

求核置換反応“中間体”の形成と構造のサイズ依存性

(東北大院・理) ○長谷川 勇人, 水瀬 賢太, 藤井 朱鳥, 三上 直彦

【序】ベンゼンカチオンと極性分子からなるクラスターイオン($[\text{C}_6\text{H}_6\text{-L}_n]^+$, $\text{L} = \text{H}_2\text{O}, \text{CH}_3\text{OH}, \dots$)は、反応性の高いラジカルイオンと極性溶媒や極性官能基の間に働く分子間相互作用のモデル系である。そのクラスター構造を解明することによって、例えば芳香族イオン中間体を經由する有機素反応や、酸化された芳香環の関与する生体反応について、分子レベルでの知見を得ることが出来ると期待される。また、このような $[\text{C}_6\text{H}_6\text{-L}_n]^+$ 系において、極性分子としてアンモニアを用いた場合、C-N 間に σ 結合を持つ“cyclohexadienyl”型のクラスター生成がするとの予測が Tachikawa の *ab initio* MD 計算によってなされた¹。このような“cyclohexadienyl”型クラスターは芳香族求核置換反応の中間体とみなすことができ、結合を形成するほどの強い分子間相互作用に加えて、その詳細な構造や反応性に興味を持たれる。そこで本研究では、 $[\text{C}_6\text{H}_6(\text{NH}_3)_{1-7}]^+$ の赤外・可視分光を行い、求核置換反応“中間体”とその“溶媒和”構造を実験的に調べることを目的とした。

【実験】本研究では、光イオン化で生じたベンゼンカチオンとアンモニア分子の衝突によって $[\text{C}_6\text{H}_6(\text{NH}_3)_{1-7}]^+$ を生成させた。クラスターイオンに対し、二段階四重極質量分析器と赤外・可視波長可変光源を用いた光解離分光法を適用し、それぞれのクラスターサイズ（分子数）における赤外・可視スペクトルを測定した。

【結果と考察】得られた赤外スペクトルを図 1 に示す。スペクトルの構造はアンモニア分子数 5 までは大きく変化することが分かる。それぞれのスペクトルにおいて、 3100cm^{-1} 以下のブロードな吸収を水素結合 NH 伸縮振動、 $3200\text{-}3450\text{cm}^{-1}$ の比較的シャープなバンドを水素結合に関与しない自由 NH 伸縮振動と帰属した。また、アンモニア分子数 5 以上では 3200 cm^{-1} 付近に見られる新たなバンドの出現とともに、スペクトル構造の変化が収束する。

詳細な議論のため、“cyclohexadienyl”型のイオンコアを持つ溶媒和構造について、密度汎関数法(B3LYP/6-311+G(2df,2pd))による構造最適化と振動数計算の結果を図 1 に合わせて示す。実測のスペクトルと“cyclohexadienyl”型構造に基づく振動数計算の結果はよく一致した。ここで、 $[\text{C}_6\text{H}_6(\text{NH}_3)_{2-7}]^+$ の振動数計算において最も高波数の 3400 cm^{-1} 付近に予測されているシャープなバンドは末端アンモニア分子の非対称伸縮振動であり、実測のスペクトルではアンモニア分子の水素結合を軸とした内部回転によりバンドが分裂し、結果としてブロードに見えていると考えることで説明することが出来る。また、振動数計算から、アンモニア分子数 5 以上で見られる 3200 cm^{-1} 付近のバンドは水素結合の受容・供与サイトのアンモニア分子の振動であり、溶媒和における第 2 層の存在を示すものである。このように、赤外スペクトルと量子化学計算の比較から、 $[\text{C}_6\text{H}_6(\text{NH}_3)_{1-7}]^+$ の構造がすべて“cyclohexadienyl”型のイオンコアを持ち、アンモニア分子の増加によって反応“中間体”が順次溶媒和されていくことが分かった。

本講演では可視領域電子スペクトルを含めた考察と、異性体存在の可能性についても報告する。

[1] H. Tachikawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 6018 (2002).

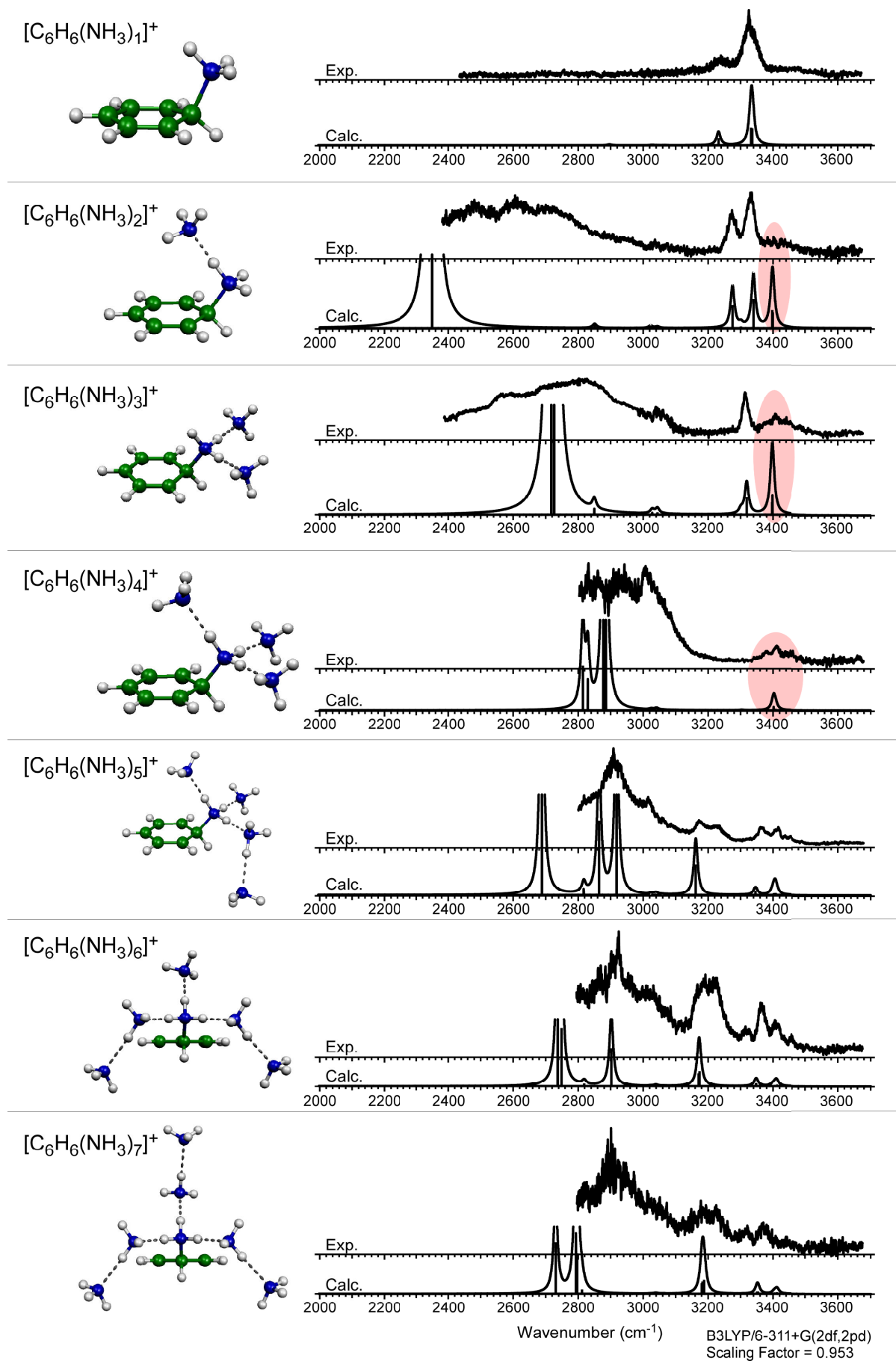


図1 $[C_6H_6(NH_3)_{1-7}]^+$ の赤外スペクトルと量子化学計算の結果