

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 15 日現在

機関番号：24506

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26620015

研究課題名(和文) 気相グリニャール試薬の生成とその構造・反応性の解明

研究課題名(英文) Formation, structure, and reactivity of Grignard reagent in gas-phase

研究代表者

本間 健二 (Honma, Kenji)

兵庫県立大学・物質理学研究科・教授

研究者番号：30150288

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、有機合成化学にとって無くてはならない反応のひとつであるグリニャール反応・グリニャール試薬の実体・反応機構を物理化学的な手段で解明することを目的とした。グリニャール試薬に対応する金属原子-有機分子-溶媒分子からなる気相クラスターを生成し、その性質をレーザー分光法によって研究する計画であった。レーザー蒸発法により気相Mg原子を生成し、キャリアーガス中にヨウ化メチルおよびジエチルエーテルをまぜ、断熱膨張-冷却によりクラスターを生成した。しかし、三種の原子・分子からなるクラスターは観測されなかった。金属原子の濃度が低く、真空紫外レーザーイオン化では感度不足と考えられた。

研究成果の概要(英文)：The Grignard reaction is one of important reactions for organic synthesis. In this research project, we planned to generate a gas-phase "Grignard reagent" by co-expansion of the Mg atom and organic compounds, CH₃I and diethylether(DEE), through a supersonic nozzle. Mixed clusters formed were ionized by a vacuum ultraviolet(VUV) laser and analyzed by a TOF mass spectrometer. Various conditions were surveyed and long sequences of mixed clusters of CH₃I and DEE, however no mixed clusters containing Mg atoms. One limitation of our experiment is the sensitivity for metal atoms. The absolute concentration of the Mg atoms formed by the laser vaporization may be too low for the VUV-single photon ionization.

研究分野：反応物理化学

キーワード：グリニャール試薬 金属含有クラスター

1. 研究開始当初の背景

グリニャール反応は、カルボニル化合物から容易にアルコールなどを合成する反応として、非常に広く用いられている。試薬の調整も容易で、有機合成化学にとって欠くことのできない反応である。その反応機構については、NMR や X 線回折など物理化学的な手段も含めて広く研究されている。また、理論計算による研究も広く行われており、最近の研究ではグリニャール試薬が二量体として反応していることが示唆されている (T. Mori and S. Kato, *J. Phys. Chem. A* 2009, **113**, 6158)。しかし、グリニャール試薬自体を単離し分光学的に観測した例はまだない。

これまで申請者らは、レーザー蒸発法により気相金属原子を生成し、その反応性、簡単な分子との錯体生成、その錯体の構造・電子状態の解明などを研究してきた。それらの経験を生かして、金属原子を含む実在の反応系を対象として研究を行いたいと考え、その手始めとしてグリニャール試薬・反応を取り上げることを計画した。

グリニャール試薬は $R-MgX$ と書かれるが、単純な化学種ではなく、コアとなる「試薬」に溶媒分子が配位した「クラスター」であると考えられる。しかも試薬本体は二量体として存在している可能性もある。もし、溶媒和したグリニャール試薬、単量体及び二量体を気相中に単離することができれば、クラスターの可視・紫外あるいは赤外分光法を用いて、その構造に関する詳細な情報が得られる。

2. 研究の目的

グリニャール試薬およびそれを用いたグリニャール反応は、100年以上の歴史を持ち、有機合成化学にとってなくてはならない重要な反応の一つである。本研究は、このグリニャール試薬の実態、グリニャール反応の反応機構を、分子分光・反応動力学など物理化学的手段で解明することを最終目標と

する。 $R-MgX$ と表されるグリニャール試薬の実態については、「単量体なのか二量体なのか」、「もし二量体ならばどのような二量体なのか」、「溶媒はどのような役割を果たしているのか」などまだ議論が多い。本研究では、まず候補となる化学種・クラスターを気相中に生成し、その中から反応性の高い化学種について、分光学的な手法を駆使してその組成・構造を決定するし、更に、それらについて反応動力学的な手法により反応機構の解明を行う目標であった。

3. 研究の方法

①気相グリニャール試薬の生成：

分子線レーザー光イオン化飛行時間型質量分析計のビーム源に改良を加え、レーザー蒸発超音速膨張法によって、グリニャール試薬の候補となるクラスターの生成・検出を試みた。溶液中でグリニャール試薬が生成する反応機構として、 Mg と RX 間の電子移動 ($R-X^- + Mg^+$) を含む多段階の反応機構が提案されている。また、 Mg 表面上の反応が寄与していることも指摘されている。このような溶液中のグリニャール試薬生成過程を、気相反応でたどることは難しいと考えられるので、本研究では以下のような方法で、気相グリニャール試薬を生成する計画をたてた。金属としてはマグネシウム(Mg)、有機分子としてはヨウ化メチル(CH_3I)、溶媒としてはジエチルエーテル(DEE)を用いる。

(1)レーザー蒸発法によって生成できる Mg はカチオン・電子励起状態を多く含むため、最終的には $R-X$ 結合へ Mg が挿入反応を起こし、 $R-MgX$ を生成することが期待できる。

(2)溶媒分子 (DEE) による安定化が重要であることも指摘されている。溶媒分子を混入できるビーム源を作成する。

(3)金属-有機分子-溶媒の三種の化学種の混合クラスターを生成するために、ピックアップ型のビーム源も試みる。

②生成した化学種の検出：

生成した化学種は、真空紫外1光子イオン化—飛行時間型質量分析法で、組成を決定する。グリニャール試薬の成分として計画した Mg 、 CH_3I 、 DEE はすべて YAG レーザーの第3高調波 (355nm) の3倍波 (118nm) で1光子イオン化できる。1光子イオン化は余剰エネルギーも少なく、フラグメンテーションがほとんど起こらないため、組成を正確に決めることができる。クラスターは、一般的にはイオン化エネルギーが低くなるため、同様の方法でイオン化観測が可能である。

また、必要によって、 Mg の吸収線近傍の波長を用いて共鳴2光子イオン化も行うことができる ($\text{Mg}(^1\text{P}^1\text{S})$, 285.2nm)。このイオン化過程では、イオン化波長が化学種・クラスターによって異なるため、より選択的なイオン化・高感度イオン化が可能である。

4. 研究成果

①クラスター生成条件の検討

レーザー蒸発により Mg 原子を生成し、キャリアーガスとして He を用い、 CH_3I 、 DEE 蒸気をキャリアーガスに混ぜ、超音速膨張してクラスター生成を行った。イオン化は YAG レーザーの第3高調波(355nm)をXeセルで3倍波に変換し、118nm 光を発生させて利用した。

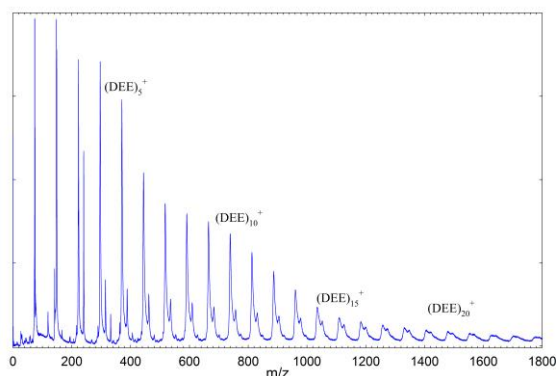


図1 ジエチルエーテル/ He の超音速膨張によって生成するクラスターの質量スペクトル

図1に示したものは DEE/He 混合気体を超音速膨張して得られたクラスターの質量スペクトルである。図に示した質量範囲で 24

個の DEE 分子からなるクラスターまで生成している。同じような実験条件で CH_3I の蒸気を加えて得られたスペクトルが図2である。

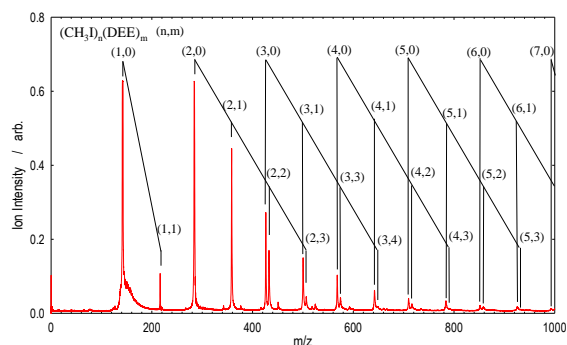


図2 ジエチルエーテル/ $\text{CH}_3\text{I}/\text{He}$ 混合気体の超音速膨張によって生成したクラスターの質量スペクトル

図中に示したように1個~7個の CH_3I に1個~3個の DEE が付着したクラスターが生成している。 DEE の数が少ないのは、混合気体中の DEE の濃度が CH_3I に比べてはるかに低かったからである。

混合気体を用いると、 CH_3I および DEE の濃度を独立に調節することが難しい。この条件を解決して、さらに金属がまず溶媒和して有機分子がそれに参加するという条件をクラスター生成過程で再現できることを目指してピックアップ型のノズルを導入してクラスター生成を観測した。ピックアップ型ノズルでは、 DEE/He をノズルから超音速膨張し、その膨張領域に CH_3I の蒸気を第2のノズルを通して微量混入する。

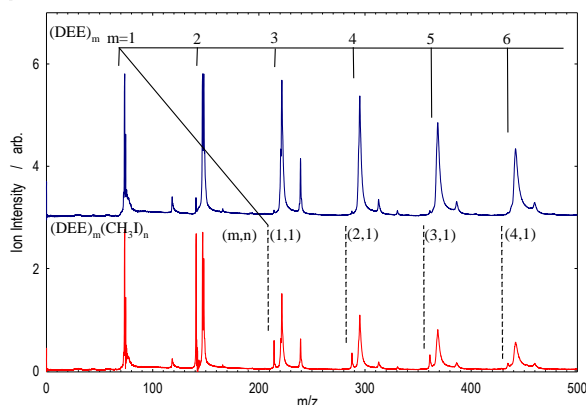


図3 ジエチルエーテル/ He の超音速膨張領域に CH_3I を混入して生成したクラスターの質量スペクトル

図3にその結果得られたクラスターの質量スペクトルを示す。上のスペクトルは DEE/He のみの時のもので、CH₃I を混ぜたときのもを下に示してある。このスペクトルでは DEE クラスタ (図1と同様に20個程度の大きさまで生成している) に CH₃I が1個付着したクラスターが観測された。両方のスペクトルで DEE クラスタの強度を比較すると、DEE クラスタは CH₃I との衝突で強度が減少し、その代わりに混合クラスターが生成している様子が明らかになった。

②金属原子とのクラスター生成

CH₃I、DEE など蒸気圧のある有機分子のクラスターと金属原子とのクラスター生成を観測した。

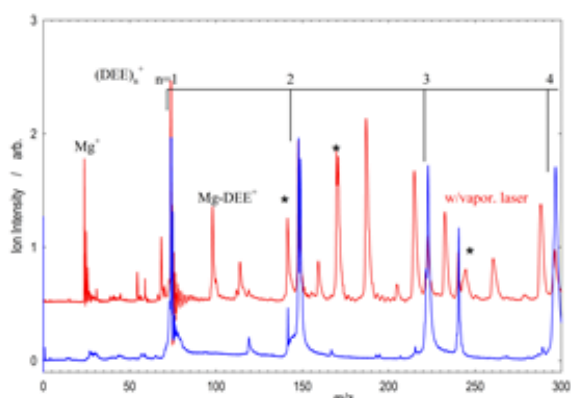


図4 DEE/Heの超音速膨張領域でMgロッドをレーザー蒸発して得られたクラスターの質量スペクトル

図4はキャリアガスとしてDEE/Heを用いて、ノズル直後にMgロッドを置き、YAGレーザーの第4高調波(266nm)を集光してレーザー蒸発を行い、得られた質量スペクトルである。蒸発レーザーのない条件で得られた質量スペクトル(下の青線)は、図1のスペクトルと基本的には同一である。蒸発レーザーが入射されMg金属が生成すると、MgイオンとMgとDEEとの間のクラスターによるピーク(*で示した)が観測される。更に、同定が難しいピークもいくつか現れる。これは、(A)266nm光によってDEEが光分解し、引き続き反応による生成物イオン(B)Mg金属原子-DEEクラスター内部の反応生成物イ

オンの可能性があるが、今のところ区別することはできていない。

更にMgとCH₃Iの間の混合クラスターは生成が確認できなかった。

③Mg原子の遷移を用いるREMPI

Mgと有機分子の小さなクラスタ(Mg₁-DEE₁など)はMg原子遷移の近くに吸収帯を持つ可能性があり、それが観測されるならば、検出感度は飛躍的に高まるため、波長可変色素レーザーを用いて、Mg(¹P-¹S)遷移(285.2nm)近傍を観測した。残念ながら、期待したような遷移は見つからなかった。

④今後の課題

本研究期間に以下のような課題が明らかになってきた。

(1)金属原子とCH₃Iとのクラスター、特にC-I結合に挿入した「グリニャール試薬」を生成するためには、金属原子とCH₃Iのより長い時間の相互作用が必要で、「反応セル型のノズル」が有力な候補だと考えられる。また、レーザー蒸発で大量に存在するMgカチオンよりもアニオンが有効であるという報告もあり、その検討も必要である。

(2)金属原子を含むクラスターは濃度が低く、より感度の良い検出法が必要である。REMPI法は感度はよいが、共鳴波長が不明で適用が難しい。変換効率の良い真空紫外レーザーなどが必要であろう。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 件)

- ① “Reaction dynamics of Al + CO₂ → AlO + CO studied by a crossed-beam velocity map imaging technique” Kenji Honma and Daiki Hirata, *J. Chem. Phys.* **146**, 013903(6 pages) (2017). DOI

10.1063/1.4974943 査読有

- ② “Excited state reaction dynamics of $\text{Ti}(a^5F_1) + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO}(A^3\Phi, B^3\Pi, C^3\Delta) + \text{O}$ studied by a crossed-beam velocity map imaging technique”, Kenji Honma and Yuhki Tanaka, *J. Chem. Phys.* **142**, 154307 (7 pages) (2015). DOI 10.1063/1.4918636 査読有
- ③ “Reaction dynamics of $\text{Al} + \text{O}_2 \rightarrow \text{AlO} + \text{O}$ studied by a crossed-beam velocity map imaging technique: Vib-rotational state selected angular-kinetic energy distribution”, Kenji Honma, Kazuki Miyashita, and Yoshiteru Matsumoto, *J. Chem. Phys.* **140**, 214304(8 pages) (2014). DOI 10.1063/1.4879616 査読有
- ④ “Dynamics of oxygen Rydberg atom generation following O 1s inner-shell excitation of H_2O ”, Tatsuo Gejo, Takeshi Ikegami, Kenji Honma, Osamu Takahashi, Eiji Shigemasa, Y. Hikosaka, and Yusuke Tamenori, *J. Chem. Phys.* **140**, 214310(7 pages) (2014). DOI 10.1063/1.4880557 査読有

[学会発表] (計 件)

- ① Kenji Honma, 講演題目“Dynamics of oxidation reactions of Al atom studied by a crossed-beam time-sliced velocity map imaging technique”, Stereodynamics 2016, Taipei, Taiwan (2016年11月10日)
- ② Kenji Honma, 講演題目“Spectroscopy of isolated ions in a RF ion-trap”, Pacificchem 2015, Honolulu, U. S. A. (2015年12月20日)
- ③ 本間健二, 講演題目”RF イオントラップに単離されたイオンの分光観測”, 第9回分子科学討論会, 東京工業大学, 東京都目黒区(2015年9月18日)
- ④ Kenji Honma, 講演題目”Laser-induced

fluorescence study of isolated ions in a RF ion-trap”, 26th International Symposium on Molecular Beams, Segovia, Spain (2015年6月30日)

[図書] (計 0件)

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

本間 健二 (HONMA KENJI)
兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・教授
研究者番号：30150288

(2) 研究分担者

松本 剛昭 (MATSUMOTO YOSHITERU)
静岡大学・理学部・准教授
研究者番号：30360051