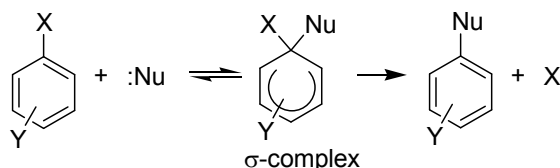


## 3B16

### 気相孤立系における芳香族求核置換反応中間体の赤外分光

(東北大院・理) 水瀬 賢太, 長谷川 勇人, 蜂谷 正樹, 松田 欣之, 三上 直彦, ○藤井 朱鳥

**【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経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。実際、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 $\sigma$ 結合を持つ、 $\sigma$ -complex と呼ばれる構造のクラスターが生成するとの予測が Tachikawa の *ab initio* MD 計算によってなされた<sup>1</sup>。このような $\sigma$ -complex 型クラスターは下式のような機構で進行する芳香族求核置換反応における中間体とされている構造である。芳香族求核置換反応は、電子不足（酸化された）芳香環における基本的かつ重要な化学反応である。その反応機構は永く研究対象となっており、 $\sigma$ -complex 構造の安定性を評価することが反応機構解明の鍵になると考えられる。



そこで本研究では、気相孤立環境下において $\sigma$ -complex 構造を実験的に観測することを目的とした。これまでに、ハロゲン化ベンゼンの溶媒和クラスターはイオン化に誘起されて求核置換反応を起こすことが知られているため<sup>2</sup>、同様にイオン状態で置換反応を起こすと期待される $\text{C}_6\text{F}_6/\text{NH}_3$ 系、および理論研究から $\sigma$ -complex 中間体構造を効率よく生成すると予測されている $\text{C}_6\text{H}_6/\text{NH}_3$ 系におけるクラスターカチオンを対象とし、 $[\text{C}_6\text{X}_6(\text{NH}_3)_n]^+$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{F}$ )の構造を赤外分光によって解明した。

**【実験】**  $\text{C}_6\text{X}_6/\text{NH}_3/\text{He}$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{F}$ )混合ガスによる超音速ジェットの衝突領域にイオン化光（電子遷移に共鳴する紫外光または 118 nm の真空紫外光）を入射し、生成したイオンの質量スペクトルを測定することで、求核置換反応の進行を検証した。また、生成したイオンのうち、 $\sigma$ -complex 構造を形成すると期待される $[\text{C}_6\text{X}_6(\text{NH}_3)_n]^+$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{F}$ )に対して光解離分光法を適用することで赤外スペクトルを測定した。また、赤外スペクトルの解釈のために密度汎関数法(B3LYP/6-311+G(2df,2pd))による構造最適化と基準振動解析（それぞれの調和振動数を 0.953 倍して補正）を行った。

#### 【結果と考察】

##### 1) $\text{C}_6\text{H}_6/\text{NH}_3$ 系.

図 1(a)に $[\text{C}_6\text{H}_6(\text{NH}_3)_1]^+$ の赤外スペクトル、(b)に量子化学計算によって得られた $\sigma$ -complex 構造に基づくスペクトルのシミュレーション、(c)にこの系の光イオン化質量スペクトルを示す。図 1(a)

と(b)の赤外スペクトルの比較から、 $[\text{C}_6\text{H}_6(\text{NH}_3)_1]^+$ は $\sigma$ -complex 構造を形成していることが分かる<sup>3</sup>。しかし、(c)の質量スペクトルには置換反応生成物 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ または  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2^+$ ) が観測されていない。このことは、 $\sigma$ -complex 構造は確かに形成されるが、芳香族置換反応の最終段階である脱離過程へと進行しないことを示している。

## 2) $\text{C}_6\text{F}_6/\text{NH}_3$ 系

$\text{C}_6\text{H}_6/\text{NH}_3$  系で置換反応生成物が生成していないのは、適切な脱離基が無いためと考えられる。そこで脱離基としてハロゲンを導入し、同様の実験を行った。図 2(a)に $[\text{C}_6\text{F}_6(\text{NH}_3)_1]^+$ の赤外スペクトル、(b)に計算によるシミュレーション、(c)にこの系の光イオン化質量スペクトルを示す。(a)と(b)における実験と計算の比較から、この系においても $\sigma$ -complex 構造が形成されていることが分かる。更に、(c)の質量スペクトルには置換反応生成物( $\text{C}_6\text{F}_5\text{NH}_2^+$ )が観測されていることから、実際の芳香族求核置換反応中間体としての $\sigma$ -complex 構造を観測したということを示している<sup>4</sup>。

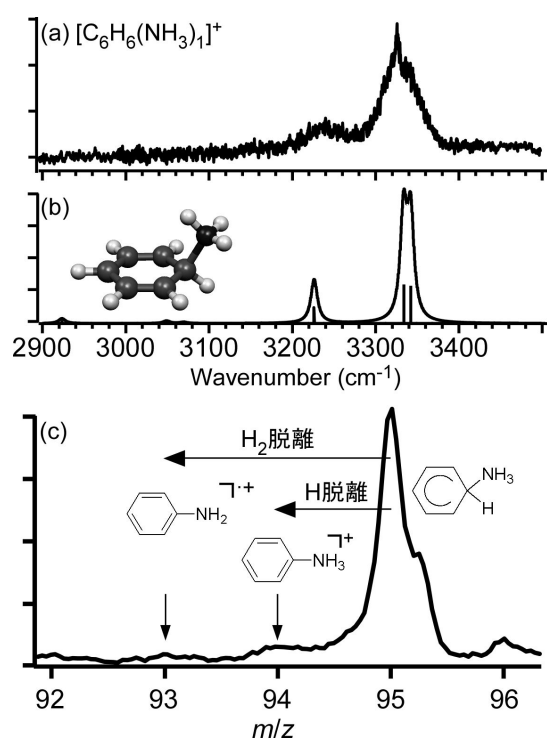


図 1 (a)  $[\text{C}_6\text{H}_6(\text{NH}_3)_1]^+$ の赤外スペクトル、(b)  $\sigma$ -complex 構造に基づくスペクトルのシミュレーション、(c)光イオン化質量スペクトル

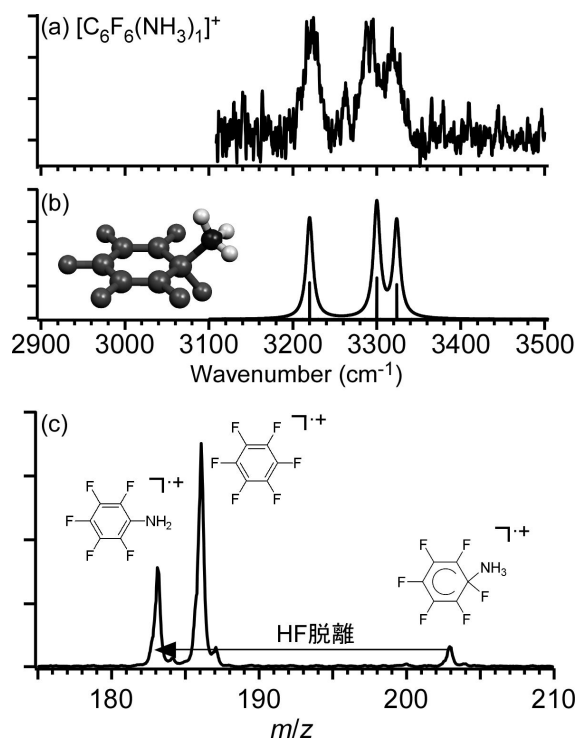


図 2 (a)  $[\text{C}_6\text{F}_6(\text{NH}_3)_1]^+$ の赤外スペクトル、(b)  $\sigma$ -complex 構造に基づくスペクトルのシミュレーション、(c)光イオン化質量スペクトル

## 【参考文献】

- [1] H. Tachikawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 6018.
- [2] T. Maeyama, N. Mikami, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7238.
- [3] K. Mizuse *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 6387.
- [4] H. Hasegawa *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, in press.