\text{H}_2\text{O})_n$ の安定構造と振動数の計算を行った。計算と IRPD スペクトルの結果から決定した $\Gamma(\text{CH}_3\text{I})(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 1-4$) の主要な構造を図 2 に示す。 $n = 2$ では、ほぼ同程度のエネルギーに 2 種類の構造が得られた。また $n = 1, 2$ では CH_3I と Γ が直接結合しているのに対し、 $n = 3, 4$ では Γ に対し偏って形成された水和構造の外側に CH_3I が結合しており、 Γ が CH_3 基から遠ざけられた構造になっている。この構造からも、水分子がわずか数個で $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応を大きく阻害することが予想される。

(b) $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応への水和効果

水数分子による反応阻害の現象は、反応系と遷移状態のエネルギー関係からも予想される。図 3 に反応系 $[\Gamma(\text{H}_2\text{O})_n + \text{CH}_3\text{I}]$ 、イオン-分子クラスター $\Gamma(\text{CH}_3\text{I})(\text{H}_2\text{O})_n$ 、遷移状態 $[\cdots\text{CH}_3\cdots\Gamma](\text{H}_2\text{O})_n$ のエネルギー準位を示す。 $n = 0$ では、遷移状態 $[\cdots\text{CH}_3\cdots\Gamma]$ のエネルギーは反応系 $[\Gamma + \text{CH}_3\text{I}]$ よりも 59.0 kJ/mol 小さく、障壁が生じない。そこに水分子が 1 つ加わると、 Γ は 111.4 kJ/mol 安定化するのに対し、その遷移状態は (55.0 kJ/mol) しか安定とならない。結果 $n = 1$ では反応系と遷移状態がほぼ同じのエネルギーになる。 $n = 2$ では、遷移状態のエネルギーが反応系よりも 15.8 kJ/mol 大きくなる。また $n = 3$ では、活性化エネルギーが 28.2 kJ/mol となり、 $n = 2$ の活性化エネルギーよりも大きくなる。このエネルギー関係からも水は数分子で反応を大きく阻害すると考えられる。

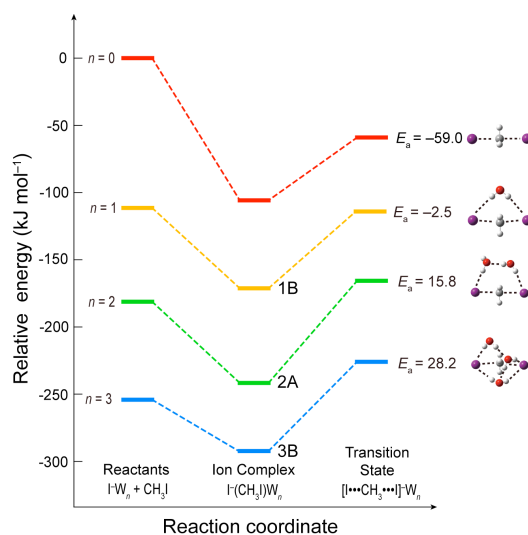


図 3 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応のポテンシャルエネルギー曲面

2. $\Gamma(\text{CH}_3\text{I})(\text{CH}_3\text{OH})_m$ ($m = 1, 2$)

(a) IRPD スペクトル

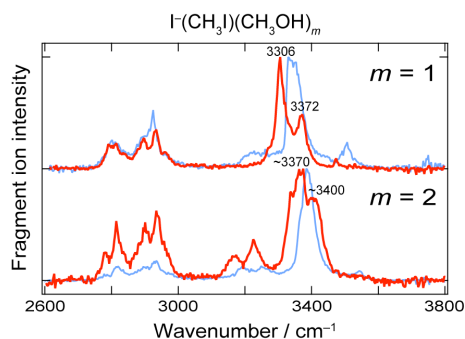


図 4 $\Gamma(\text{CH}_3\text{I})(\text{CH}_3\text{OH})_m$ ($m = 1, 2$) の IRPD スペクトル

図 4 に $\Gamma(\text{CH}_3\text{I})(\text{CH}_3\text{OH})_m$ ($m = 1, 2$) の IRPD スペクトル ($2600-3800 \text{ cm}^{-1}$) を示す。赤い線は $\Gamma(\text{CH}_3\text{I})(\text{CH}_3\text{OH})_m$ のスペクトル、青い線は $\Gamma(\text{CH}_3\text{OH})_m$ のスペクトルをそれぞれ示している。 $\Gamma(\text{CH}_3\text{I})(\text{CH}_3\text{OH})_m$ の OH 伸縮振動領域 ($3200-3800 \text{ cm}^{-1}$) に、 $m = 1$ では 3306 と 3372 cm^{-1} に 2 本のバンドが現れる。これらのバンドは Γ に水素結合した OH 伸縮振動のバンドと帰属できるが、バンドが 2 本現れていることから、異性体の存在が考えられる。 $m = 2$ でも同様に、 ~ 3370 と $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ のバンドはイオンに水素結合した OH 伸縮振動と帰属することができる。これらの構造についても現在量子化学計算により検討中である。

【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)
- [4] J. Mathias Weber *et al.* *J. Chem. Phys.*, **114**, 2698 (2001)