

振動バンド形解析に基づく S_N1 反応中間体生成のダイナミクス (東大院理) ○渡辺大助、瀨口宏夫

【序】溶液中において定常的に進行する熱反応に対しては短パルスによる時間分解分光法の適用が困難であるために、その動的機構を研究する手段としては、振動数領域からのバンド形解析が有効であると考えられている。反応に伴い分子の振動数は変動を受けるが、そのダイナミクスが振動スペクトルに反映されるために、振動バンド形を詳細に解析することで定常的熱反応の動的機構に関する知見を得ることができる。これまでに筆者らは、この手法を水溶液中における無機塩のイオン会合反応に適用し、その反応ダイナミクスを解明することに成功している [1]。今回筆者らは *tert*-ブチルアルコール (TBA) の解離反応 (図 1) に注目し、バンド形解析の手法を適用することによって、そのダイナミクスを検証することを試みた。図 1 の反応は溶液中において定常的に起こっていると考えられるが、もしカルボカチオンが生成している条件下で何らかの求核剤が共存していれば、引き続き求核攻撃によって S_N1 反応が進行するであろう。その意味で、図 1 の解離反応は S_N1 反応の中間体生成反応であると言える。

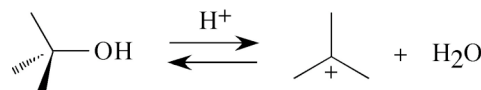


図 1 : TBA の解離反応

【実験結果】図 2 に示すのは TBA 水溶液に硫酸を加えた時の、*tert*-ブチル基対称伸縮振動のラマンバンド形 (等方成分) の硫酸濃度依存性である。図 1 の解離反応はプロトンの存在によって加速されるので、このバンド形の変化はカルボカチオンの生成に起因するものと考えられる。

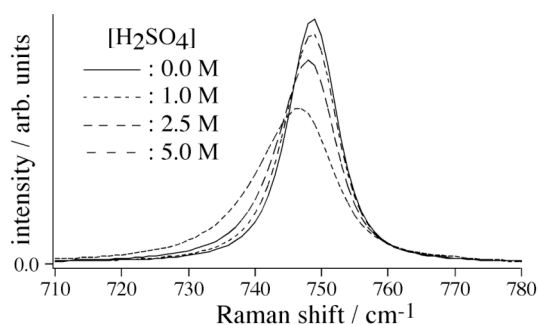


図 2 : TBA のラマンバンド形の硫酸濃度依存性

【解析】このバンド形変化を定量的に解析するために、我々は振動数揺動の最も簡単なモデルである二成分交換モデルを用いて、TBA の解離反応を図 3 のようにモデル化した。ここで ω_1 および ω_2 はそれぞれ溶液中における *tert*-ブチルアルコールと *tert*-ブチルカチオンの対称伸縮振動の振動数である。また、 W_1 と W_2 は解離速度と再結合速度であり、これらがこの反応のダイナミクスに関わるパラメータである。これら以外に溶媒による緩和に由来するバンド幅として現象論的な位相緩和のパラメータ Γ_0 を用いている。このような振動数交換の状況下において観測されるべきバンド形は理論的に与えられており、それに基づいて実測のバンド形を解析することにより、この反応のダイナミクスを二成分交換モデルの枠内で理解することができる。

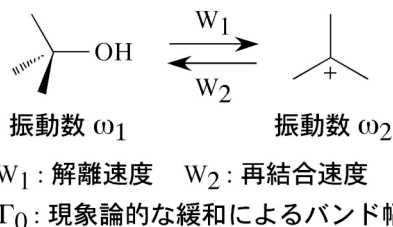


図 3 : 二成分交換による反応モデル

図3のような二成分交換モデルにおいて、一方が他方に比べて圧倒的優位に存在している状況のこ
と我々は非対称交換の極限と呼んでいる。この反応の場合では、酸が希薄でありカチオン濃度が低い
場合に相当する。非対称交換極限の条件下ではバンド形はローレンツ関数となり、そのピーク位置と
バンド幅は次のように与えられる [2]。ただし τ は $(\omega_2 - \omega_1) / W_2$ で定義されるパラメータである。

$$\Omega = \omega_1 + \frac{\tau}{1 + \tau^2} W_1 \quad \Gamma = \Gamma_0 + \frac{\tau^2}{1 + \tau^2} W_1$$

これらの式から明らかなように、この時ピーク位置とバンド幅
とが比例して変化することが予期される。この近似理論を念頭
において、実測バンド形をローレンツ関数でフィットした時の
ピーク位置とバンド幅との相関を図4に示す。理論から予測さ
れる通り、広い濃度領域において明らかな直線関係が見られる
が、このことは、溶液中において図1の反応が静的な平衡とし
てではなく、高速な動的過程として定常的に起きていることを
示している。特にこの場合は周囲に大量の水分子が存在するた
めに、カチオンが生成しても速やかに再結合反応が起こり、結
果として広い濃度領域で非対称交換極限が成立しているもの
と考えられる。図4の傾きから $\tau = -1.02$ という値が得られる。

非対称交換極限の条件下では、 τ の値から直接的に解離速度
 W_1 を求める系統的な手法が確立されている。まず、中性条件
下ではほとんど解離反応は起きていないものと仮定して、硫酸
を加えていない溶液のピーク位置とバンド幅から $\omega_1 = 748.67 \text{ cm}^{-1}$ 、および $\Gamma_0 = 3.3 \text{ cm}^{-1}$ という値
を得る。パラメータ τ の値は実験的に決定されているので、上に挙げた式を用いればピーク位置また
はバンド幅から解離速度 W_1 を決定することができる。この解離速度から求められた平均反応インタ
ーバル T_1 を図5に示す。解離反応の速度は硫酸濃度に依存

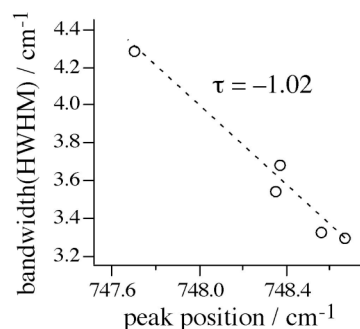


図4：ピーク位置とバンド幅との
相関関係

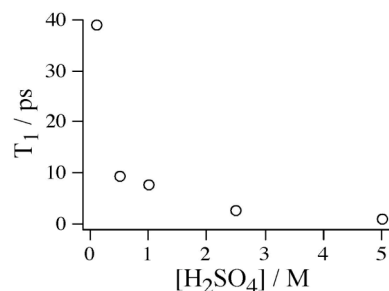


図5：平均反応インターバル

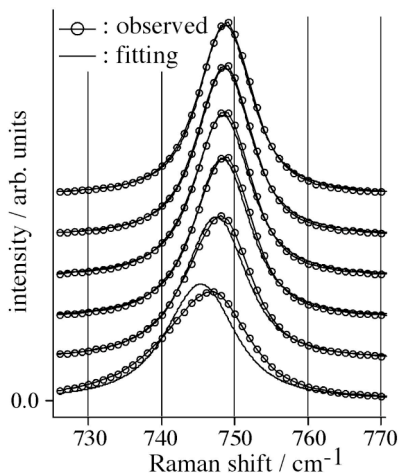


図6：実測値のフィッティング結果

しているが、およそ 10 ps に一度程度の頻度で定常的に起
きていることが示唆されている。図6は $\omega_2 = 738 \text{ cm}^{-1}$ と
して理論式により実測値をフィッティングした結果である。
高濃度溶液では不一致が大きくなるが、定性的な変化の傾
向は良く再現されている。この条件の下では、カチオンの
平均寿命は約 500 fs となる。この解離反応が S_N1 反応の
律速段階であることを考えると、このような情報は反応ダイ
ナミクスを理解する上で非常に重要である。他の手法から
同様の情報を得ることは困難である。

[1] D. Watanabe, H. Hamaguchi, *J. Chem. Phys.*, **123**, 034508 (2005).

[2] H. Hamaguchi, *Mol. Phys.*, **89**, 463-471 (1996).