

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 7 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17804

研究課題名(和文)スーパーオキシドラジカルの新奇な直接酸化特性とその発現メカニズム

研究課題名(英文) Novel reactivity of superoxide radical anion

研究代表者

中西 隆造 (NAKANISHI, Ryuzo)

東京大学・大学院総合文化研究科・助教

研究者番号：70447324

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：スーパーオキシドアニオンが関与する反応の生成物や中間体を気相クラスター反応を利用して真空中に単離し、光電子分光法によってその電子・幾何構造を決定することで反応機構に関する知見を得た。大気反応である二酸化硫黄との反応では、硫酸型の会合体イオンを生成する新たな反応経路の存在を明らかにした。生体内過程である一酸化窒素・二酸化炭素との反応系では、中間体イオンnitrosoperoxycarbonateを初めて実験的に捕捉・同定し、この中間体を經由した炭酸ラジカルの生成機構を実証することができた。

研究成果の概要(英文)：We have studied molecular level mechanism underlying reactions of the superoxide radical anion by exploiting gas-phase cluster reactions and photoelectron spectroscopy, which provide unique access to detailed characterization of product and intermediate anions in the relevant superoxide processes. Two types of reaction systems were investigated: for the reaction with sulfur dioxide, we have proven the existence of a new reaction pathway leading to the formation of sulfate radical anion, while for the reaction with nitric oxide and carbon dioxide, we have spectroscopically identified nitrosoperoxycarbonate, which has long been supposed to play the role of an intermediate to produce the carbonate radical anion in biological environments.

研究分野：クラスター物理化学

キーワード：スーパーオキシド 光電子分光 気相クラスター イオン分子反応

1. 研究開始当初の背景

スーパーオキシドアニオン(O_2^-)は生体内や大気環境における多くの反応に参与する活性種であり、その反応性や反応機構の解明は生命・環境現象を分子レベルで理解するうえで重要な課題である。 O_2^- は環境に応じて様々な反応試剤としての性質(酸化性、還元性、塩基性、求核性)を示すことが知られているが、最近の研究では、反応初期に O_2^- のO-O結合開裂や挿入、架橋を伴う酸化過程が進行するという、新奇な反応モデルが提唱されている。これらの反応モデルは量子化学計算による仮説段階であり、いずれも実験的な検証は行われていない。

研究代表者はこれまで、気相クラスター(気相分子集合体)反応によって新奇なイオン種を真空中に単離・分光する研究を展開してきた。 O_2^- の溶媒和クラスター $O_2^-(M)_n$ の反応では、サイズや構成分子を制御することで溶媒和による O_2^- 反応性の変化を追跡する、溶媒分子の蒸発による効率的な冷却効果によって中間体負イオン種を捕捉する、といった少数多体系としての特性を利用した研究が可能であり、捕捉したイオン種の分光学的同定によって上述の反応モデルの検証や機構解明が可能になると期待される。

2. 研究の目的

本研究では、大気・溶液スーパーオキシド反応を気相クラスター中で進行させることによって、これまで検出例のない生成物や中間体を気相単離し、その分光学的な同定を通じて反応機構を解明することを目的とした。主に以下の2テーマについて研究を行った。

(1) O_2^-/SO_2 反応の新規な反応経路探索

O_2^- と SO_2 が関与する気相反応については大気イオン化学の観点から多くの研究が行われてきた。孤立した O_2^- と SO_2 の反応では電子移動 $O_2^- + SO_2 \rightarrow O_2 + SO_2^-$ が起こるのに対し、溶媒和(クラスタリング)によって O_2^- が安定化されると電子移動過程が抑制され、会合反応 $O_2^-M + SO_2 \rightarrow SO_4^- + M$ が進行することが知られている。我々は光電子分光法を用いて、反応生成物 SO_4^- にはペルオキシ型構造の異性体 $OOSO_2^-$ が含まれていることを見出している(Zama, et al., *J. Phys. Chem. A*, 114, 5640 (2010)). $OOSO_2^-$ の生成は溶媒和を介した O_2^- の求核付加反応とみなすことができる。一方、ペルオキシ型より安定な硫酸(sulfate)型 SO_4^- が O_2^-/SO_2 反応から生成するかについて、実験的な知見は得られていない。本研究では、 O_2^- の溶媒和クラスターと SO_2 の反応によって生成する SO_4^- の光電子分光により、sulfate型 SO_4^- を生成する反応経路を検証した。

(2) $O_2^-/NO/CO_2$ 反応系の中間体検出

O_2^- と一酸化窒素NOの反応で生成するペルオキシ亜硝酸イオン $ONOO^-$ は、生体内反応では強力な酸化剤・ニトロ化剤として働く活性種の一つである。生体内では $ONOO^-$ は周囲の

CO_2 と速やかに反応し、 $NO_2 + CO_3^-$ (ラジカル対生成)あるいは $NO_3^- + CO_2$ に至る。この反応は $ONOO^-$ よりもさらに酸化毒性の高い CO_3^- ラジカルを生成するため、病理学的な観点からも研究対象となっている。速度論的な研究からは、反応中間体として $ONOOCO_2^-$ (nitrosoperoxycarbonate)の生成が示唆されているが、これまで実験的に観測された例はない。本研究では、気相クラスター反応を利用して $ONOOCO_2^-$ を生成し、光電子分光法とab initio計算によって電子構造・幾何構造に関する情報を得ることで、反応機構を検証することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 負イオンの生成と光電子分光

超音速ジェット中に O_2^- の溶媒和クラスター($O_2^-(H_2O)_n$, $(O_2)_n^-$, あるいは $O_2^-(CO_2)_n$)を生成し、ジェット外から試料分子を導入することで、 O_2^- 反応を気相クラスター環境で進行させた。生成した負イオン種を質量分析し、目的とするイオン種を選別して光電子スペクトルを測定した。

① SO_4^- の生成: Ar ガスの超音速ジェットに O_2 や H_2O をエントレイメントし、電子衝撃イオン化によって $(O_2)_n^-$, $O_2^-(H_2O)_n$ を生成した。ジェット外からさらに SO_2 を導入して SO_2 との衝突反応を起こした。生成した SO_4^- を飛行時間型質量分析計で質量選別した後、204 nm(6.07 eV)レーザー光で光電子スペクトルを測定した。204 nm光源には H_2 ガスに355 nmレーザー光を集光することによって得られる5次のアンチストークス光を用いた。

② $ONOOCO_2^-$ の生成: $O_2^-(CO_2)_n$ クラスターとNOの衝突反応を利用して $ONOOCO_2^-$ を生成した。 $O_2^-CO_2$ とNOの反応で $ONOO^-$ が生成することが知られており、この反応を CO_2 溶媒和クラスター内で進行させることで、過渡的に生成する $ONOO^-$ をさらに周囲の CO_2 と反応させた。得られた生成物を質量選別した後、204 nm(6.07 eV)レーザー光で光電子スペクトルを測定した。

(2) 量子化学計算

GAUSSIAN プログラムを用いたMP2もしくはCCSD(T)レベルのab initio計算によって負イオン種の安定構造を推定する。得られた構造について垂直電子脱離エネルギーを算出し、光電子スペクトルから得られる実験値との比較からイオン種の構造を決定した。

4. 研究成果

(1) sulfate型 SO_4^- 生成の検証

最も単純な O_2^- の溶媒和クラスター、 O_4^- (= $O_2^-O_2$)と SO_2 の反応で生成する SO_4^- の光電子スペクトルを測定し、peroxy型とsulfate型の両方の SO_4^- 異性体が生成していることを明らかにした。得られた光電子スペクトルには

3.8 eV 付近に極大を持つ幅広いバンド(I)と 5.4 eV 付近に極大をもつシャープなバンド(II)が観測された(図1). 既報の SO_4^- 光電子スペクトルとの比較から, バンド I が peroxy 型 SO_4^- , バンド II が sulfate 型 SO_4^- に由来する光電子バンドと帰属でき, 両異性体の生成が明らかとなった. さらに, 水和クラスター $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$ を反応試剤として用いた場合の SO_4^- 生成物のスペクトルも同様の強度比で光電子バンド I, II が観測され, 反応 $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n + \text{SO}_2$ においても $\text{O}_4^- + \text{SO}_2$ 反応の際と同様の分岐比で SO_4^- 異性体が生成していることを示した.

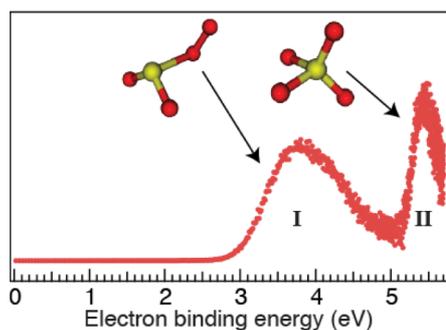


図1. SO_4^- の光電子スペクトル

光電子脱離の前に 266 nm 光を照射して SO_4^- 生成物の光電子スペクトルを測定したところ, バンド I の強度のみが減少した. これは 266 nm 光照射によって peroxy 型 SO_4^- が選択的に光破壊されたことを示しており, 2つの光電子バンドが異なる異性体由来することだけでなく, 異性体間が十分なエネルギー障壁で隔たれており, ビーム中で異性化していないことが確認できた. さらに, 266 nm 照射による SO_4^- の総イオン量の減少率と peroxy 型 SO_4^- の光電子バンドの減少率の比較から, 60%程度が peroxy 型, 40%が sulfate 型の生成分岐比になっていることが分かった.

これまで量子化学計算によって予想されてきた反応経路では, 本研究で明らかとなった O_2^-/SO_2 系からの sulfate 型 SO_4^- の生成は説明できない. 今後は, 新たな遷移状態の探索などによる O_2^-/SO_2 系のスーパーオキシド反応全容の解明が課題である.

(2) ONOOCO_2^- (nitrosoperoxy carbonate) の気相単離と構造決定

$\text{O}_2^-(\text{CO}_2)_n$ クラスターと NO の衝突反応によって, 式量 $[\text{NO}_3(\text{CO}_2)_m]^-$, $[\text{CO}_3(\text{CO}_2)_k]^-$ のイオン種が生成した. 生成物 $[\text{NO}_3(\text{CO}_2)_1]^-$ の光電子スペクトルには 4 eV 以上のエネルギー領域に3つの光電子バンドが観測され, それぞれの極大位置は 4.32, 5.39, 5.76 eV であった(図2). *ab initio* 計算から, 4.32 eV の弱いバンドはイオン-分子錯体 $\text{NO}_3^- \cdot \text{CO}_2$ に, 5.39 eV のバンドは cis 型の ONOOCO_2^- イオン, 5.76 eV のバンド trans 型の ONOOCO_2^- イオンに帰属した.

生成物 $[\text{CO}_3(\text{CO}_2)_{0,1}]^-$ からは光電子脱離は観測されなかったが, 355 nm 光励起による O フラグメントの生成が確認された. この光解離

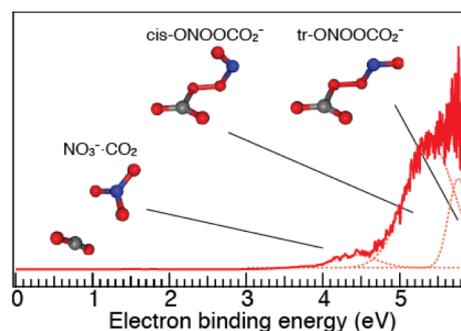


図2. $[\text{NO}_3\text{CO}_2]^-$ の光電子スペクトル

過程は CO_3^- ラジカルに特徴的であることから, この生成物を $\text{CO}_3^- (\text{CO}_2)_k$ と同定した. $\text{O}_2^-(\text{CO}_2)_n + \text{NO}$ 反応によって CO_2 クラスター内で ONOOCO_2^- が生成した後, CO_2 蒸発のエネルギー緩和による安定化と OO 結合の開裂によるラジカル対 $\text{NO}_2 \cdots \text{CO}_3^-$ 生成, という二つの過程が競合的に進行したと考えられる. 本研究によって中間体 ONOOCO_2^- が初めて分光学的に同定された.

量子化学計算から, ONOOCO_2^- の安定化エネルギーは, cis 型の場合 ($\text{cis-ONOOCO}_2^- + \text{CO}_2$) 解離限界に対して 0.85 eV, ($\text{NO}_2 + \text{CO}_3^-$) 解離限界に対して 0.41 eV と見積もられた. ONOOCO_2^- と CO_2 から ONOOCO_2^- が生成する際に生じる発熱のエネルギーが OO 結合エネルギーを大きく上回っており, エナジेटイクスの面からも, ONOOCO_2^- の生成を介した CO_3^- の生成は支持される. 分子軌道の相関から考えると, ONOOCO_2^- の 2nd HOMO は NO_2 と CO_3^- それぞれの SOMO から構成される結合性軌道に相当しており, OO 結合開裂による $\text{NO}_2 \cdots \text{CO}_3^-$ ラジカル対生成は, この 2nd HOMO 軌道を占有している電子対を分け合うホモリシス開裂とみなせることがわかった.

水溶液中では, ONOOCO_2^- から生成した $\text{NO}_2 \cdots \text{CO}_3^-$ ラジカル対の約 70% が溶媒かご内での再会合反応を経て $\text{NO}_3^- + \text{CO}_2$ に至るとされている. 本研究の気相クラスター環境下では, CO_2 による溶媒かごが十分に形成されていないため, NO_3^- をイオン芯とする生成物がほとんど観測されなかったと推測される.

(3) CS_3^- 負イオン異性体の同定

気相クラスター環境におけるイオン分子反応の例として, $\text{S}^- + \text{CS}_2$ 反応による CS_3^- イオンの生成と構造の同定を試みた. この反応について, ドリフトチューブを用いた過去の研究では, S 原子の交換 ($\text{S}^- + \text{CS}_2 \rightarrow \text{SCS}^- + \text{S}^-$) と S 原子の引き抜き ($\text{S}^- + \text{CS}_2 \rightarrow \text{S}_2^- + \text{CS}$) が観測されている. これらの反応過程において, 前者では C 原子を中心とした S-CS_2^- (carbon trisulfide), 後者では直鎖型の SCSS^- (carbon disulfide S-sulfide) を中間体として経由すると予測されている. 本研究では, この反応をクラスター環境で実現する手法として, パルス放電ノズルによる CS_2/Ar 混合ガスの放電を用いた. CS_2 の放電イオン化によって S^- が生成

し、周囲の CS_2 とさらに反応することで生成する CS_3^- がジェット中で冷却され、気相単離される。生成物 CS_3^- の構造を光電子分光と CCSD(T)/aug-cc-pVDZ レベルの ab initio 計算によって同定した。その結果、 CS_2/Ar 放電イオン化によって D_{3h} 構造の carbon trisulfide および直鎖 SCSS⁻ の CS_3^- 異性体が同時に生成していることが明らかとなり、これらイオン種の存在が示された。ab initio 計算では SCSS⁻ の安定構造として cis・trans 型の異性体が得られ、これはビーム中で共存していると推定される (図 3)。

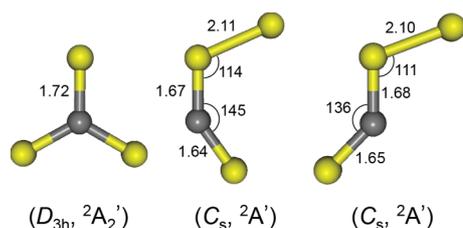


図 3. CS_3^- , SCSS⁻ の安定構造

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕 (計 1 件)

(1) R. Nakanishi and T. Nagata, Photoelectron Spectroscopy and Ab Initio Calculations of CS_3^- Isomers: Carbon Trisulfide and Carbon Disulfide S-Sulfide Anions, *J. Phys. Chem. A*, 120, 6956–6962 (2016). DOI: 10.1021/acs.jpca.6b06900 査読有

〔学会発表〕 (計 2 件)

(1) R. Nakanishi, “Photoelectron spectroscopy of metastable anions isolated by cluster-mediated reactions”, IUPAC-2015 45th World Chemistry Congress, Aug.13, 2015, Busan (Korea).

(2) 中西隆造, 永田敬, ”気相負イオンの光電子円二色性イメージング”, 第 9 回分子科学討論会, 2015 年 9 月 19 日, 東京工業大学 大岡山キャンパス (目黒区 東京都)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中西 隆造 (RYUZO NAKANISHI)

東京大学 総合文化研究科 助教

研究者番号: 70447324