

## 1B17 気相孤立系における求核置換反応“中間体”の観測

### ～ベンゼン-アンモニアクラスターカチオンの赤外・可視分光～

(東北大院・理) 水瀬 賢太、藤井 朱鳥、○三上 直彦

【序】ベンゼンカチオンと少数の極性分子からなるクラスターイオンは、分子イオンと極性溶媒の間に働く分子間相互作用のモデル系であるとともに、電荷による高い反応性から、化学反応の中間体とみなすことができる。通常観測が困難な反応中間体に関する知見は化学反応全体の理解につながることから、このようなクラスターイオンには強い興味を持たれている。これまで我々のグループでは、ベンゼンカチオンと基本的な極性溶媒である水およびメタノールからなるクラスター、 $[\text{C}_6\text{H}_6(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ および $[\text{C}_6\text{H}_6(\text{CH}_3\text{OH})_n]^+$ の構造決定を行なった。 $n=1$  クラスターでは、 $[\text{C}_6\text{H}_6(\text{H}_2\text{O})_1]^+$ は水分子がベンゼン環の側方に位置し、2本のC-H...O型水素結合を形成する構造を取るのに対し、 $[\text{C}_6\text{H}_6(\text{CH}_3\text{OH})_1]^+$ ではメタノール分子がベンゼン環の上に位置し、メタノールの non-bonding 軌道とベンゼンの  $\pi$  軌道が相互作用する構造をとることを明らかにした。<sup>1,2</sup> このように、溶媒によってベンゼンカチオンとの相互作用形態は大きく異なる。一方、溶媒をアンモニアに変えた $[\text{C}_6\text{H}_6(\text{NH}_3)_1]^+$ の場合、Tachikawa の理論計算から、更に異なったタイプの相互作用形態としてC-N間の $\sigma$ 結合の形成が示唆されている<sup>3</sup>。C-N間に $\sigma$ 結合を形成した“cyclohexadienyl”型クラスター(図1)は芳香族求核置換反応の中間体とみなせ、その構造や反応性に興味を持たれるが、未だにこのような“cyclohexadienyl”型クラスターの生成を実験的に確認した例はない。そこで本研究では、ベンゼン-アンモニアクラスターカチオン $[\text{C}_6\text{H}_6(\text{NH}_3)_n]^+$ の構造を実験的に調べ、特に $n=1$ における“cyclohexadienyl”型クラスターの生成を検証した。

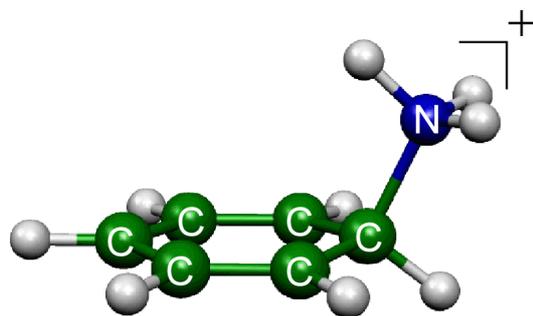


図1 “cyclohexadienyl”型クラスター構造 模式図

【実験】クラスターイオンの構造決定に非常に有効な光解離分光法により赤外スペクトルおよび可視領域電子スペクトルの測定を行なった。 $[\text{C}_6\text{H}_6(\text{NH}_3)_n]^+$ は光イオン化したベンゼンカチオンとアンモニアの衝突によって生成した。分光にはタンデム四重極型質量分析器を用い、初段の質量分析器で目的サイズのクラスターイオンのみを選別し、続くイオンガイド中で波長可変赤外光または可視光を照射した。吸収波長では光解離によってフラグメントイオンを生じるため、フラグメントイオンを2段目の質量分析器で選別し、そのイオン強度を波長に対してプロットすることで、クラスターイオンの赤外・可視スペクトルを測定した。

【結果と考察】図2(a)に $[\text{C}_6\text{H}_6(\text{NH}_3)_1]^+$ の赤外スペクトルおよび可視スペクトルを示す。赤外スペクトルでは $3000\text{cm}^{-1}$ 付近のCH伸縮振動領域に強い吸収は観測されなかった。ベンゼンカチオンのCH伸縮振動は、C-H...O(N)型水素結合の形成といった大きな摂動がなければ、赤外吸収強度は極めて小さいことが分かっている。<sup>1,2</sup> よって、アンモニア分子の位置はCH伸縮

振動に与える摂動が小さいベンゼン環の上であると考えられる。3200-3400 $\text{cm}^{-1}$ には2本のバンドが観測され、NHの対称、非対称伸縮に帰属される。この2本のバンドはアンモニア単体の振動数から100 $\text{cm}^{-1}$ 程度低波数シフトしており、アンモニアのn軌道とベンゼンカチオンの $\pi$ 軌道との相互作用によってアンモニア側の電子密度が減少したためと考えられる。このように赤外スペクトルから、 $[\text{C}_6\text{H}_6(\text{NH}_3)_1]^+$ はアンモニアがベンゼン環の上に位置し、n- $\pi$ 間の相互作用が可能な、つまりC原子とN原子が向かいあった構造であることが定性的に分かる。ところで、n- $\pi$ 間の相互作用がベンゼンカチオンの電子状態に摂動を与えることから、電子スペクトルはベンゼンカチオンと異なることが予想される。実際、ベンゼンカチオンの場合は25000 $\text{cm}^{-1}$ を中心に $\pi$ - $\pi$ 遷移による比較的強い吸収があるが、 $[\text{C}_6\text{H}_6(\text{NH}_3)_1]^+$ の可視スペクトルでは20000 $\text{cm}^{-1}$ 付近に弱い吸収が観測された。このことからアンモニアの位置はベンゼン環の上であることが支持される。更に詳細な構造を議論するため量子化学計算を行なった。最適化計算では図2挿入図のようにC-N間距離の異なる“cyclohexadienyl”型、“on-ring”型の2つの安定構造が得られた。それぞれの構造について、赤外スペクトルおよび可視スペクトルのシミュレーションを図2(b),(c)に示す。C-N間距離が1.63Åの $\sigma$ 結合が形成された“cyclohexadienyl”型構造に基づくシミュレーションが実測のスペクトルを非常に良く再現することから $[\text{C}_6\text{H}_6(\text{NH}_3)_1]^+$ の構造をTachikawaの予測した“cyclohexadienyl”型であると決定した。

本講演では更にアンモニア分子を増やすことで“cyclohexadienyl”型“反応中間体”の溶媒和構造についても報告する。

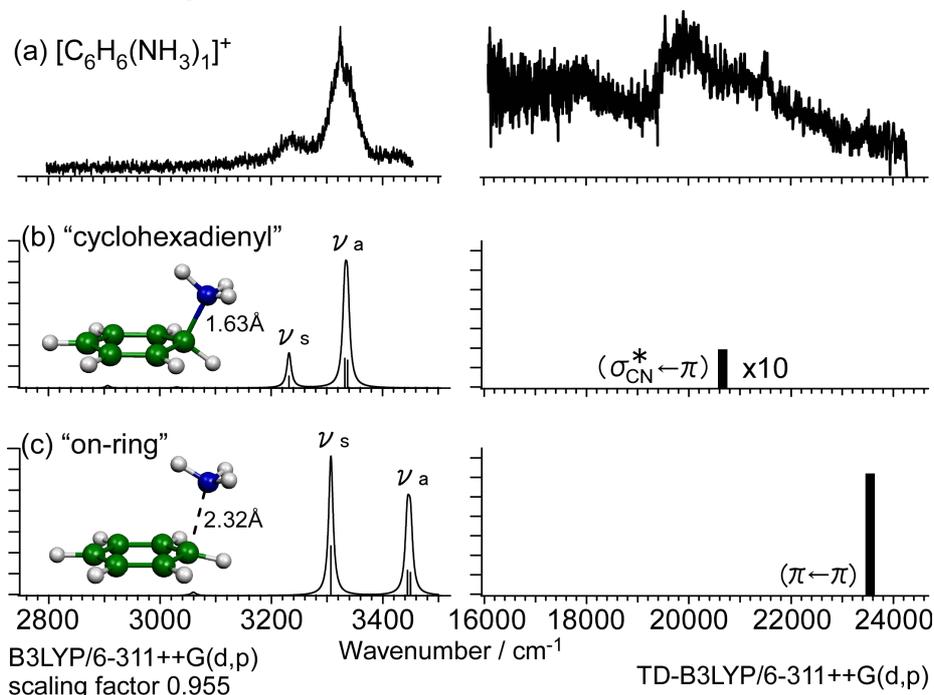


図2  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{-NH}_3]^+$  赤外スペクトルおよび可視スペクトル

(a)実測 (b)“cyclohexadienyl”型のシミュレーション(c) “on-ring”型のシミュレーション

[1] M.Miyazaki *et al.*, *Chem.Phys.Lett.* **349**, 431 (2001).; N. Solca and O. Dopfer, *Chem.Phys.Lett.* **347**, 59 (2001).

[2] S. Enomoto *et al.*, *J.Phys.Chem.A* **109**, 9471 (2005).; N. Solca and O. Dopfer, *J.Phys.Chem.A* **107**, 4046 (2003).

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