

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20550005

研究課題名（和文） 気相における反応中間体イオンの新奇構造分光解析と光誘起反応制御

研究課題名（英文） Spectroscopic study of novel cluster structures created as chemical intermediates in supersonic molecular beams

研究代表者 三上 直彦 (MIKAMI NAOHIKO)

東北大学・大学院理学研究科・名誉教授

研究者番号：70004447

## 研究成果の概要（和文）：

超音速分子線・赤外分光解析法によって下記の分子クラスターイオン種の構造を解析した。

1.  $[(C_6F_5NH_3)_n]^+$  ( $n=1,2$ )の構造が芳香族求核置換反応中間体として想定されていた $\sigma$ -complex型であることを始めて実証し、 $[Benzene-(Methanol)_n]^+$  ( $n=2,3$ )も同様の解析から、 $\sigma$ -complex型であることを明らかにした。
2. 大サイズ $H^+(H_2O)_n$  ( $n=21\sim 200$ )の水素結合ネットワーク形態を解析し、サイズ増大とともに液体水から固体氷のネットワーク形態に類似してくる様子を見出し、その形態が内部エネルギーに強く依存することを明らかにした。
3. 酢酸やアセトンの2量体等の光イオン化後に起きる異性化反応について、エノール型カチオンが生成することを見出し、反応経路の解析や最安定構造の解析を行った。

## 研究成果の概要（英文）

Spectroscopic studies on jet-cooled molecular cluster cations have been carried out for the following systems;

1. IR and electronic spectroscopy of  $[C_6H_6(NH_3)_n]^+$  ( $n = 1$  and  $2$ ) revealed that their stable forms are of  $\sigma$ -complex type, in which the ammonia moiety is covalently bonded to the benzene moiety as expected as the reaction intermediate of nucleophilic substitution of aromatics. The similar structures of  $[Benzene-(Methanol)_n]^+$  ( $n=2, 3$ ) were also investigated in combination with quantum chemical calculations.
2. H-bond network structures of  $H^+(H_2O)_n$  ( $n=20\sim 200$ ) were investigated by IR spectroscopy. It was found that the spectral features of the clusters with increasing cluster size become similar to the characteristic features of water and of ice, indicating the network morphology of the large-size clusters transmutes gradually to those of the bulk systems. It was also found that the spectral feature depends on the internal energy in the species.
3. Structures of neutral and cationic clusters of acetone and of acetic acid were investigated by using IR spectroscopy based on vacuum-ultraviolet one-photon ionization detection. It was found that the keto-enol transition is generated after the ionization for many clusters, such as their dimers, whereas their neutrals are of the keto-form. The isomerization mechanism was discussed in relation to their proton affinities and the potential surface of the proton-transfer coordinate.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,900,000	1,170,000	5,070,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：分子分光

### 1. 研究開始当初の背景

化学反応の中間体あるいは遷移状態領域における結合構造は、反応経路や反応効率に関わる化学反応制御の基本情報として意義が大きいので、古くから研究されてきた。近年のフェムト秒極短時間パルスレーザー等の発展によって、短寿命種創生や遷移状態領域の形成が可能になったが、創生された物質状態の検出方法には一定の限界があるため、短寿命種や遷移状態領域の精緻な結合構造解析は実現していない。また、ごく最近注目を浴びている超高強度光子場による分子制御や極短パルス光位相制御による反応制御の方法が理論的観点を中心として活発に展開されているが、数原子分子程度の対象物に限定され、現実的な化学物質の反応制御には多くの困難がある。

一方、近年の量子化学理論計算法の発展は目覚ましいものがあり、化学反応物質構造推定に関わる理論計算は長足の進歩で発展しており、現実的反応系に対する分子設計は実用的段階に到達している。また、反応中間体構造や遷移状態領域の理論計算手法も著しい展開を遂げている。しかしながら、その様な理論手法展開の検証となるべき実験事実が稀少であることから、安定系の場合に比べて不安定反応中間体や遷移状態領域の構造解析に関する信頼性が十分とは言えない。

### 2. 研究の目的

超音速分子線発生装置で生成した気相クラスターをイオン化すると、種々の新奇イオン種を効率よく発生することが出来る。その際、質量分析法と赤外分光法とを結合して新開発した物質構造解析手法を活用して、反応中間体イオンに相当する新奇イオン種の非古典的結合構造を分光解析し、量子化学理論計算手法改良に資する実験的指針を提供するとともに、その反応中間体イオン種の特異構造に関係する振動励起・電子励起を利用した新しい光誘起反応制御法を開拓する。

具体的対象として以下の物質系に注目し、上記の目標を実現する。

(1) 芳香族有機化合物の求電子置換反応や求核置換反応の反応中間体イオン種

(2) 有機化合物の質量スペクトルに現れる非化学量論的新奇結合形態フラグメント種

(3) 有機金属化合物（有機ケイ素系、有機ホウ素系）の異常原子価中間体

### 3. 研究の方法

研究手法の概要は以下の通りである。

(1) 超音速分子線発生装置で生成した中性クラスターを反応前駆体として各種イオン化法によりイオン群を生成し、

(2) 選別用質量分析器によって観測対象イオン種を選別し、イオン捕捉器に導いて各種の波長可変レーザー光を照射し、

(3) その光解離生成物を分析用質量分析器で特定フラグメントイオン生成強度をレーザー波長の関数として計測して、対象イオン種の分光スペクトルを得る。

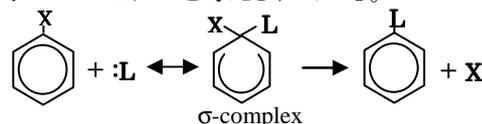
(4) 分光解析データと量子化学計算解析と合わせて、特異構造情報を得る。

(5) 光誘起反応制御にも、同様の手法で生成した特殊イオン種を OPO/OPA 赤外光照射し励起して、その生成物を解析する。

### 4. 研究成果

#### (1) 気相孤立系における芳香族求核置換反応中間体構造の解明

ベンゼンカチオンに  $\text{H}_2\text{O}$  や  $\text{NH}_3$  などの極性分子が結合したクラスターイオン  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{-L}]^+$  ( $\text{L}=\text{H}_2\text{O}, \text{CH}_3\text{OH}, \text{NH}_3, \dots$ ) の構造は、芳香族イオン中間体を經由する求核置換型有機化学反応の分子モデルであり、また、生体系における酸化された芳香環が関与する生化学的反応の分子レベルモデルと考えられている。



我々は既に  $\text{L}=\text{NH}_3$  について、ベンゼン環とアンモニアの N 原子の間に  $\sigma$ -結合が生成されて、芳香族求核置換反応中間体とされている  $\sigma$ -complex を形成していることを分光学的に解明した。この現象を更に一般化する目的で、一連の  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{-L}]^+$  型クラスターについて、赤外スペクトルや電子スペクトルの計測と量子化学計算とを行い、それらの構造解析を行った。その結果以下のことを始めた明らかにして、その成果を米国や欧州の学術誌に公表した。

#### ① $\text{C}_6\text{H}_6/\text{NH}_3$ 系

図1(a)は  $[\text{C}_6\text{H}_6(\text{NH}_3)]^+$  の赤外スペクトル、(b)は量子化学計算で得られた  $\sigma$ -complex 構造とその赤外スペクトルシミュレーション、(c)は光イオン化質量スペクトルに現れるフラグメント種を示す。

図1 (a) と (b) が良く一致することは、この中間体が  $\sigma$ -complex 型であることを明示しており、これまでに得られていた結果を確認した。図1(c) は生成イオン種の割合を示しているが、主生成

物は $\sigma$ -complex,  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{-(NH}_3\text{)}_1]^+$ であり、 $\text{H}_2$  脱離や  $\text{H}$  脱離反応によって生成するアニリンイオン,  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{-(NH}_2\text{)}]^+$  や アニリニウムイオン,  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{-(NH}_3\text{)}]^+$  はほとんど生成しない。

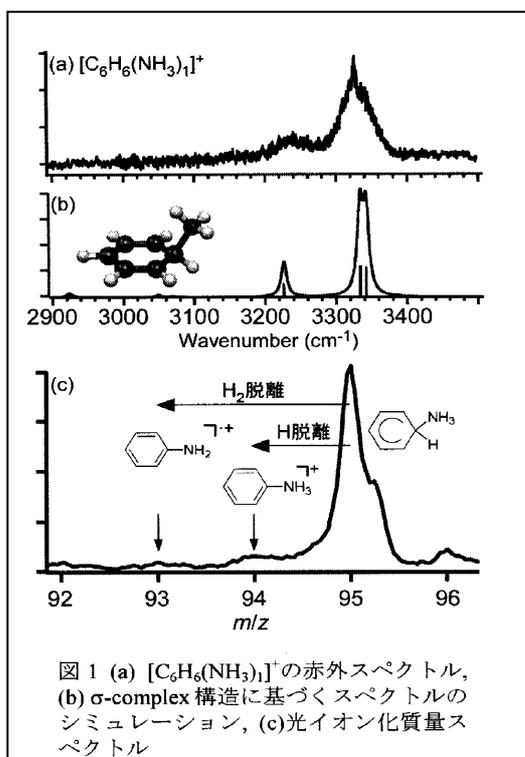


図 1 (a)  $[\text{C}_6\text{H}_6(\text{NH}_3)_1]^+$  の赤外スペクトル, (b)  $\sigma$ -complex 構造に基づくスペクトルのシミュレーション, (c) 光イオン化質量スペクトル

溶液中での求核置換反応最終生成物はアニリンイオンであることと比較すると、気相孤立系では中間体に留まったまま最終生成物に至っていないことを意味している。従って、図1(c)の結果は最終生成物に至る反応経路の最終段階に何らかの反応障壁が存在することを示唆している。

### ② $\text{C}_6\text{F}_6/\text{NH}_3$ 系

$\text{C}_6\text{H}_6/\text{NH}_3$  系では最終生成物に至っていないことは、 $\text{H}$  脱離や  $\text{H}_2$  脱離反応が障害となっていると考えられるので、図2に最終脱離反応が効率的な  $\text{C}_6\text{F}_6/\text{NH}_3$  系について同様な計測を行った結果を示す。

図 2 (a), (b) は  $\text{C}_6\text{F}_6/\text{NH}_3$  系でも  $\sigma$ -complex 型中間体が形成されていることを示している。一方、(c)の結果は  $\text{C}_6\text{H}_6/\text{NH}_3$  系と対照的で、 $\text{HF}$  脱離反応後の最終生成物の割合が顕著である。同時に、出発物質、 $\text{C}_6\text{F}_6^+$ 、フラグメントイオンの生成割合も顕著であり、 $\sigma$ -complex 型中間体からの反応経路の相対的エネルギー関係を暗示している。

### ③ $\text{C}_6\text{H}_6\text{-(CH}_2\text{OH)}_n$ 系

図3は、これまでに判明した  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{-L}]^+$  型イオン  $\text{L}=\text{H}_2\text{O}, \text{CH}_2\text{OH}, \text{CH}_3\text{COOH}, \text{NH}_3$  の  $n=1$  における最安定構造を示している。

すなわち、 $\text{L}$  が水、メタノール、酢酸の場合には、それらとのベンゼンクラスターは電荷・双極子相互作用や水素結合などの非共有結合性相互作用によって形成されている。一

方、アンモニアでは窒素部分がベンゼン環の炭素にしっかりと  $\text{C-N}$  結合した  $\sigma$ -complex 型になっている。

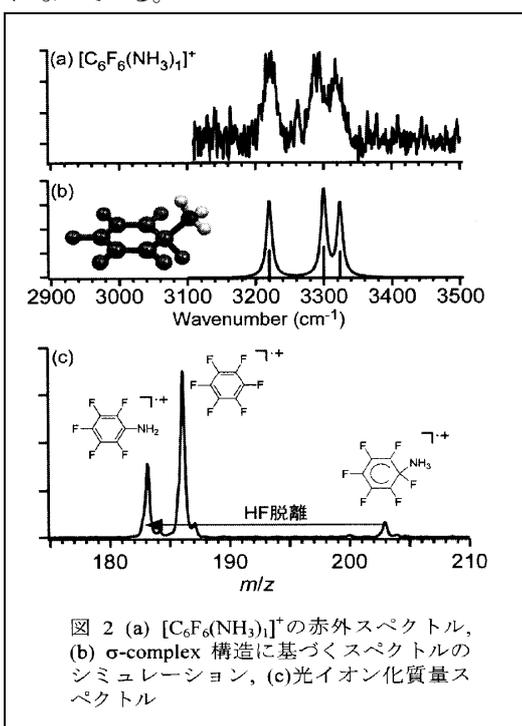


図 2 (a)  $[\text{C}_6\text{F}_6(\text{NH}_3)_1]^+$  の赤外スペクトル, (b)  $\sigma$ -complex 構造に基づくスペクトルのシミュレーション, (c) 光イオン化質量スペクトル

この様な系での反応は媒体の有無によって著しく変化することが予想されるので、メタノール系について、 $n=2,3$  の場合の中間体構造形態変化を分光計測と量子化学計算による解析を行った。

その結果は、図 4 (e) に示したように、2 番目のメタノールが付加すると 1 番目のメタノールとベンゼン環との結合形態が著しく変化して、 $\sigma$ -complex 型構造になることが見出された。溶媒分子数を更に増加した  $n=3$  においても同様の結果を得ている。

また、 $\text{C}_6\text{H}_6\text{-(NH}_3)_n$  系についての赤外分光計測、電子スペクトル計測を行って、溶媒分子による中間体構造変化の解析を行った。

これらの成果は、米国化学会誌、同物理学会誌、欧州学術誌などに公表済みである。

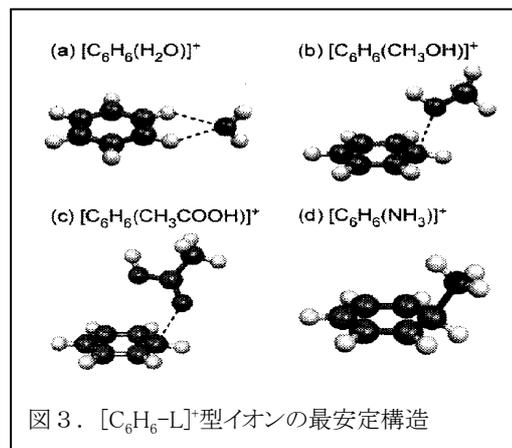
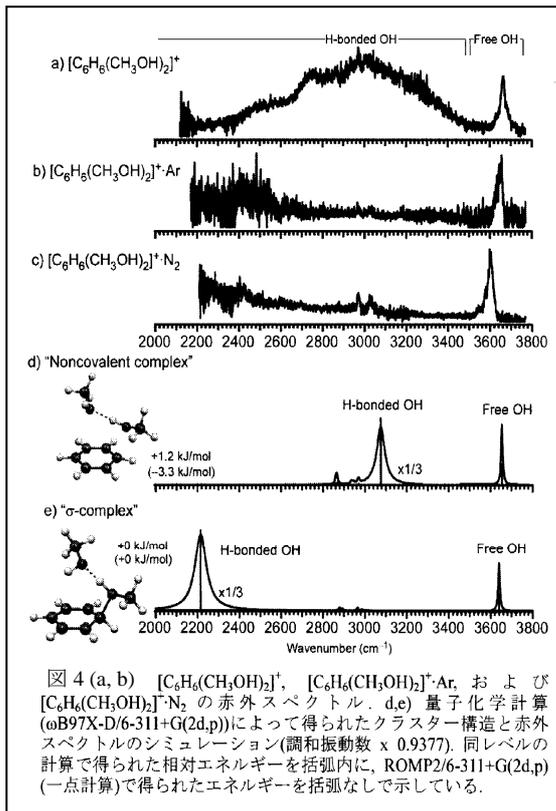
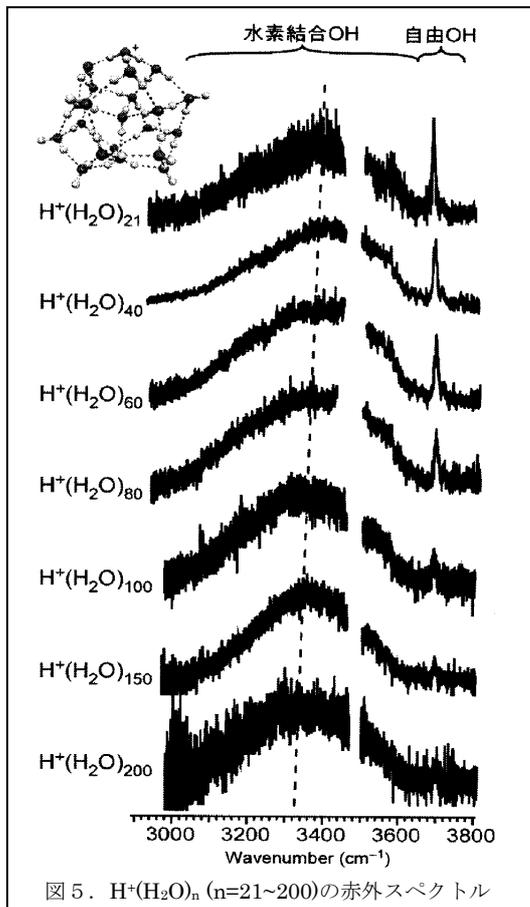


図 3.  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{-L}]^+$  型イオンの最安定構造



(2) プロトン付加型水クラスター  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  の水和ネットワーク形態解析

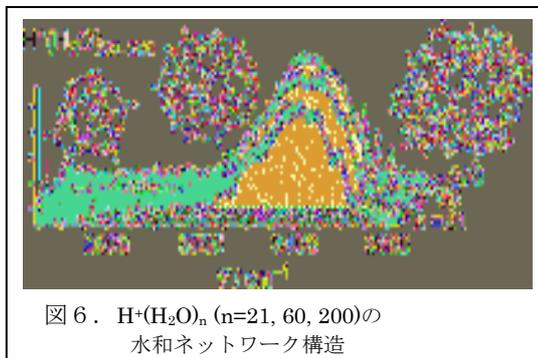


平成16-19年度科研費特別推進研究において実施した研究課題を更に推し進め、 $n=200$ を超えるプロトン付加型巨大水和ネットワーク構造の赤外分光計測結果を量子化学計算によって解析した。

図5は、 $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=21\sim 200$ ) の赤外スペクトルの主なものである。水素結合OHに起因するブロードなバンドがサイズが大きくなるに従って低振動数側にシフトし、一方、自由OHに起因する鋭いピークは次第に強度を失って行く様子を始めて観測した。

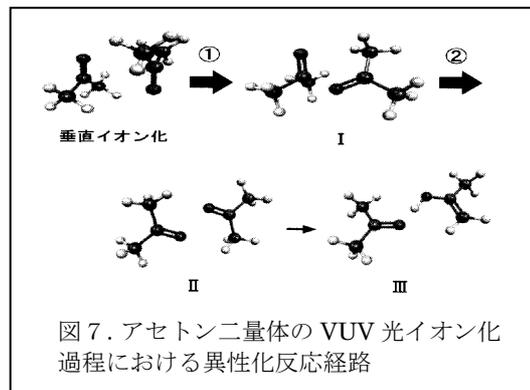
この結果を量子化学計算解析によって解析すると、 $n=21, 60, 200$  における代表的な水和ネットワーク構造が、図6に示されている様な形態であることが分かった。

これらの成果は、欧州学術誌、米国物理学会誌などに公表している。



(3) アセトン2量体等の光イオン化に伴う異性化反応ダイナミクス

連携研究者によって開発されたVUV光イオン化検出赤外分光法を用いて、酢酸2量体や酢酸・水クラスター、酢酸・メチルアルコールクラスターなどを光イオン化して得られる最安定イオン種構造がそれぞれ特有の形態になることを明らかにした。また、中性アセトン2量体を垂直イオン化して、その後イオン状態の最安定構造に変化する過程を調べた。その結果、図7に示されるようなダイナミクスを経て、最安定2量体イオン構造=エノール型正イオンに中性アセトンが水素結合した形態、に至ることを見出した。その他、同様の手段を用いて、アセトン・水クラスターのVUV光イオン化誘起プロトンマイグレーションを



見出すなどの結果を得た。これらの成果は、欧州の学会誌などに公表した。

#### 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15件)

- ① Infrared Spectra and Hydrogen Bond Network Structures of Large-sized Protonated Water Clusters  $H^+(H_2O)_n$  ( $n = 20-200$ ), K. Mizuse, N. Mikami, and A. Fujii, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 10119-10122 (2010). [査読有]
- ② Catalytic Action of a Single Water Molecule in a Proton-Migration Reaction, Y. Matsuda, A. Yamada, K. Hamashima, N. Mikami, and A. Fujii, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 4898-4901 (2010). [査読有]
- ③ Infrared and Electronic Spectroscopy of Benzene-Ammonia Cluster Radical Cations  $[C_6H_6(NH_3)_{(1,2)}]^+$ : Observation of Isolated and Microsolvated  $\sigma$ -Complexes, K. Mizuse, H. Hasegawa, N. Mikami, and A. Fujii, *J. Phys. Chem. A* **114**, 11060-11069 (2010). [査読有]
- ④ Vibrational spectroscopy of size-selected neutral and cationic clusters combined with vacuum-ultraviolet one-photon ionization detection, Y. Matsuda, N. Mikami, and A. Fujii, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 1279-1290 (2009). [査読有]
- ⑤ Proton switch correlated with the morphological development of the hydrogen-bond network in  $H^+(MeOH)_m(H_2O)_1$  ( $m=1-9$ ): A Theoretical and Infrared Spectroscopic Study, D. Bing, J.-L. Kuo, K. Suhara, A. Fujii, N. Mikami, *J. Phys. Chem.*, **A113**, 2323-2332 (2009). [査読有]
- ⑥ Infrared spectroscopy for acetone and its dimmer based on photoionization detection with tunable coherent vacuum-ultraviolet light, Y. Matsuda, K. Ohta, N. Mikami, and A. Fujii, *Chem. Phys. Lett.*, **471**, 50-53 (2009). [査読有]
- ⑦ Predissociation Mechanism and Dynamics of HCP, M. Namai, T. Sasaki, H. Ishikawa, H. Morikuni, and N. Mikami, *J. Phys. Chem. A* **113**, 13081-13088 (2009). [査読有]
- ⑧ Interpreting the Physical Background of Empirical Solvent Polarity via Photodetachment Spectroscopy of Microsolvated Aromatic Ketyl Anions, T. Maeyama, Y. Yoshida, I. Yagi, N. Mikami, and A. Fujii, *J. Phys. Chem. A* **113**, 10593-10602 (2009). [査読有]
- ⑨ Experimental and theoretical determination of the accurate interaction energies in benzene-halomethane: the unique nature of the activated  $CH/\pi$  interaction of haloalkanes, A. Fujii, K. Shibasaki, T. Kazama, R. Itaya, N. Mikami, and

S. Tsuzuki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 2836-2843 (2008). [査読有]

⑩ Observation of an Isolated Intermediate of the Nucleophilic Aromatic Substitution Reaction by Infrared Spectroscopy, H. Hasegawa, K. Mizuse, M. Hachiya, Y. Matsuda, N. Mikami, and A. Fujii, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 6008-6010 (2008). [査読有]

⑪ Size-Selected Infrared Predissociation Spectroscopy of Neutral and Cationic Formamide-Water Clusters: Stepwise Growth of Hydrated Structures and Intracuster Hydrogen Transfer Induced by Vacuum-Ultraviolet Photoionization, D. Sakai, Y. Matsuda, M. Hachiya, M. Mori, A. Fujii, and N. Mikami, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 6840-6849 (2008). [査読有]

⑫ Comprehensive Analysis of the Hydrogen Bond Network Morphology and OH Stretching Vibrations in Protonated Methanol-Water Mixed Clusters,  $H^+(MeOH)_1(H_2O)_n$  ( $n=1-8$ ), Jer-Lai Kuo, Z. Xie, D. Bing, A. Fujii, T. Hamashima, K. Suhara, and N. Mikami, *J. Phys. Chem.*, **A 2008**, *112*, 10125-10133 (2008). [査読有]

⑬ Infrared predissociation spectroscopy of cluster cations of protic molecules,  $(NH_3)_n^+$ ,  $n=2-4$  and  $(CH_3OH)_n^+$ ,  $n=2,3$ , M. Hachiya, Y. Matsuda, K. Suhara, N. Mikami, and Asuka Fujii, *J. Chem. Phys.*, **129**, 094306 (2008). [査読有]

⑭ Solvent Reorientation Process in the "Twisted" Intramolecular Charge-Transfer Process of Cyanophenyldisilane- $(H_2O)_2$  Cluster Investigated by Transient Infrared Spectroscopy, M. Sugiyama, H. Ishikawa, W. Setaka, M. Kira, and N. Mikami, *J. Phys. Chem.*, **A 2008**, *112*, 1168-1171 (2008). [査読有]

⑮ Dynamics of hydrogen-bonded OH stretches as revealed by single-mode infrared-ultraviolet laser double resonance spectroscopy on supersonically cooled clusters of phenol, A. Doi and N. Mikami, *J. Chem. Phys.*, **129**, 154308 (2008). [査読有]

[学会発表] (計18件)

①「ジエチルエーテルクラスターの光イオン化ダイナミクス」、花上謙一、松田欣之、三上直彦、藤井朱鳥、第2回分子科学討論会 2010年9月15日 大阪。

②「大サイズプロトン付加水クラスターの赤外スペクトルにおける内部エネルギー依存性」、水瀬賢太、三上直彦、藤井朱鳥、第4回分子科学討論会、2010年9月15日、大阪。

③「アセトン二量体の光イオン化誘起異性化反応」、花上謙一、松田欣之、保木邦仁、三上直彦、藤井朱鳥、第2回分子科学討論会 2010年9月15日 大阪。

- ④「[Benzene-(Methanol)<sub>n</sub>]<sup>+</sup>(n=2,3)赤外スペクトルの再検討～σ-complex 生成の可能性～」、鈴木雄太、水瀬賢太、三上直彦、藤井朱鳥、第4回分子科学討論会、2010年9月14日、大阪。
- ⑤「ベンゼン・アルカン系におけるCH/π相互作用エネルギーの決定」～相互作用エネルギーと平均分極率との相関～」、林聖将、朴幸佑、風間隆希、三上直彦、藤井朱鳥、第4回分子科学討論会、2010年9月14日、大阪。
- ⑥「ラジカルカチオン状態における水クラスターの水素結合ネットワーク構造」、水瀬賢太、松田欣之、三上直彦、藤井朱鳥、第4回分子科学討論会、2010年9月14日、大阪。
- ⑦「気相クラスター新奇水素結合系の分光研究」三上直彦、招待講演 理研シンポジウム「動的水和構造と分子過程 III」2009年11月24日 理化学研究所 Spring 8、播磨。
- ⑧「真空紫外1光子でイオン化されたアセトンおよびその二量体の構造」、花上謙一、松田欣之、太田圭亮、三上直彦、藤井朱鳥、第3回分子科学討論会、2009年9月23日、名古屋。
- ⑨「巨大サイズプロトン付加水クラスターの赤外分光」、水瀬賢太、三上直彦、藤井朱鳥、第3回分子科学討論会、2009年9月23日、名古屋。
- ⑩「アセトン・水クラスターの真空紫外光イオン化誘起プロトンマイグレーション」、松田欣之、山田綾子、三上直彦、藤井朱鳥、第3回分子科学討論会、2009年9月22日、名古屋。
- ⑪「水素結合の不思議」、三上直彦、招待講演 平成21年度日本化学会化学教育協議会東北大会、2009年9月20日、日大工学部、郡山。
- ⑫「酢酸の水素結合クラスターの真空紫外光イオン化検出赤外解離分光」、太田圭亮、松田欣之、藤井朱鳥、三上直彦、第2回分子科学討論会 2008年9月26日 福岡。
- ⑬「プロトン付加水クラスターH<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>における大規模水素結合ネットワーク構造」、水瀬賢太、三上直彦、藤井朱鳥、第2回分子科学討論会2008年9月26日 福岡。
- ⑭「気相孤立系における芳香族求核置換反応中間体の赤外分光」、水瀬賢太、長谷川勇人、蜂谷正樹、松田欣之、三上直彦、藤井朱鳥、第2回分子科学討論会2008年9月26日 福岡。
- ⑮「マイクロ溶媒和負イオンの光電子脱離分光から見た“溶媒極性”の物理的背景(1)」、前山俊彦、吉田啓二、八木泉、藤井朱鳥、三上直彦、第2回分子科学討論会 2008年9月25日 福岡。
- ⑯「マイクロ溶媒和負イオンの光電子脱離分光から見た“溶媒極性”の物理的背景(2)」、吉田啓二、前山俊彦、八木泉、藤井朱鳥、三上直彦、第2回分子科学討論会 2008年9月25日 福岡。
- ⑰「プロトン付加メタノール・水混合クラスターの構造と赤外スペクトル」、Xie Zhi-Zhong, Bing Dan, Kuo Jer-Lai, 藤井朱鳥、濱島徹、須原健一郎、三上直彦、第2回分子科学討論会 2008年9月24日 福岡。
- ⑱「プロトン性分子クラスターの光イオン化誘起

クラスター内プロトン移動」、山田綾子、松田欣之、蜂谷正樹、三上直彦、藤井朱鳥、第2回分子科学討論会 2008年9月24日 福岡。

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

三上 直彦 (MIKAMI NAOHIKO)

東北大学・大学院理学研究科・名誉教授

研究者番号：70004447

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

松田 欣之 (YOSHIYUKI MATSUDA)

東北大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：70400223