

～σ-complex 生成の可能性～

(東北大院・理) ○鈴木 雄太, 水瀬 賢太, 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([C₆H₆-L]_n⁺, L = H₂O, CH₃OH, ...)は、電子密度の低下した(酸化された)芳香環と極性溶媒や極性官能基の間の分子間相互作用や化学反応のモデル系である。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、酸化でダメージを受けた核酸塩基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。これまでの研究で、相互作用形態は溶媒分子の種類や数に大きく依存することが分かってきている。図1にこれまでに観測された[C₆H₆-L]⁺の構造を示す。¹ 図1a-cのように、極性分子が水、メタノール、酢酸の場合、クラスターは電荷-双極子相互作用や水素結合といった非共有結合性相互作用(noncovalent interaction)によって形成されている。^{1a-f} 一方、図1dに示すアンモニアの場合にはC-N間にσ結合を持つσ-complexと呼ばれる構造が形成される。^{1g,h} このようなσ-complex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、その詳細な構造や反応性に興味を持たれる。また、図1において溶媒分子数は1であるが、複数の溶媒分子が存在することで相互作用形態は変わりうる。溶媒和構造を議論するという意味でも、複数の溶媒分子を取り扱うことが求められる。^{1c,d,g} そこで本研究では[C₆H₆(CH₃OH)_n]⁺の構造解明を目的とした。これまでに[C₆H₆(CH₃OH)₂]⁺に関しては我々を含む2つのグループによって赤外スペクトルが測定されている。^{1d,e} しかし、どちらの報告もスペクトルの測定範囲が2800 cm⁻¹以上に限られており、σ-complexの溶媒和で現れる強い水素結合(Ref.1(h)および後述)の存在が調べられていない。こうした問題を解決するため、本研究ではより広い波長範囲(2200-3800 cm⁻¹)での赤外分光を行い、σ-complex構造形成の可能性を含めて[C₆H₆(CH₃OH)_{2,3}]⁺の構造を検討した。

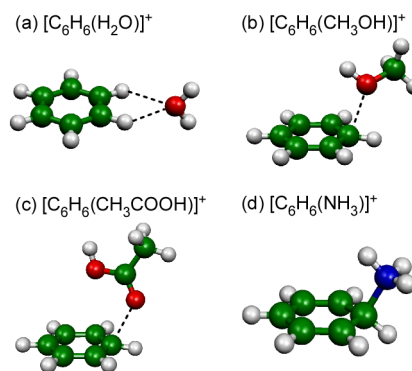


図1 これまでに観測された[C₆H₆-L]⁺の構造。

【実験】光イオン化で生じたベンゼンカチオンとメタノール分子の衝突によって[C₆H₆(CH₃OH)_n]⁺を生成させた。得られ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、それぞれのサイズ(分子数)における赤外スペクトルを測定した。

【結果と考察】観測した[C₆H₆(CH₃OH)₂]⁺の赤外スペクトルを図2aに示す。今回用いた光解離分光法では、赤外光を吸収しても解離をおこななければスペクトルには現れない。σ-complex構造のように強く結合したクラスターの場合、振動励起で解離しない可能性も考えられる。そこで、メッセージャーを付加したクラスターのスペクトルを測定した。メッセージャー分子/原子はクラスターに弱く結合し、赤外光の吸収に伴って容易に解離する。図2b,cにメッセージャーとしてArおよびN₂を用いた場合のスペクトルを示す。図2a,bの2800 cm⁻¹より高波数側は過去の報告^{1d,e}とよく一致する。図2a-cにおいて、3500 cm⁻¹以下のブロードな吸収を水素結合OH伸縮振動、3600-3700 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OH伸縮振動と帰属した。スペクトル

ルはメッセンジャーの有無によって水素結合 OH のバンドが大きく異なる。図 2a のスペクトルは 3000 cm^{-1} を中心としたバンドを持つものに対し、図 2b,c では 3000 cm^{-1} 付近に明瞭なバンドは見られない。過去の研究ではこの劇的なスペクトルの変化を観測していたものの、それを矛盾なく説明できる解釈には至っていなかった。^{1d,e} また、今回新たに測定した低波数領域では、メッセンジャーを利用した場合にブロードなバンドの立ち上がりが見られた (図 2b,c)。過去の研究ではクラスターが非共有結合性相互作用のみで形成されると仮定していたが、本研究では σ -complex 形成の可能性を含めて構造の再検討を行った。図 2d, e に、密度汎関数法 (ω B97X-D/6-311+G(2d,p)) によって得られた“Noncovalent complex”型および“ σ -complex”型の安定構造と、それぞれの構造に基づく赤外スペクトルのシミュレーションを示す。なお、2つの構造の相対エネルギーは計算方法によって高低が変わるが、数 kJ/mol 程度の違いである(図 2 caption 参照)。図 2d,e に見られるように、両者は構造についてはベンゼン環とメタノール間の結合の有無以外はよく似ているが、赤外スペクトルは大きく異なることが予測されている。図 2d における水素結合 OH 伸縮振動は 3100 cm^{-1} 付近に予測されているのに対し、図 2e では 2200 cm^{-1} 付近に予測されている。この低波数のバンドはメタノールの自由 OH の振動数から 1400 cm^{-1} 以上低波数シフトしており、水素結合が非常に強いことを示している。 σ -complex が形成すると、ベンゼン環に結合したメタノールに正電荷が移動し(酸素原子上の形式電荷は +1 になる、図 2e の構造参照)、その電荷によって水素結合が強められる。そのため、この強い水素結合のバンドが σ -complex 構造同定の鍵である。ここで実測のスペクトルと比較すると、 $[\text{C}_6\text{H}_6(\text{CH}_3\text{OH})_2]^+$ の結果は“Noncovalent complex”構造で説明できるのに対し、 $[\text{C}_6\text{H}_6(\text{CH}_3\text{OH})_2]^+\cdot(\text{Ar}/\text{N}_2)$ のスペクトルは 2600 cm^{-1} 以下に吸収帯を持ち、“ σ -complex”構造の存在を示していると考えられる。このように、 $[\text{C}_6\text{H}_6(\text{CH}_3\text{OH})_2]^+\cdot(\text{Ar}/\text{N}_2)$ において“ σ -complex”構造形成の可能性が示された。講演ではメッセンジャーの有無によるスペクトルの違いや、他の構造異性体の可能性、分子数を増やした場合の結果についても報告する。

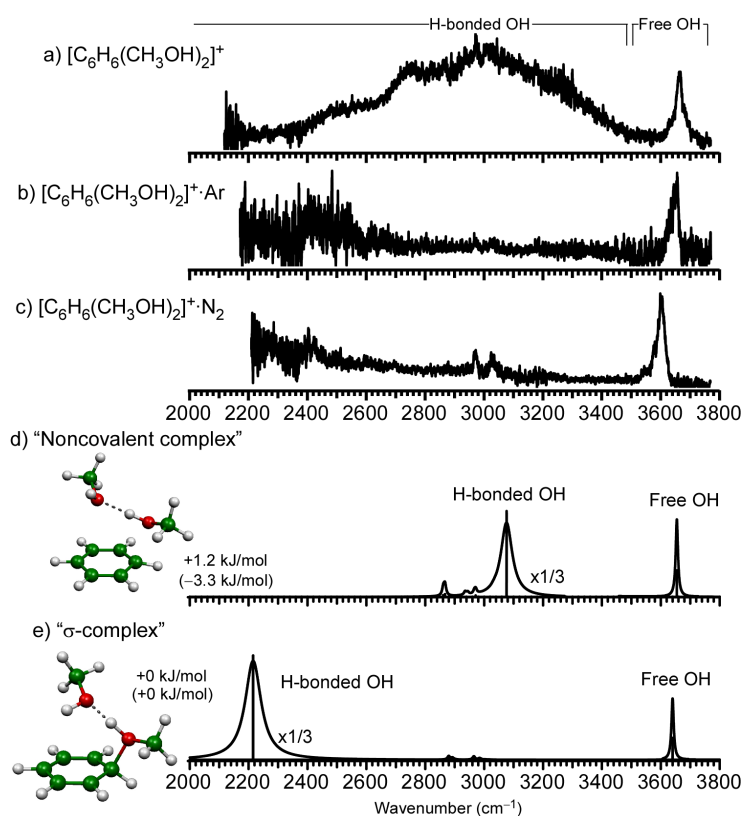


図 2 a-c) $[\text{C}_6\text{H}_6(\text{CH}_3\text{OH})_2]^+$, $[\text{C}_6\text{H}_6(\text{CH}_3\text{OH})_2]^+\cdot\text{Ar}$, および $[\text{C}_6\text{H}_6(\text{CH}_3\text{OH})_2]^+\cdot\text{N}_2$ の赤外スペクトル。d,e) 量子化学計算 (ω B97X-D/6-311+G(2d,p)) によって得られたクラスター構造と赤外スペクトルのシミュレーション(調和振動数 $\times 0.9377$)。同レベルの計算で得られた相対エネルギーを括弧内に、ROMP2/6-311+G(2d,p) (一点計算)で得られたエネルギーを括弧なしで示している。

[1] (a) M. Miyazaki *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **349**, 431 (2001); (b) N. Solca *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **347**, 59 (2001); (c) M. Miyazaki *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 1137 (2003); (d) N. Solca *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **107**, 4046 (2003); (e) S. Enomoto *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **109**, 9471 (2005); (f) K. Kosugi *et al.*, *J. Chem. Phys.* **114**, 4805 (2001); (g) K. Mizuse *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **110**, 6387 (2006); (h) K. Mizuse *et al.*, *J. Phys. Chem. A* (published on web).