

平成 21 年 5 月 1 日現在

研究種目：基礎研究（C）

研究期間：2007～2008

課題番号：19550009

研究課題名（和文）非対称二極小ポテンシャルに関するトンネル異性化

研究課題名（英文） Tunneling Isomerization on Asymmetric Double Minimum Potential

研究代表者

中田 宗隆（NAKATA MUNETAKA）

東京農工大学・大学院共生科学技術研究院・教授

研究者番号：40143367

研究成果の概要：基本的な有機分子を，高真空状態で，かつ，極低温に冷却したアルゴン固体の中に埋め込み，紫外線を照射したときに起こる水素原子の分子内移動の様子を詳しく研究した．赤外吸収スペクトルの測定および量子化学計算による分子構造，振動数などの計算結果を併用して解析したところ，水素原子は非対称な二極性ポテンシャル面上で，トンネル効果によって異性化障壁を超えて分子内を移動して，分子の形が変化することがわかった．

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2008年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：量子光化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：光反応，トンネル異性化，マトリックス単離，赤外分光法，分子内水素移動

1. 研究開始当初の背景

(1) トンネル反応とは

トンネル反応は量子効果の一種であり，粒子が障壁に衝突するときに障壁を越えるエネルギーを持っていなくても障壁を通り抜けることのできる現象である．トンネル反応の起こりやすさは障壁の幅と高さ，粒子の質量などに依存する．質量が小さいほどトンネル反応は起こりやすいので，化学反応では分子内あるいは分子間で水素原子が移動するときにトンネル反応の影響が現れる可能性が高い．最もよく知られている有機化合物の

トンネル反応は，アセトン（図1）やトロポロンなどの水素原子移動である．

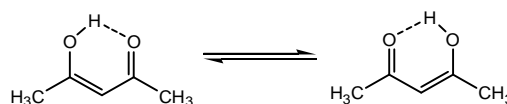


図1．アセトンの水素原子トンネリング

(2) トンネル反応を観測する

トンネル反応を実験的に観測するためにはいくつかの方法がある．一つは反応速度定数の同位体効果を調べたり，反応速度定数の温度依存性がアレニウスプロットから外れ

ることを示したりすることである。もう一つはトンネル反応によるエネルギー準位の分裂を観測することである。このためには、孤立した分子を低温にする超音速分子線法と高分解能レーザー分光法とを併用した解析が最も有力な研究手段である。たとえば、九州大学理学部の関谷博先生を中心に多くの研究成果が報告されている。また、時間分解レーザー分光法を応用して、理化学研究所の田原太平先生を中心に溶液中でのトンネル反応の研究も盛んに行われている。最近では、分子内水素移動だけではなく、分子間水素移動の機構の解明も進んでいる。また、2個の水素原子が移動するギ酸二量体(図2)や安息香酸二量体などの二重水素原子移動の研究も注目され、同時に移動するのか、段階的に移動するのかが解明されつつある。

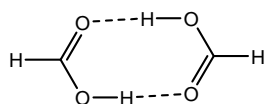


図2. ギ酸の二重水素原子移動

(3) トンネル反応を研究する優れた方法

トンネル反応を研究するためのもう一つの優れた実験方法がある。それは分子を極低温の希ガス固体の中に埋め込み、簡易型のフーリエ変換型赤外分光光度計で赤外吸収スペクトルを測定する方法である。この方法は低温希ガスマトリックス単離赤外分光法と呼ばれ、実験法自体はすでにアメリカのピメンテル教授等によって50年ほど前に確立された方法であるが、最近の量子化学計算の一種である密度汎関数法の発展に伴って、ふたたび、注目を浴びている。電子励起状態、クラスター、ラジカル分子の研究などを中心に、トンネル反応異性化に応用され、他の方法では困難な分子やクラスターのダイナミクスが解明されつつある。その理由として、マトリックス単離法によって得られる赤外吸収スペクトルが密度汎関数法によって予測される振動スペクトルパターンと一致がよいことが立証されてきたことなどが挙げられる。したがって、マトリックス単離法と密度汎関数法を組み合わせれば、非対称二極性ポテンシャル面上の複雑なトンネル反応でも研究できると期待できる。

2. 研究の目的

(1) 非対称二極小ポテンシャルの解明

これまでのトンネル反応の研究では、水素原子の移動によって生成する異性体がもとの異性体と同じ構造をしている場合がほとんどであった。すなわち、対称的な二極小ポテンシャル面上のトンネル反応である。これに対

して、水素原子の移動によって生成する異性体がもとの異性体の構造とは異なる場合もある。この場合には、水素原子は非対称な二極小ポテンシャル面上を移動することになるので、トンネル反応は複雑で解析が難しく、研究がほとんど進んでいないのが現状である。そこで、本研究では非対称二極小ポテンシャルを持つ分子のトンネル反応異性化について、マトリックス単離赤外分光法と密度汎関数法との併用によって解明を行う。

(2) 水素原子移動を伴う光反応機構の解明

非対称二極小ポテンシャル面上でのトンネル反応異性化を起こす可能性のある分子として、2-クロロ安息香酸、2-クロロプロピオン酸、2-ヒドロキシ-3-ニトロピリジン、ヒドロキシキノリン類などを選ぶ。マトリックス単離赤外分光法によって、出発物質、反応中間体、反応生成物の赤外吸収スペクトルの測定を行い、同定する。また、赤外吸収強度の時間変化から水素原子移動のダイナミクスを解明し、トンネル反応異性化の可能性を検討する。さらに、密度汎関数法によって、それぞれの異性体の最適化構造、相対エネルギー、ポテンシャル障壁の高さを計算し、非対称二極小ポテンシャルとトンネル反応異性化との関係について解明を行う。

3. 研究の方法

(1) 出発物質の立体構造の決定

固体試料を吹き付けノズルの中で加熱し、希ガスと混合した後に約10 Kに冷却したヨウ化セシウム板上に吹き付け、マトリックス単離試料を作成して、出発物質の赤外吸収スペクトルを測定する。また、量子化学計算の一種である密度汎関数法で可能性のあるすべての異性体の赤外スペクトルパターンを予測し、得られた実測と計算のスペクトルと比較を行い、出発物質の立体構造を決定する。

(2) 反応中間体の立体構造の決定

マトリックス単離試料に光照射を行い、光照射中あるいは光照射後の赤外吸収スペクトルを測定し、光照射前のスペクトルと比較することによって、水素原子がトンネル移動することによって生成する準安定異性体のピークを検出する。また、密度汎関数法で予測されるスペクトルパターンとの比較によって準安定異性体の同定および構造の決定を行い、水素原子移動のダイナミクスを検討し、光反応機構を解明する。

(3) 反応速度定数の決定

出発物質、反応中間体、生成物の赤外吸収強度の照射光時間依存性から、反応速度解析を行い、水素原子移動に関する反応速度定数

を最小二乗法によって決定する．また，様々な温度で同様の実験を行い，決定した反応速度定数の温度依存性からアレニウスプロットを行い，水素原子移動による異性化がトンネル反応であることを確認する．

(4) 重水素化物を合成して同様の実験を行い，軽水素化合物と重水素化合物の反応速度定数の比較を行い，反応速度に関する同位体効果を求める．

4. 研究成果

(1) 2-クロロ安息香酸

2-クロロ安息香酸をマトリックス単離して赤外吸収スペクトルを測定し，密度汎関数法によって予測されるスペクトルパターンと比較した．その結果，アルゴン固体中およびキセノン固体中で，カルボン酸基の水素原子の位置のみが異なる2種類の異性体(図3のSCとST)が存在することがわかった．密度汎関数法の計算結果によれば，両者のエネルギー差はわずかに 0.2 kJ mol^{-1} である．

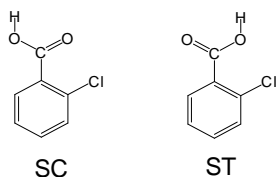


図3. 2-クロロ安息香酸の異性体

作成したマトリックス単離試料をアニーリング(試料の温度を上げて，再び下げて希ガス固体の環境を均一にすること)すると，STのスペクトルのピーク強度が減少し，逆に，SCのスペクトルのピーク強度が増加することがわかった．この現象は，ベンゼン環とカルボン酸基を結ぶC-C軸周りに回転が起こり，STがSCに変化したことを意味している．

次に，マトリックス単離試料に超高圧水銀灯から放射される紫外線を照射すると，今度はC-O軸周りに回転が起こり，STからは分子内水素結合をもつATができ，一方，SCからは分子内水素結合をもたないACが生成することがわかった(図4)．密度汎関数法の計算結果によれば，ATは約 10 kJ mol^{-1} ，ACは約 23 kJ mol^{-1} 不安定な異性体であり，本研究によって初めて観測された未知分子種である．光反応によってATおよびACが生成した後に，マトリックス単離試料を暗闇中に保存したところ，自然にC-O軸周りの回転が起こり，水素原子が分子内移動することが観測された．すなわち，ATはもとのSTに，ACはもとのSCに異性化することがわかった．暗闇中で，しかも極低温の状態でも水素原子が移動することから，この反応はトンネル異性化反応の可能性が強いことがわかった．

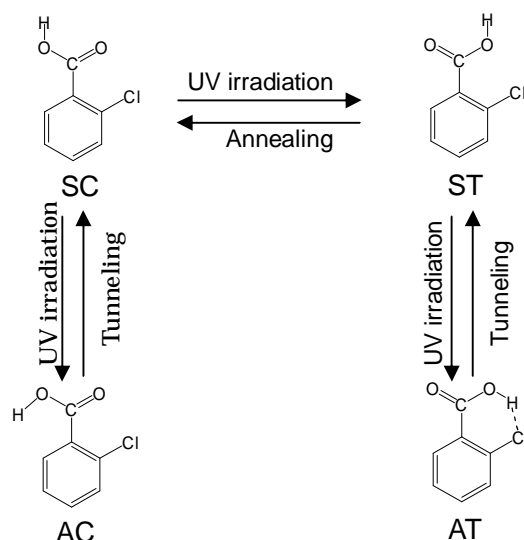


図4. 2-クロロ安息香酸の異性化反応機構

水素原子移動が非対称二極小ポテンシャル面上のトンネル反応によるものかどうかを確認するために，試料をキセノン固体中に埋め込み，様々なマトリックス温度でATがSTに異性化する際の反応速度定数を赤外吸収スペクトルの強度変化から求めた．様々な温度で，反応速度の最小二乗法解析によって求めた反応速度定数の対数を温度の逆数に対してプロットしたところ，アレニウスプロットにはならなかった(図5)．すなわち，20 Kまでは反応速度定数は直線的に減少し，20 K以下ではほとんど変化しなくなった．このことは，ATからSTへ異性化する際の水素原子移動がトンネル反応によるものであることを意味している．

さらに，トンネル異性化を確認するために，カルボン酸基の水素原子を重水素化して，同様の実験を行った．その結果，重水素原子の移動による異性化の反応速度が著しく遅くなることがわかった．トンネル反応は質量に大きく依存することが知られていることから，低温希ガス固体中でATからSTへの戻り反応，および，ACからSCへの戻り反応はトンネル反応による分子内水素原子移動であると結論した．

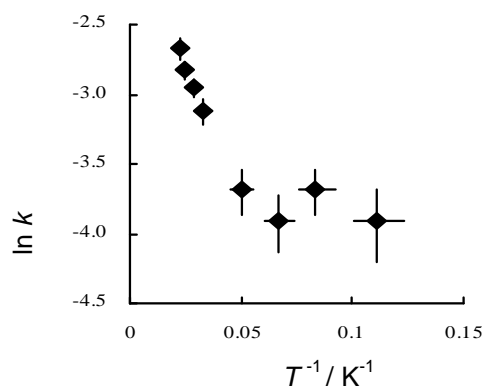


図5. 反応速度定数のアレニウスプロット

(2) 2-ヒドロキシ-3-ニトロピリジン
ヒドロキシピリジン類は水酸基の水素原子がピリジン環の窒素原子に移動することによって、ケト-エノール互変異性化することが知られている(図6)。

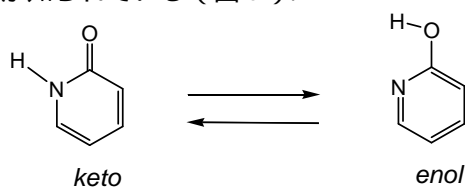


図6. ケト-エノール互変異性

そこで、まず、2-ヒドロキシ-3-ニトロピリジンがケト型として存在するか、エノール型として存在するかを調べるために、試料をマトリックス単離して、赤外吸収スペクトルを測定した。その結果、水酸基の存在を示す O-H 伸縮振動に対応するピークを 3230 cm^{-1} 観測することができた。また、水酸基を重水素化すると、O-D 伸縮振動に対応するピークを 2440 cm^{-1} 付近に観測することができた。したがって、2-ヒドロキシ-3-ニトロピリジンは水酸基をもつエノール型として存在することがわかった。図7に示すように、エノール型には水酸基の水素原子の位置によって、*syn*型と*anti*型が存在する。実測の赤外吸収スペクトルを密度汎関数法によって得られた *syn*型および*anti*型の計算スペクトルと比較すると、水酸基の水素原子がピリジン環の窒素原子に対して*anti*型であることがわかった。

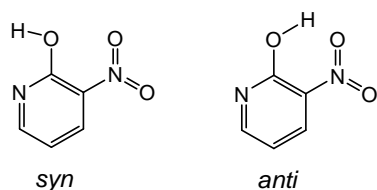


図7. 2種類のエノール型異性体

この*anti*型は、水酸基の酸素原子の孤立電子対と、ピリジン環の窒素原子の孤立電子対との間の反発のために不安定化されている。しかし、水酸基とニトロ基との間の分子内水素結合によって安定化されていて、密度汎関数法によれば、*anti*型のエネルギーは*syn*型よりも約 20 kJ mol^{-1} 安定である。

マトリックス単離試料に 350 nm よりも長波長の紫外線および可視光線を照射すると、水酸基の水素原子がピリジン環の窒素原子に移動して、ケト型が生成することがわかった。また、紫外光および可視光を照射しているときに生成する過渡種の赤外吸収スペクトルを測定することができた。密度汎関数法によって可能性のある反応中間体についてスペクトルを計算し、実測のスペクトル

と比較することによって、過渡種をこれまで知られていなかったエノール型の*syn*型に帰属することができた。*syn*型は*anti*型の水酸基の水素原子が紫外光の照射によって C-O 軸周りに回転することによって生成する。また、紫外光および可視光の照射をやめると、*syn*型のスペクトルは完全に消え、代わりに、もとの*anti*型のピークの赤外吸収強度が増加することがわかった。このことは水酸基の水素原子が非対称二極性ポテンシャル面上でトンネル反応によって移動する可能性を示している。

水酸基の水素原子を重水化した試料について、同様の実験を行ったところ、*syn*型から*anti*型への戻り反応は起こらず、反応に関する大きな同位体効果が得られた。この結果からも、*syn*型から*anti*型への分子内水素原子移動がトンネル反応異性化によるものであると結論できる。

一方、可視光線をカットして、 365 nm 付近の紫外線のみを照射すると、水酸基の水素原子がニトロ基に移動して、アシニトロ基に異性化することを見出した。実測の赤外吸収スペクトルと密度汎関数法による計算スペクトルパターンとの比較から、アシニトロ基の構造は *cis-cis*型であると結論した。生成したアシニトロ型は、紫外線をカットして、 410 nm よりも長波長の可視光線を照射すると、トンネル異性化によって、エノール型の*anti*型にもどることを確認した。2-ヒドロキシ-3-ニトロピリジンの分子内水素原子移動の結果を図8にまとめる。

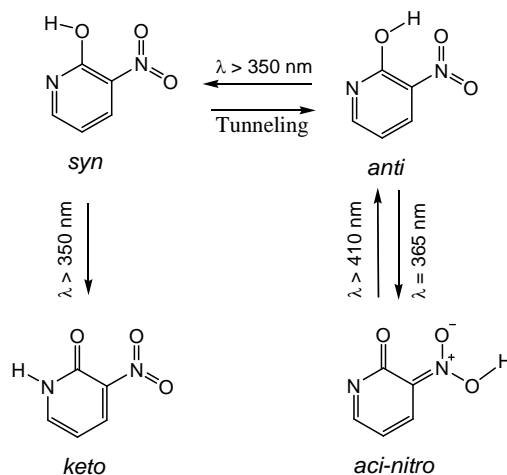


図8. 2-ヒドロキシ-3-ニトロピリジンの光反応機構

(3) 2-クロロプロピオン酸

2-クロロプロピオン酸には3種類の異性体が考えられる(図9)。密度汎関数法によれば、S1が最も安定であり、S2はS1よりもわずかに 1 kJ mol^{-1} 不安定、A1は酸素原子の孤立電子対同士の反発によって、S1よりも約 8 kJ mol^{-1} 不安定である。

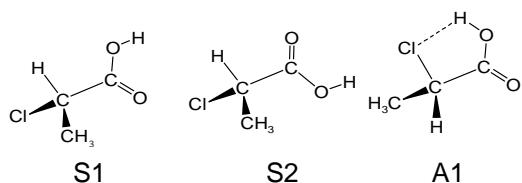


図9. 2-クロロプロピオン酸の異性体

マトリックス単離した状態では、3種類の異性体の中でS1とS2が主に存在し、A1はほとんど存在しないことがわかった。これは相対エネルギーに基づくボルツマン分布を反映した結果である。

マトリックス単離試料に240 nmよりも長波長の紫外線を照射すると、S1もS2も減少して、新たな2種類の光反応生成物のスペクトルを観測することができた。それらを密度汎関数によって計算されたスペクトルパターンと比較して、一つはA1に帰属することができた。すなわち、C-O軸周りの回転による光異性化が起こったと結論した。もう一つの光反応生成物はA1に比べてゆっくりと生成し、反応の誘導期間を示した。また、この光反応生成物は1912 cm⁻¹に特徴的な強いピークを示した。この領域にピークをもつ化合物としてはラクトン化合物が考えられる。そこで、密度汎関数法によってメチルオキシラノン(MON)のスペクトルパターンを計算して実測のスペクトルと比較したところ、よい一致が得られた。したがって、2-クロロプロピオン酸のA1から塩化水素が脱離してメチルオキシラノンが生成したと結論した(図10)。

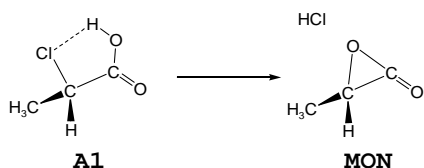


図10. メチルオキシランの生成

S1とS2からA1ができ、A1から塩化水素が脱離してMONができるという反応機構を仮定し、赤外吸収強度の照射時間依存性を利用して反応速度解析を行った。その結果を図11に示す。S1はS2よりA1はMONの赤外吸収強度の変化を示している。また、曲線は最小二乗法解析によって得られた反応速度定数を使って計算した値を示している。反応速度解析の結果、C-O軸周りの回転のみでA1に異性化するS1のほうが、C-C軸周りの回転とC-O軸周りの回転の両方を必要とするS2からA1への異性化よりも反応が速いことがわかった。また、A1から塩化水素が脱離するときには、紫外線の照射によって水素原子がトンネル反応で移動する可能性が高いこともわかった。

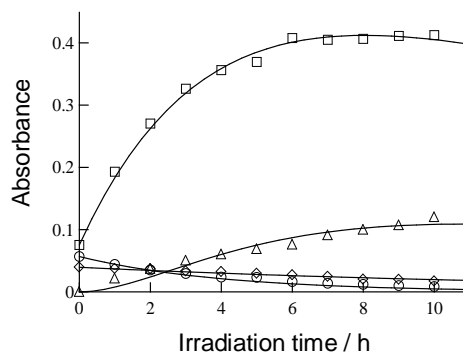
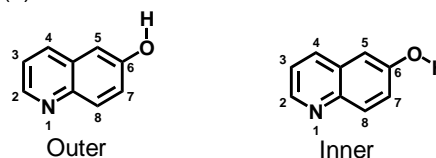


図11. 赤外吸収強度の照射時間依存性

(4) ヒドロキシキノリン類

マトリックス単離赤外分光法および密度汎関数法を用いて、6-ヒドロキシキノリン(6-HQ)および7-ヒドロキシキノリン(7-HQ)の光反応機構の解明を行った。出発物質の構造については、それぞれ2種類の異性体が考えられる。実測と計算のスペクトルを比較した結果、両者とも水酸基の水素原子の位置がキノリン環の外側に向いているOuter型であることがわかった(図12)。

(a) 6-HQ



(b) 7-HQ



図12. ヒドロキシキノリン類の異性体

マトリックス単離試料に300 nm付近の紫外線を照射すると、水酸基の水素原子が脱離して、これまでに知られていなかったキノリノキシラジカルが生成することがわかった。また、2個の水素原子が同時に脱離してケトカルベンが生成し、さらにWolff転移によってシクロペンタジエニルケテン化合物が生成することがわかった。生成したシクロペンタジエニルケテンは第二の光を吸収して、一酸化炭素を解離する。また、7-HQでは、水酸基の水素原子が分子内でキノリン環の窒素原子に移動して、わずかながらケト型も生成することもわかった。

振動解析および赤外吸収強度の照射時間依存性に関する反応速度解析から、6位のケテンが生成することもわかった。6位のケテンの赤外吸収スペクトルは観測されてい

ないけれども、生成速度が遅く、反応速度が速く、結果的に寿命が短いと考えれば説明できる。その原因として、非対称二極性ポテンシャル面上で、水酸基の水素原子がキノリン環上の最も近くにある水素原子と相互作用をして、トンネル反応によって水素分子を生成するためであると結論した。

ヒドロキシキノリン、キノリノキリルラジカル、シクロペンタジエニルケテン、一酸化炭素の赤外吸収強度の照射光時間依存性に関する反応速度解析から、最小二乗法によって、それぞれの反応速度定数を求めることができた。本研究で解明した 6-HQ および 7-HQ それぞれの光反応機構を図 13 および図 14 に示す。

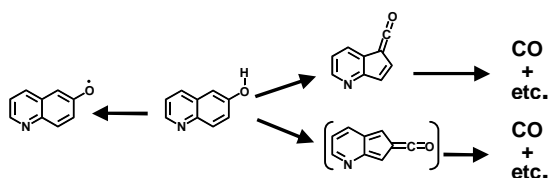


図 13 . 6 - HQ の光反応機構

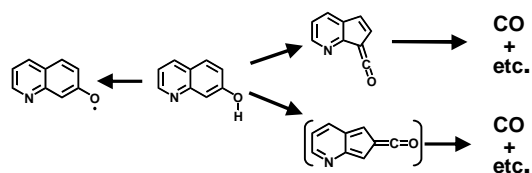


図 14 . 7 - HQ の光反応機構

(5) 学術的な特色と今後の展望

本研究では、これまで不可能と考えられていた複雑な非対称二極小ポテンシャルをもつ分子のトンネル異性化反応の機構の解明を試みた。マトリックス単離赤外分光法によって観測される赤外吸収スペクトルと密度汎関数法によって予測されるスペクトルパターンを比較することによって、異性体による赤外吸収スペクトルのほんのわずかな違いに注目し、複雑な分子のトンネル異性化を解明することができた。また、光異性化とトンネル異性化の両方を同時に観測することによって、それぞれの機構を同時に解明することができた。

これらの成果は、他の実験手法では解明することが困難な課題の克服であり、トンネル反応異性化の解明によって、分子間相互作用の研究、分子レベルでの溶媒和の研究にも発展することが期待できる。その結果、現在、様々な分野で盛んに研究が行われているクラスターサイエンスやナノサイエンスなどの分野の発展に貢献すると思われる。また、本研究による非対称二極小ポテンシャルの制御が可能になれば、分子レベルでのスイッチングやメモリーなど、ナノテクノロジーへの応用も期待できる。

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 4 件)

M. Sekine, Y. Nagai, H. Sekiya, M. Nakata, "Photo-Induced Hydrogen-Atom Eliminations of 6-Hydroxyquinoline and 7-Hydroxyquinoline Studied by Low-Temperature Matrix-Isolation Infrared Spectroscopy and Density-Functional-Theory Calculations", *J. Phys. Chem. A*, in press. 査読有

S. Nishino, M. Nakata, "Photoreaction Mechanism of 2-Chloropropionic Acid in a Low-Temperature Argon Matrix", *J. Mol. Structure*, 875(1-3), 520-526 (2008). 査読有
S. Nishino, M. Nakata, "Intramolecular Hydrogen Atom Tunneling in 2-Chlorobenzoic Acid Studied by Low-Temperature Matrix-Isolation Infrared Spectroscopy", *J. Phys. Chem. A*, 111 (30), 7041 -7047 (2007). 査読有

M. Nagaya, M. Nakata, "Dynamics of Intramolecular Hydrogen-Atom Migrations in 2-Hydroxy-3-nitropyridine Studied by Low-Temperature Matrix-Isolation Infrared Spectroscopy and Density Functional Theory Calculation", *J. Phys. Chem. A*, 111 (28), 6256 -6262 (2007). 査読有

[学会発表](計 4 件)

関根 正彦 中田 宗隆 永井 裕子 関谷 博, 「低温マトリックス単離赤外分光法による 5 - ヒドロキシキノリンおよび 7 - ヒドロキシキノリンの光反応機構」, 分子科学討論会, 2008 年, 9 月, 福岡.

関根 正彦 中田 宗隆 永井 裕子 関谷 博, 「低温マトリックス単離赤外分光法による 6 - ヒドロキシキノリンの光反応機構」, 分子科学討論会, 2008 年, 9 月, 福岡.

M. Nakata, "Intramolecular hydrogen-atom migration and tunneling isomerization in low-temperature rare-gas matrices", 7th International Conference on Low Temperature Chemistry, Helsinki, August 24-29, 2008. (Invited)

長屋真紀, 中田宗隆, 「2-ヒドロキシ-3-ニトロピリジンの 3 種類の分子内水素原子移動とトンネル異性化」, 分子科学会, 2007 年, 9 月, 仙台.

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

中田 宗隆 (NAKATA MUNETAKA)

東京農工大学・大学院共生科学技術研究院・教授

研究者番号 : 4 0 1 4 3 3 6 7